

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT
UNIVERSITE PARIS-EST

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité : Sciences de l'Univers et Environnement

Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains
Plateforme de Recherche et d'Analyse en Sciences de l'Environnement

Darine GEARA-MATTA

Thèse dirigée par Régis Moilleron et Antoine El Samrani

Soutenue le 17 décembre 2012 à Champs-sur-Marne

Jury :

Ph. GARRIGUES	Directeur de Recherche – Bordeaux I	Rapporteur
JL BERTRAND KRAJEWSKI	Professeur – INSA Lyon	Rapporteur
G CHEBBO	Directeur de Recherche – Ecole des Ponts	Examineur
V. ROCHER	Docteur – SIAAP	Examineur
R. MOILLERON	Professeur – Université Paris-Est Créteil	Directeur de thèse
A. EL SAMRANI	Professeur – Université Libanaise	Co-directeur de thèse

Résumé

Le triclosan (TCS), le triclocarban (TCC) et les parabènes (esters de l'acide para-hydroxybenzoïque) sont employés en tant qu'antiseptiques et agents conservateurs dans les produits de soins corporels. Leur usage génère des inquiétudes sur leur devenir et leur effet potentiel sur la faune et la flore (Bazin et al., 2010). En effet, ils sont introduits dans le milieu récepteur principalement via les effluents des stations d'épuration et les rejets urbains de temps de pluie (McAvoy et al., 2002; Agüera et al., 2003). Les principaux objectifs de ces travaux étaient de mettre en place une base de données sur les niveaux d'imprégnation dans les eaux résiduaires urbaines de deux agglomérations, Paris et Beyrouth par temps sec, et d'évaluer l'efficacité des traitements présents dans différentes stations d'épuration : deux à Paris une à Beyrouth.

Le suivi de la contamination des émissaires pour les agglomérations de Paris et Beyrouth a permis plusieurs avancées sur les connaissances relatives à la fois à l'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban mais aussi à la contamination des eaux résiduaires urbaines dans les deux pays par ces molécules. Ainsi sur les aspects analytiques, une très grande stabilité des parabènes, triclosan et triclocarban, une fois fixés sur cartouche Oasis® HLB, après extraction sur des échantillons d'eaux usées préalablement acidifiés, a été mise en évidence. Un test de conservation, mené sur une période de 4 mois, a montré la possibilité de conduire des analyses des parabènes, triclosan et triclocarban dans des pays ne possédant pas la chaîne analytique complète (absence d'un appareil de type UPLC/MSMS, par exemple), ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour des pays émergents.

Pour les niveaux de contamination rencontrés, nos résultats montrent que les méthylparabène, éthylparabène et propylparabène présentent les concentrations les plus élevées alors que le benzylparabène n'a jamais été observé dans aucun échantillon. Les parabènes sont présents en phase dissoute à plus de 99 %. Les log(Kd) estimés pour ces composés sont compris entre 0,8 et 2 (en valeur médiane) pour la France et 1,3 et 2,3 pour le Liban. Les MES ne sont donc pas le principal vecteur de ces composés dans les émissaires. Le triclosan est lui majoritairement présent en phase particulaire, il offre des log(Kd) plus élevés que ceux des parabènes, voisins de 4 pour les deux pays. Le triclocarban est plus singulier. Dans les émissaires de l'agglomération parisienne, son log(Kd) est plus faible que celui du triclosan (3,4 contre 4) alors que c'est une situation inverse qui est obtenue Beyrouth : 4,6 pour le triclocarban et 4,1 pour le triclosan, conséquence directe de la plus forte contribution de la phase particulaire à la charge totale en triclocarban au Liban.

Sur la base des concentrations mesurées, pour la première fois en France, des flux annuels par équivalent habitant ont pu être déterminés pour l'ensemble des composés ; ils sont de 1158 mg/EH/an pour MeP, 276 mg/EH/an pour EtP, 253 mg/EH/an pour PrP, 12 mg/EH/an pour IsoBuP, de 66 mg/EH/an pour BuP, 268 mg/EH/an pour TCS et 9 mg/EH/an pour TCC. Ces estimations n'ont pu être réalisées pour le Liban car les mesures de débits n'étaient pas possibles sur les sites suivis.

Bien que les phénomènes mis en jeu diffèrent suivant les composés, il a été montré que les deux stations d'épuration de Seine Centre et Seine Amont éliminent à plus de 97 % les parabènes, le triclosan et le triclocarban.

Mots-clés : Biofiltration, boues activées, émissaires, France, Liban, parabènes, STEP, triclosan, triclocarban.

Abstract

Triclosan (TCS), triclocarban (TCC) and parabens (esters of para-hydroxybenzoic acid) are used as antiseptics and preservatives in pharmaceuticals personal care products. Their use generates concerns on their fate and their potential effect on the fauna and flora (Bazin et al., 2010). Indeed, they are introduced in the receiving waters primarily via effluents from wastewater treatment plants and combine sewer overflows (McAvoy et al., 2002; Agüera et al., 2003). The main objectives of this work were to set up a database on levels of impregnation in the urban wastewater from two cities, Paris and Beirut by dry weather, and to assess the effectiveness of treatments in different wastewater treatment plants: two in Paris one in Beirut.

Monitoring of the contamination of the main tributaries of Paris and Beirut has allowed more advanced knowledge of both the analysis of parabens, triclosan and triclocarban but also to urban waste water contamination in both countries by these molecules. Thus on analytical aspects, a very high stability of parabens, triclosan and triclocarban, once fixed on cartridge OASIS HLB, after extraction on previously acidified samples of wastewater, has been highlighted. A test of conservation, carried out over a period of 4 months, showed the possibility of conducting analyses of parabens, triclosan and triclocarban in countries without any analytical devices (UPLC/MSMS, for example), which opens up interesting prospects for emerging countries.

With respect to levels of contamination, our results showed that methylparaben, propylparaben and ethylparaben have the highest concentrations while benzylparaben has never been observed in any sample. Parabens were present in the dissolved phase at more than 99 %. The log(Kd) estimated for these compounds were between 0.8 and 2 (median values) for France and 1.3 and 2.3 for Lebanon. TSS were not the main conveyor of these compounds in the tributaries. Triclosan was predominantly present in the particulate phase, it presented log(Kd) higher than parabens, of about 4 for the two countries. Triclocarban was more singular. For the emissaries in the Paris region, its log(Kd) was lower than that of triclosan (3.4 against 4) whereas a reverse situation was observed in Beirut: 4.6 for triclocarban and 4.1 for triclosan. This was a direct consequence of the higher contribution of the particulate phase to the total load of triclocarban in Lebanon.

Based on measured concentrations for the first time in France, the yearly flows per inhabitant equivalent have been determined for all the compounds, they were of 1158 mg for MeP, 276 mg for EtP, 253 mg for PrP, 12 mg for IsoBuP, 66 mg for BuP, 268 mg for TCS and 9 mg for TCC. These estimates have not been made possible for Lebanon because flow measurements were not available on the monitored sites.

Although the phenomena involved differ depending on the compounds, it has been shown that the two wastewater treatment plants of Seine Centre and Seine Aval removed at more than 97 % parabens, triclosan and triclocarban.

Key-words: Biofiltration, activated sludge, tributaries, France, Liban, parabens, WWTP, triclosan, triclocarban.