

# Devenir des phtalates en milieu urbain : de l'égout au rejet de la station d'épuration

■ A. BERGÉ<sup>1,2</sup>, J. GASPERI<sup>2</sup>, V. ROCHER<sup>3</sup>, A. COURSIMAULT<sup>1</sup>, R. MOILLERON<sup>2</sup>

Mots-clés : phtalates, DEHP, eaux résiduaires urbaines, décantation physico-chimique lamellaire, biofiltration  
Keywords: phthalates, DEHP, urban wastewater, physico-chemical lamella clarification, biofiltration

## Introduction

L'objectif de la directive cadre sur l'eau de 2000 [UE, 2000] ou DCE, est d'atteindre le bon état écologique et chimique à l'horizon 2015 pour les milieux naturels aquatiques. L'évaluation du bon état chimique de ces masses d'eau repose sur le suivi d'une quarantaine de substances dites prioritaires pour lesquelles des normes de qualité environnementales (NQE) ont été établies en 2008 [UE, 2008]. Parmi ces substances, les phtalates, spécialement le phtalate de diéthylhexyle (DEHP), sont reconnus pour être des perturbateurs endocriniens.

Les phtalates sont largement utilisés dans plusieurs applications industrielles, telles que les adhésifs, les peintures, gommes et encres [LASSEN *et al.*, 2009]. De plus, ils ont été massivement employés dans la composition des plastiques en PVC et autres résines pour polymères. La stabilité, la fluidité et la faible volatilité des composés les plus lourds font des phtalates des plastifiants hautement rentables. Cependant, d'autres propriétés physico-chimiques des composés plus légers permettent leur extension dans les applications domestiques telles que les produits de soin corporel, les parfums et les cosmétiques. Les phtalates ne sont pas chimiquement liés à la matrice, ce qui explique leur dissémination dans l'environnement et donc leur ubiquité [FOUNTOULAKIS *et al.*, 2006 ; STAPLES *et al.*, 1997]. Plusieurs solutions techniques ont été envisagées ces dernières années pour limiter la pollution par les phtalates.

Ainsi, le phtalate de di-n-butyle (DnBP), le phtalate de benzylbutyle (BBP) et le DEHP ont fait l'objet de réglementations limitant leur usage et leur quantité dans différentes utilisations [UE, 2007 ; UE, 2005]. Par ailleurs, certains congénères légers ont été remplacés par d'autres plus lourds, plus stables dans les matrices, limitant leur dispersion dans l'environnement [LINDEBOOM *et al.*, 2009].

Ce travail de recherche s'intègre dans la problématique « substances prioritaires et assainissement » de la troisième phase (2006-2012) du programme de recherche « Observatoire des polluants urbains » (OPUR), piloté par le Laboratoire eau, environnement et systèmes urbains (Leesu). Ce programme a pour objectif, entre autres, d'améliorer les connaissances sur la contamination des eaux résiduaires urbaines par les substances prioritaires et de faciliter la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de leur élimination dans les ouvrages de traitement. À ce titre, plusieurs résultats obtenus sur différents ouvrages d'assainissement ont déjà été publiés [ROCHER *et al.*, 2011 ; GASPERI *et al.*, 2010 ; ZGHEIB *et al.*, 2011]. Les principaux objectifs de ce travail étaient :

- d'établir un premier bilan de la contamination par les phtalates dans les principaux émissaires parisiens ;
- d'identifier les processus et voies d'élimination en station d'épuration pour ces molécules, en s'intéressant plus particulièrement à la décantation physico-chimique lamellaire et à la biofiltration ;
- et enfin d'évaluer l'efficacité des stations d'épuration en suivant la qualité des rejets dans le milieu naturel. Il a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire central de la préfecture de police (LCPP) de Paris et la Société des eaux de Versailles et de Saint-Cloud.

<sup>1</sup> Laboratoire central de la préfecture de police – 39 bis, rue de Dantzig – 75015 Paris.

<sup>2</sup> Leesu – Université Paris-Est – 61, avenue du Général-de-Gaulle – 94010 Créteil cedex.

<sup>3</sup> Siaap, direction du développement et de la prospective – 82, avenue Kléber – 92700 Colombes.

## 1. Matériels et méthodes

### 1.1. Sites d'analyses et stratégie d'échantillonnage

La station de Seine Centre (SEC), à Colombes (92), est gérée par le Syndicat interdépartemental de l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap) et traite quotidiennement environ 240 000 m<sup>3</sup> d'eaux résiduaires urbaines de Paris et sa petite couronne. L'épuration des eaux usées débute par une étape de prétraitement, consistant en une élimination des particules grossières, des huiles et autres graisses. Le traitement primaire consiste en une décantation physico-chimique lamellaire. Les matières en suspension (MES) sont éliminées au moyen d'ajout de polymères anioniques et de chlorure ferrique. Cette décantation physico-chimique permet également l'élimination de la pollution phosphorée. Ce traitement physico-chimique est suivi d'une filtration biologique effectuée sur trois étages de biofiltres. Les deux premiers étages aérés sont respectivement destinés au traitement de la pollution carbonée et au processus de nitrification ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ ). Le dernier étage non aéré est destiné à la dénitrification des eaux usées qui nécessite l'ajout d'une source de carbone exogène (méthanol). Afin de suivre l'efficacité des différentes filières de traitement (décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration), des préleveurs automatiques ont été installés en amont et en aval de ces deux unités de traitement permettant l'échantillonnage des eaux brutes prétraitées (EB), des eaux décantées (ED) et des eaux traitées avant rejet (ER). Dans notre étude, les émissaires permettant l'acheminement des eaux usées résiduaires de l'agglomération parisienne vers la station d'épuration de Seine Aval (Yvelines, 78) ont également été suivis. Au total, quatre émissaires – Sèvres Achères Rueil (SAR), Saint-Denis Argenteuil (SDA), Clichy Achères Argenteuil (CAA) et Clichy Achères Bezons (CAB) –, d'une capacité individuelle journalière de 70 000 à 800 000 m<sup>3</sup>, ont été étudiés. Il est intéressant de noter qu'une partie des eaux usées à destination de Seine Aval, ainsi que les eaux brutes de Seine Centre passent préalablement par l'usine de relevage de Clichy. Le DEHP étant toujours le phtalate le plus largement disséminé dans les plastiques, des précautions

d'usage (tuyaux avec intérieurs en téflon, flacons en verre, etc.) pour prévenir toute contamination des échantillons ont été mises en œuvre. Des échantillons moyens 24 heures, asservis au débit (pour les émissaires) et au pas de temps (pour Seine Centre, SEC), ont été collectés en collaboration avec les équipes techniques du Siaap.

### 1.2. Analyse des paramètres globaux

Sur chaque échantillon, les paramètres globaux, communément utilisés pour représenter la qualité des eaux, ont systématiquement été analysés. Ainsi, ont été mesurés les demandes chimique et biologique en oxygène sous 5 jours (DCO et DBO<sub>5</sub>), les matières en suspensions (MES) et l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ). Ces analyses ont été effectuées par le laboratoire d'analyse du Siaap. Globalement, ces analyses ont permis de montrer la représentativité de nos campagnes par comparaison avec les chroniques du Siaap pour 2011.

### 1.3. Analyse des phtalates

Après prélèvement, les échantillons sont analysés dans les 24 heures pour la phase dissoute et après lyophilisation pour la phase particulaire au sein du LCPP. Les échantillons ont été homogénéisés avant filtration à 0,7 µm. Cette opération a permis d'étudier séparément les phases dissoute et particulaire. Les phtalates en phase dissoute ont été analysés suivant la norme NF EN ISO 18856 (décembre 2005). L'analyse de la phase particulaire découle d'une méthode interne développée au LCPP. Ainsi pour la phase dissoute, après filtration, un volume de 100 mL (EB et ED) à 250 mL (ER) d'échantillon a été traité par extraction sur phase solide. L'extraction des phtalates a été effectuée sur cartouche C18 (Supelclean). La cartouche a été conditionnée par de l'acétate d'éthyle (6 mL) et du méthanol (2 × 6 mL), de qualité ultrapure. L'échantillon a ensuite été chargé sur la cartouche. Après rinçage et séchage, la cartouche C18 est éluée par 2 mL d'acétate d'éthyle, contenant l'étalon interne (DnBP D4-RING), pour récupérer les phtalates. Pour la phase particulaire, après lyophilisation, environ 50 mg de MES ont été extraits par sonication dans 20 mL d'acétate d'éthyle. Cette étape est répétée une seconde fois afin de s'assurer de l'extraction complète des composés.

Les phases dissoutes et particulaires ont été ensuite purifiées sur colonne d'alumine (1 g), préalablement conditionnée par 6 mL d'acétate d'éthyle. Lors de l'extraction de la phase particulaire, les extraits ont été concentrés sous courant d'azote à un volume final de 1 mL. Le concentrat a été repris par 1 mL d'acétate d'éthyle contenant l'étalon interne. Les phtalates ont été analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (simple quadripôle, Agilent Technologies) équipé d'une colonne DB-5MS (Agilent Technologies, 30 m). Ces molécules ont été ionisées par impact électronique et les ions séparés par un simple quadripôle. L'analyse a été effectuée par *Single Ion Monitoring* (SIM), suivie d'une quantification basée sur deux à trois masses spécifiques suivant la molécule. Les phtalates ont été quantifiés par étalonnage interne, c'est-à-dire en prenant en compte le rapport de l'aire des composés sur l'aire de l'étalon interne de quantification. Des solutions de contrôle (points bas et milieu de la gamme) ont été injectées tous les dix échantillons et une dérive inférieure à 20 % de la valeur cible a permis de valider nos résultats. Des blancs d'extraction ont été effectués et, dans le cas où les concentrations mesurées dans les blancs étaient supérieures aux limites de quantification,

leurs valeurs ont été soustraites aux concentrations des échantillons. Enfin, les techniques d'analyse et d'extraction ont fait l'objet d'essais interlaboratoires (Aglae) permettant leur validation.

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Qualité des effluents dans les émissaires de l'agglomération parisienne

Les concentrations médianes totales en phtalates dans les eaux brutes des quatre émissaires suivis ainsi que dans les eaux brutes prétraitées (EB), décantées (ED) et traitées avant rejet (ER) de Seine Centre sont reportées dans le *tableau I*.

Comme on peut le noter à partir de nos résultats, les niveaux observés sont relativement homogènes d'un émissaire à l'autre (*tableau I*) et d'une campagne à l'autre (*figure 1a*), hormis le deuxième jour de la première campagne, qui a présenté des concentrations nettement plus importantes, conséquence d'une contamination plus marquée en DEHP pour tous les émissaires : 101 µg/L (pour SDA), 117 µg/L (CAA), 134 µg/L (SAR) et 160 µg/L (CAB). Ainsi, la variabilité spatiale et temporelle des concentrations entre les différents émissaires est faible et traduit une homo-

	<b>DEP</b>	<b>DnBP</b>	<b>BBP</b>	<b>DEHP</b>
Sèvres-Achères-Rueil SAR ( <i>n</i> =6)	5,23 – 12,69 (9,54)	0,60 – 1,35 (1,10)	0,46 – 1,10 (0,60)	49,79 – 134 (63,02)
Saint-Denis-Argenteuil SDA ( <i>n</i> =6)	8,94 – 17,65 (11,56)	1,13 – 3,31 (1,54)	1,31 – 3,91 (2,96)	51,12 – 101 (56,18)
Clichy-Achères-Argenteuil CAA ( <i>n</i> =6)	5,69 – 15,23 (8,80)	1,02 – 2,72 (1,25)	1,29 – 3,33 (1,65)	48,07 – 124 (75,53)
Clichy-Achères-Bezons CAB ( <i>n</i> =6)	7,27 – 12,67 (8,34)	0,95 – 1,45 (1,29)	1,34 – 2,13 (1,68)	39,48 – 160 (64,41)
Tous émissaires ( <i>n</i> =24)	5,23 – 17,65 (9,48)	0,60 – 3,31 (1,31)	0,46 – 3,91 (1,62)	39,48 – 160 (66,05)
SEC – EB ( <i>n</i> =9)	7,00 – 36,03 (21,00)	1,86 – 6,01 (3,81)	0,97 – 2,29 (1,57)	32,42 – 71,88 (42,95)
SEC – ED ( <i>n</i> =9)	5,45 – 37,90 (21,20)	0,82 – 4,01 (1,35)	0,09 – 0,93 (0,56)	5,85 – 22,16 (12,80)
SEC – ER ( <i>n</i> =9)	0,46 – 6,77 (2,95)	0,01 – 0,93 (0,31)	0,01 – 0,21 (0,10)	0,95 – 6,43 (2,30)

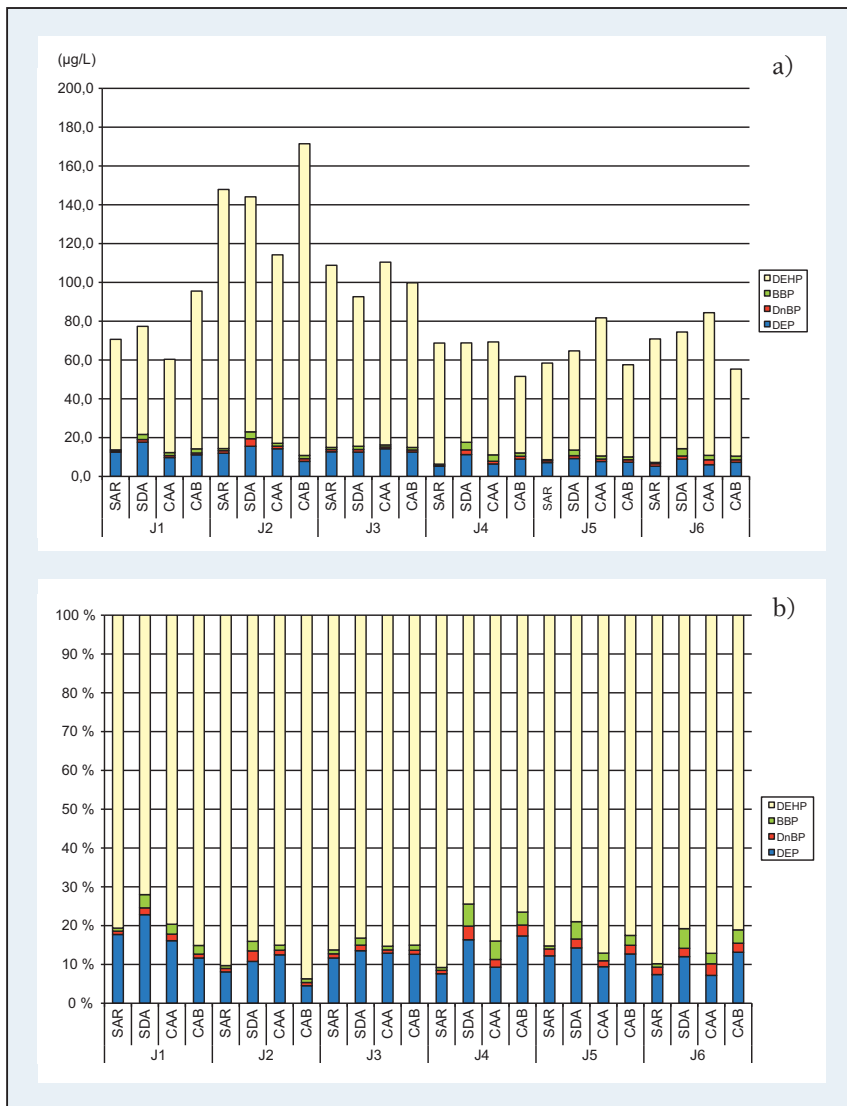
DEP : phtalate de diéthyle ; DnBP : phtalate de di-n-butyle ; BBP : phtalate de benzylbutyle ; DEHP : phtalate de diéthylhexyle ; EB : eaux brutes prétraitées ; ED : eaux décantées ; ER : eaux traitées avant rejet.

**Tableau I. Concentrations en phtalates dans les émissaires de l'agglomération parisienne et dans les eaux de la station Seine Centre SEC (minimum - maximum et médianes en µg/L)**

généité de la contamination en phtalates. Les concentrations en DEHP mesurées dans les émissaires de Seine Aval témoignent de la forte dissémination de ce dernier dans les environnements urbains (*tableau I*) ; sa concentration médiane varie entre 56,18 et 75,53 µg/L. Le phtalate de diéthyle (DEP) a été observé à des concentrations médianes sept fois plus faibles, comprises entre 8,34 et 11,56 µg/L. Les niveaux des DnBP et BBP sont du même ordre de grandeur et voisins de 1,50 µg/L. On note une distribution relativement homogène d'un émissaire à l'autre et d'une campagne à l'autre (*figure 1b*). Le composé majoritaire est le DEHP (83,8 %), suivi du

DEP (12,2 %) et des DnBP et BBP (≈ 2 %). Par ailleurs, les concentrations mesurées durant les deux campagnes d'échantillonnage de mai et novembre 2011 ont présenté des niveaux de contamination similaires, confirmant l'imprégnation uniforme de ces composés au cours de l'année. Globalement, le DEP est majoritairement présent dans la phase dissoute (89,8 %). Le BBP et le DEHP, quant à eux, sont principalement présents dans la phase particulaire (75,3 % et 90,7 %, respectivement). Le DnBP est légèrement plus dissous que particulaire (57,8 % contre 42,2 %). Cependant, l'incertitude concernant sa répartition est plus importante que pour les autres phtalates (20,0 % d'écart type contre 4,1 à 11,2 % pour les autres composés).

Des mesures dans différents rejets industriels et domestiques, à travers le monde, confirment les niveaux de concentrations relevés dans les émissaires de l'agglomération parisienne. En effet, des concentrations de l'ordre de quelques µg/L en DnBP et BBP ont été rapportées par JACKSON et SUTTON [2008] aux États-Unis (jusqu'à 3,60 µg/L de DnBP et 2,70 µg/L de BBP). Par ailleurs, des concentrations de plusieurs dizaines de µg/L en DEHP ont été mesurées dans des effluents hollandais (de 13,00 à 100 µg/L) [VETHAAK *et al.*, 2005] et espagnols (de 8,00 à 287 µg/L) [SANCHEZ-AVILA *et al.*, 2009]. Enfin, les concentrations en DEHP mesurées dans les émissaires de Seine Aval sont légèrement supérieures à celles rapportées par [ZGHEIB *et al.*, 2011] pour le réseau unitaire parisien (de 13,00 à 18,00 µg/L) et pour le réseau séparatif d'une zone pavillonnaire de Sucy-en-Brie (de 24,00 à 37,00 µg/L). Gasperi et coll. rapportent, quant à eux, des concentrations en DEHP de 16,00 à 57,00 µg/L par temps sec (de 5,00 à 188 µg/L par temps de pluie) dans le réseau unitaire parisien [GASPERI *et al.*, 2008].

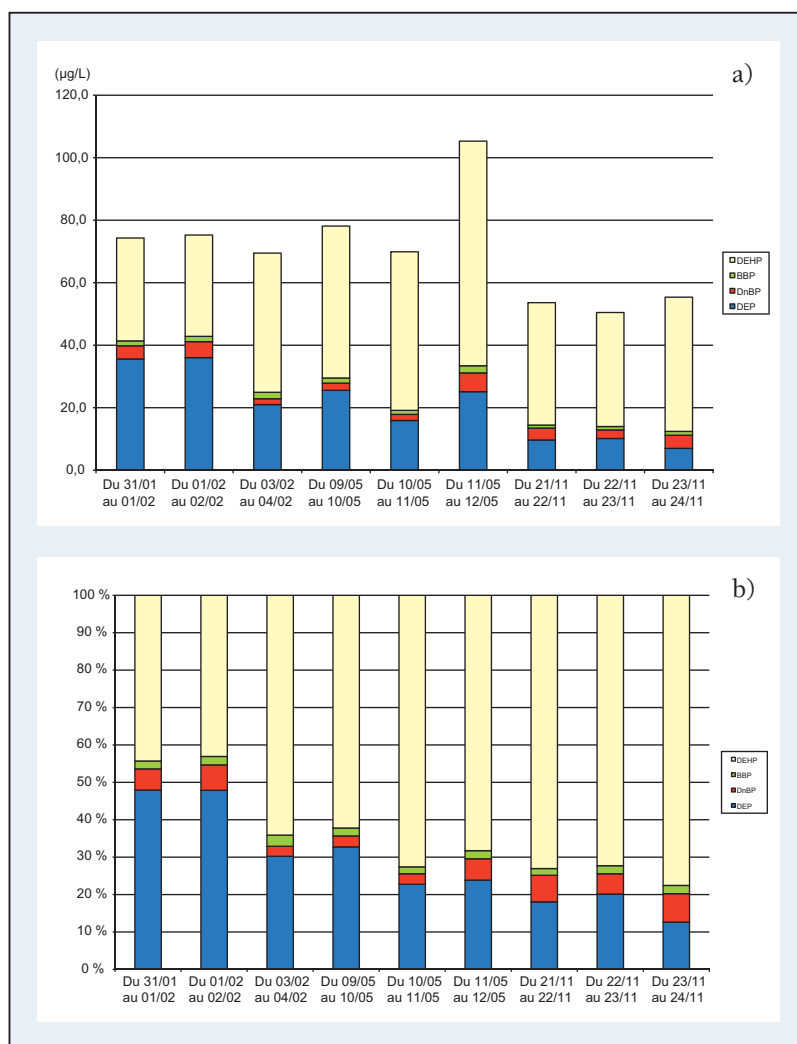


DEHP : phtalate de diéthylhexyle ; BBP : phtalate de benzylbutyle ; DnBP : phtalate de di-n-butyle ; DEP : phtalate de diéthyle.

Figure 1. Concentrations (a) et distributions (b) en phtalates dans les émissaires de l'agglomération parisienne

## 2.2. Qualité des effluents entrant dans Seine Centre

L'étude du comportement des phtalates au sein de Seine Centre (*tableau 1*) montre que pour les eaux brutes prétraitées (EB), le DEHP présente la concentration médiane la plus forte avec 42,95 µg/L, devant le DEP (21,00 µg/L), le DnBP (3,81 µg/L) et le BBP (1,57 µg/L). Par comparaison avec les niveaux observés dans les émissaires, on constate que les niveaux pour les EB sont significativement plus faibles pour le DEHP (66,05 µg/L en médiane), alors que pour le DEP (9,48 µg/L) et le DnBP (1,31 µg/L), au contraire, ils sont significativement plus forts d'un facteur 2 et 3, respectivement, et, enfin, identiques pour le BBP (1,62 µg/L). Ces différences pourraient s'expliquer par le maillage du réseau parisien, et la gestion dynamique des flux, qui rendent difficile toute interprétation sur la provenance des eaux usées en entrée de station d'épuration. Cela pourrait aussi être une conséquence du prétraitement que subissent les eaux brutes résiduares provenant des émissaires puisque l'échantillonnage des EB a été réalisé en aval du prétraitement. Cependant, les concentrations relevées pour les EB sont du même ordre de grandeur que celle rapportées par BARNABÉ et coll. [2008] au Canada (de 41,00 à 70,0 µg/L de DEHP), par SANCHEZ-AVILA et coll. [2009] en Espagne (50,70 ± 19,00 µg/L de DEP et 47,90 ± 25,00 µg/L de DEHP) et en France par DARGNAT et coll. [2009] sur la station Marne Aval (22,46 ± 13,22 µg/L de DEHP, 7,71 ± 5,21 µg/L de DEP et 1,12 ± 0,54 µg/L de BBP) et par CHOUBERT et coll. [2011] dans 21 stations d'épuration d'eaux usées domestiques (52,80 ± 54,90 µg/L de DEHP), mais sont légèrement supérieures à celle rapportées par CLARA et coll. [2010] dans des effluents bruts autrichiens (de 1,20 à 2,70 µg/L de DEP, de 0,15 à 0,47 µg/L de DnBP et de 4,10 à 13,00 µg/L de DEHP) et par JACKSON et SUTTON [2008] aux États-Unis (de 9,20 à 33,00 µg/L de DEHP et jusqu'à 10 µg/L de DEP). Contrairement aux émissaires où la variabilité dans



DEHP : phtalate de diéthylhexyle ; BBP : phtalate de benzylbutyle ; DnBP : phtalate de di-n-butyle ; DEP : phtalate de diéthyle.

**Figure 2. Concentrations (a) et distributions (b) en phtalates dans les eaux brutes prétraitées de Seine Centre (campagnes 2011)**

les eaux usées était faible, il existe une variabilité saisonnière plus importante sur Seine Centre, essentiellement pour le DEP. En effet, un facteur quatre a été observé pour le DEP dans les EB entre la première (janvier/février) et la troisième (novembre) campagne d'échantillonnage (*figure 2a*). Toutefois, quelle que soit la période d'échantillonnage (janvier/février, mai et novembre 2011), le DEHP (64,2 %) et le DEP (28,5 %) restent les phtalates majoritaires ; le DnBP et le BBP représentent 5,2 et 2,2 %, respectivement, du total des phtalates (*figure 2*).

Cette tendance est cohérente avec l'utilisation importante du DEHP dans les applications domestiques et industrielles. De plus, les restrictions d'usage des autres composés, qui ne concerne pas le DEP, parti-



cipent à la forte imprégnation du DEP et du DEHP dans les eaux usées. En outre, les quelques données disponibles sur les productions et consommations de ces composés à l'échelle mondiale confirment également la tendance observée dans les effluents de Seine Centre. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, trois profils s'opposent dans la répartition entre phase dissoute et phase particulaire au sein des phtalates. En effet, les composés les plus légers, tels que le DEP (coefficient de partage octanol/eau :  $\log K_{ow}$  de 2,4) sont majoritairement présents dans la fraction dissoute (90,3 %). Le DnBP ( $\log K_{ow}$  égal à 4,6) est également réparti entre les phases dissoute et particulaire (47,2 et 52,8 % respectivement). Enfin, les composés plus lourds comme le BBP et le DEHP ( $\log K_{ow}$  allant de 4,8 à 7,5, respectivement) sont préférentiellement associés à la phase particulaire (à hauteur de 70,0 % pour le BBP et 93,0 % pour le DEHP), comme la majorité des polluants hydrophobes ayant un  $\log K_{ow} > 5$ .

### 2.3. Efficacité du décanteur lamellaire sur l'élimination des phtalates

La figure 3 synthétise les résultats des abattements des phtalates lors des différentes étapes de traitement (décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration) appliquées dans la station de Seine Centre et pour la station dans sa globalité. Les abattements ont été calculés, pour chaque ouvrage, en rapportant la différence entre amont et aval de l'ouvrage à la concentration amont. Ainsi, pour la décantation lamellaire physico-chimique, l'abattement est calculé comme suit :  $100 \times ([EB]-[ED])/[EB]$ . Pour mieux comprendre le comportement des phtalates lors de chaque étape, la discussion sur l'abattement porte, à la fois, sur les concentrations totales et sur les concentrations dissoute et particulaire, considérées séparément. Lors de la décantation physico-chimique lamellaire, sur la base des concentrations totales, trois comportements ont été observés pour les abattements médians sur les neuf jours. Le DEP est faiblement éliminé – de l'ordre de 13,8 % –, le DnBP moyennement, autour de 39,9 %, alors que le BBP et le DEHP sont plus fortement éliminés à hauteur de 61,5 et 68,8 %, respectivement. Ces abattements sont directement liés à la proportion particulaire du composé.

En effet, il est intéressant de noter une augmentation de l'élimination du DnBP entre la première et la troisième campagne, qui est corrélée avec l'augmentation de la fraction particulaire de ce composé.

De plus, l'étude spécifique des phases dissoutes et particulaires souligne l'élimination mineure des phtalates dissous et majoritaire des phtalates particulaires. L'abattement particulaire du DnBP, du BBP et du DEHP est supérieur à 61,7 %, 77,8 % et 70,9 %, respectivement, et représente 47,1 % pour le DEP. Comparativement, l'élimination de la fraction dissoute, lors de la décantation physico-chimique lamellaire, oscille entre 13,6 et 14,1 %, pour le DEP et le DnBP, et entre 16,5 et 17,8 % pour le BBP et le DEHP. Elle pourrait être essentiellement liée à l'élimination des colloïdes comme cela a été observé pour certains alkylphénols [GILBERT *et al.*, 2011] et PBDE [SONG *et al.*, 2006].

L'étude de la répartition dissous-particulaire indique une augmentation de la fraction dissoute pour le DEHP, le BBP et le DnBP entre EB et ED (de 6,6 à 15,7 %, de 50,7 à 70,4 % et de 33,5 à 50,4 %, respectivement), tandis que la proportion de DEP dissous reste similaire (proche de 90 %). De plus, en sortie de décanteur, les concentrations totales (dissous + particulaire) restent supérieures à 20,00 µg/L pour le DEP et 10,00 µg/L pour le DEHP. Finalement, les phtalates majoritairement particulaires (DnBP, BBP et DEHP), dans les eaux brutes prétraitées, sont préférentiellement éliminés lors de la décantation physico-chimique lamellaire.

### 2.4. Efficacité de la biofiltration sur l'élimination des phtalates

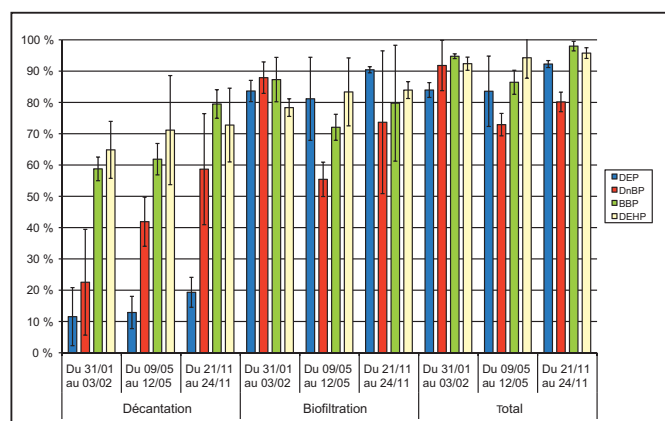
Tout comme pour la décantation physico-chimique lamellaire, les abattements sont calculés selon l'équation suivante :  $100 \times ([ED]-[ER])/[ED]$ . Les résultats d'abattement des phtalates lors de la biofiltration (figure 3) montrent que l'élimination est au-delà de 67,6 % pour tous les composés : DEP (87,3 %) > DEHP (81,9 %)  $\approx$  BBP (81,0 %) > DnBP (67,6 %). Cette élimination peut s'expliquer soit par :

- une forte biodégradation du composé ;
- une volatilisation de ce dernier ;
- ou encore par une adsorption sur la biomasse des biofiltres. Pour la seule fraction particulaire des phta-

lates, l'élimination est voisine de 90 % : DEP (92,5 %)  $\approx$  DEHP (92,2 %)  $\approx$  DnBP (91,3 %) > BBP (81,0 %). Les abattements pour la fraction dissoute présentent des résultats plus contrastés, compris entre 25,0 % (BBP) et 86,9 % (DEP), avec des valeurs intermédiaires pour le DnBP et le DEHP : 41,7 et 49,6 %, respectivement. Cela peut s'expliquer par une forte présence des composés lourds sur les particules fines présentes dans les eaux décantées qui seront éliminées lors du traitement biologique. Dans les eaux de rejet, les fractions particulières du DnBP, du BBP et du DEHP diminuent significativement (de 29,6 à 6,5 %, de 49,6 à 34,0 % et de 84,3 à 51,4 %, respectivement). Globalement, les concentrations totales (dissous + particulaire) en sortie de la filière de traitement biologique sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les effluents de rejets de Marne Aval ( $0,78 \pm 0,22 \mu\text{g/L}$  de DEP et  $5,02 \pm 1,53 \mu\text{g/L}$  de DEHP) par DARGNAT et coll. [2009]. Cependant, les distributions entre les composés diffèrent entre les deux sites. À Marne Aval, le composé majoritaire dans les eaux traitées avant rejet était le DEHP ( $5,02 \mu\text{g/L}$ ) devant le DEP ( $0,78 \mu\text{g/L}$ ) tandis qu'à Seine Centre, la concentration en DEP ( $2,95 \mu\text{g/L}$ ) est légèrement supérieure à celle du DEHP ( $2,30 \mu\text{g/L}$ ). Cette différence peut être due à la filière de traitement employé, sachant qu'à l'époque des campagnes d'échantillonnage réalisées par DARGNAT et coll. [2009], la filière biologique de Marne Aval comprenait des boues activées, remplacée depuis par une biofiltration.

## Conclusions

Cette étude fournit les premières informations sur la contamination en phtalates des principaux émissaires de l'agglomération parisienne et sur l'efficacité de la station d'épuration Seine Centre intégrant décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration. L'étude des émissaires parisiens a permis de souligner l'homogénéité spatiale et temporelle des niveaux en phtalates. Le suivi de Seine Centre a mis en évidence trois profils d'élimination différents des phtalates. Le premier concerne l'élimination des composés lourds tels que le BBP et le DEHP lors de la décantation physico-chimique lamellaire. Le second est relatif aux composés légers tels que le DEP, qui subiront une



DEHP : phtalate de diéthylhexyle ; BBP : phtalate de benzylbutyle ; DnBP : phtalate de di-n-butyle ; DEP : DEP : phtalate de diéthyle.

**Figure 3. Abattements médians des phtalates dans Seine Centre au cours des trois campagnes d'échantillonnage (campagnes 2011)**

dégradation plus importante lors de la biofiltration. Le dernier concerne le DnBP qui, suivant sa répartition entre phases dissoute et particulaire dans les eaux brutes prétraitées, est passé d'une élimination marquée de la fraction dissoute à une élimination de la fraction particulaire. Ce changement de profil s'est avéré en adéquation avec le changement de répartition observé pour ce composé lors des différentes campagnes d'échantillonnage. En effet, ce phtalate est passé de composé essentiellement dissout à majoritairement particulaire. Bien que les deux processus de traitement éliminent une part significative de la pollution totale (*figure 3*) en phtalates (abattement médian > à 83 % pour l'ensemble des composés), les concentrations dans les eaux de rejets sont respectivement de  $2,95$  et  $2,30 \mu\text{g/L}$  pour le DEP et le DEHP. Ce dernier dépassant même la NQE en vigueur ( $1,30 \mu\text{g/L}$ ). Les abattements et concentrations du DEHP mesurées pendant les différentes campagnes sont en adéquation avec les valeurs rapportées par GASPERI et coll. [2010] sur le même site de Seine Centre (de 50 à 80 % lors de la décantation physico-chimique lamellaire et entre 20 et 50 % lors de la biofiltration) et, plus généralement, par MARTIN-RUEL et coll. [2010] et DARGNAT et coll. [2009] dans plusieurs stations d'épuration françaises (de 78,1 % pour le DEHP à 93,4 % pour le DEP). Par ailleurs, les eaux de rejet de Seine Centre ne représentent qu'une infime partie du débit total de la Seine. En conséquence, les concentrations mesurées en sortie de

station subiront un effet de dilution important dans le milieu naturel. Enfin, si les rendements d'élimination des phtalates dans la filière eau sont importants, il serait intéressant d'approfondir les études concernant le transfert de ces polluants dans les boues et autres déchets solides produits par les filières de traitement ainsi que dans le compartiment atmosphérique.

## Bibliographie

BARNABÉ S., BEAUCHESNE I., COOPER D.G., NICELL J.A. (2008) : « Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant ». *Water Research* ; 42 : 153-162.

CHOUBERT J. M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., *et al.* (2011) : « Évaluer les rendements des stations d'épuration : apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 1/2 : 44-62.

CLARA M., WINDHOFER G., HARTL W., BRAUN K., SIMON M., GANS O., *et al.* (2010) : « Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment ». *Chemosphere* ; 78 : 1078-1084.

DARGNAT C., TEIL M.J., CHEVREUIL M., BLANCHARD M. (2009) : « Phthalate removal throughout wastewater treatment plant. Case study of Marne Aval station (France) ». *Science of the Total Environment* ; 407 : 1235-1244.

FOUNTOULAKIS M.S., STAMATELATOU K., BASTONE D.J., LYBERATOS G. (2006) : « Simulation of DEHP biodegradation and sorption during the anaerobic digestion of secondary sludge ». *Water Science & Technology* ; 54 : 119-128.

GASPERI J., GARNAUD S.P., ROCHER V., MOILLERON R.G. (2008) : « Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow ». *Science of the Total Environment* ; 407 : 263-272.

GASPERI J., ROCHER V., GILBERT S., AZIMI S., CHEBBO G. (2010) : « Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration ». *Water Research* ; 44 : 3065-3076.

GILBERT S., GASPERI J., ROCHER V., LORGEUX C., CHEBBO G. (2011) : « Traitement des eaux usées de temps de pluie à la station Seine Centre. Étude des paramètres globaux, des alkylphénols et des polybromodiphényléthers ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 4 : 63-72.

JACKSON J., SUTTON R. (2008) : « Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA ». *Science of the Total Environment* ; 405 : 153-160.

LASSEN C., MAAG J., HUBSCHMANN J.B., HANSEN E., SEARL A., DOUST E., CORDEN C. (2009) : « Data on manufacture, import, export, uses and releases of Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) as well as information on potential alternatives to its use ». COWI, IOM & Entec report to ECHA.

LINDEBOOM R., BRIGNON J.M., FEENSTRA L., TONGEREN W.V., NOPPEN K.V., OESTERHOLT F.I.H.M., *et al.* (2009) : « An inventory and assessment of options for reducing emissions: DEHP ». Socopse. Téléchargeable : <http://socopse.se/download/18.3cd20f1b1243376c1168000574/SR+DEHP.pdf>

## Remerciements

Les auteurs remercient les équipes techniques du Siaap, et en particulier Mlle Briand et Mme Guérin, pour leur participation active à la mise en œuvre des campagnes d'échantillonnage et d'analyse des paramètres globaux sur Seine Centre ainsi que pour les émissaires de Seine Aval.

MARTIN-RUEL S., ESPERANZA M., CHOUBERT J.M., VALOR I., BUDZINSKI H., COQUERY M. : « On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants ». *Water Science & Technology* ; 62.12 : 2970-2978.

ROCHER V., GASPERI J., AZIMI S., GILBERT S., PAFFONI C. (2011) : « Comportement des substances prioritaires sur les ouvrages de traitement des eaux usées : cas de la décantation et de la biofiltration ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 3 : 20-33.

SANCHEZ-AVILA J., BONET J., VELASCO G., LACORTE S. (2009) : « Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant ». *Science of the Total Environment* ; 407 : 4157-4167.

SONG M., CHU S. G., LETCHER R.J., SETH R. (2006) : « Fate partitioning, and mass loading of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) during the treatment processing of municipal sewage ». *Environmental Science and Technology* ; 40 : 6241-6246.

STAPLES C.A., PETERSON D.R., PARKERTON T.F., ADAMS W.J. (1997) : « The environmental fate of phthalate esters; a literature review ». *Chemosphere* ; 35 : 667-749.

UE (2000) : *Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.*

UE (2005) : *Directive 2005/84/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 septembre 2005 établissant des limites d'utilisations de certaines substances dangereuses dans les jouets et articles de puériculture.*

UE (2007) : *Directive 2007/19/CE du Parlement européen et du Conseil du 2 avril 2007 établissant des limites de migration des constituants visant à entrer en contact avec les denrées alimentaires.*

UE (2008) : *Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau.*

VETHAAK A.D., LAHR J., SCHRAP S.M., BELFROID A.C., RIJS G.B.J., GERRITSEN A., *et al.* (2005) : « An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands ». *Chemosphere* ; 59 : 511-524.

ZGHEIB S., MOILLERON R., CHEBBO G. (2011) : « Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 4 : 50-62.



## Résumé

**A. BERGÉ, J. GASPERI, V. ROCHER, A. COURSIMAULT, R. MOILLERON**

### **Devenir des phtalates en milieu urbain : de l'égout au rejet de la station d'épuration**

Ce travail restitue les résultats obtenus dans le cadre de la troisième phase du programme OPUR sur la qualité, à la fois, des eaux usées transitant dans les grands émissaires de la région parisienne, des effluents en entrée et des eaux en sortie de la station d'épuration de Seine Centre (Colombes). Sa finalité est :

- d'établir un état des lieux de la contamination par les phtalates dans un bassin versant urbain fortement anthropisé ;
- et de déterminer l'efficacité de différents procédés d'épuration (décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration) vis-à-vis de ces composés. Les concentrations, pour ces derniers, fluctuent dans les émissaires entre 0,60 et 3,91 µg/L pour le phtalate de di-n-butyle (DnBP) et le phtalate de benzylbutyle (BBP), et entre 5,23 et 161 µg/L pour le phtalate de diéthyle (DEP) et le

phtalate de diéthylhexyle (DEHP). Les concentrations pour ces mêmes composés fluctuent entre 0,97 et 6,01 µg/L, et entre 7,00 et 71,88 µg/L dans les eaux brutes en entrée de Seine Centre. Pour le DEHP, la concentration dans les eaux épurées (2,30 µg/L) dépasse la norme de qualité environnementale (NQE) en vigueur (1,30 µg/L) définie pour le milieu récepteur. Toutefois, la dilution de ces eaux dans le milieu récepteur atténuera l'impact de ce composé sur la faune et la flore locales. Enfin, une part significative de la pollution (> 83 % pour tous les composés) est éliminée lors de la décantation physico-chimique lamellaire et de la biofiltration, avec une décantation lamellaire qui favorisera l'élimination des composés lourds (DEHP, DnBP et BBP) et une biofiltration qui éliminera principalement des composés légers comme le DEP.

## Abstract

**A. BERGÉ, J. GASPERI, V. ROCHER, A. COURSIMAULT, R. MOILLERON**

### **Occurrence and fate of phthalate in urban area: case of Parisian sewer network and wastewater treatment plant**

This work reports the results obtained in the third phase of the OPUR program on the quality of wastewater passing through the Parisian sewer network, and in influent and effluent of the wastewater treatment plant of Seine Centre. Its purpose is to establish an inventory of the contamination by phthalates in an urban area. Furthermore, this study aims to determine the efficiency of various treatment processes (physico-chemical lamella clarification and biofiltration) in the phthalates removal. Concentrations in sewer network fluctuate between 0.60 and 3.91 µg/L for DnBP and BBP, and between 5.23 and 161 µg/L for DEP and DEHP. Additionally, concentrations vary between 0.97 and

6.01 µg/L for DnBP and BBP, and between 7.00 and 71.88 µg/L for DEP and DEHP in the raw influent. For DEHP, the concentration in the treated water (2.30 µg/L) exceeds the current EQS (1.30 µg/L) defined for the receiving environment. However, a dilution effect of these waters in the receiving environment will reduce the impact of this compound for the local flora and fauna. Finally, significant proportion pollution (> 83% for all compounds) is eliminated in the physico-chemical lamella clarification and the biofiltration with a lamella clarification that will promote the elimination of heavy compounds (DEHP, DBP and BBP) and a biofiltration eliminating mainly light compounds such as DEP.