

Cosmet'eau

Livrable 4.2 : Estimation des sources, des flux et des impacts des conservateurs de produits cosmétiques dans le milieu récepteur

Juillet 2019

Auteurs : Bressy A., Bonnaud B., Caupos E., Garrigue-Antar L., Marconi A., Mailler R., Mazerolles R., Morin C., Neveu P., Paijens C., Paulic L., Zedek S., Moilleron R.

Citation du rapport : Bressy A., Bonnaud B., Caupos E., Garrigue-Antar L., Marconi A., Mailler R., Mazerolles R., Morin C., Neveu P., Paijens C., Paulic L., Zedek S., Moilleron R. (2019). Estimation des sources, des flux et des impacts des conservateurs de produits cosmétiques dans le milieu récepteur. Livrable 4.2 du projet Cosmet'eau, 82 p.

Table des matières

Table des matières	3
Liste des tableaux.....	5
Liste des figures.....	6
Introduction au livrable 4.2.....	9
1 Source et occurrence des conservateurs de cosmétiques dans les eaux urbaines	11
1.1 Rappel de la méthodologie	11
1.1.1 Cosmétiques dans les eaux domestiques : étude des eaux grises.....	11
1.1.2 Plan d'échantillonnage des eaux urbaines.....	11
1.1.3 Protocoles d'analyse	17
1.2 Origines de la contamination des eaux domestiques : les eaux grises.....	19
1.2.1 Contamination de différentes eaux grises	19
1.2.2 Origine de la contamination : décomposition des eaux de lave-linge et douche	25
1.2.3 Conclusion sur les eaux grises	29
1.3 Qualité des eaux usées à différents niveaux du réseau d'assainissement	30
1.3.1 Eaux grises reconstituées	30
1.3.2 Contamination des eaux usées à l'échelle de la ville	31
1.3.3 Eaux usées à l'échelle de quartiers parisiens.....	34
1.3.4 Eaux usées à l'échelle de l'agglomération parisienne : les émissaires du SIAAP	36
1.4 Traitement en STEU.....	40
1.4.1 Concentrations en entrée et sortie de STEU.....	40
1.4.2 Abattement par les filières de traitement	41
1.4.3 Étude fine du comportement des parabènes au sein des filières STEU	42
1.5 Qualité du milieu récepteur	43
1.5.1 Qualité de la Seine en amont et aval de l'agglomération Parisienne	43
1.5.2 Déversoirs d'orage	44
2 Impact des conservateurs de cosmétiques sur la qualité des eaux urbaines : des molécules à l'impact global sur le milieu	48
2.1 Approche substances sur un organisme modèle : la larve de poisson-zèbre.....	48
2.1.1 Méthodes	48
2.1.2 Résultats.....	51
2.1.3 Conclusions.....	55
2.2 Approche bioessais sur échantillons synthétiques : étude des formulations de cosmétiques	55

2.2.1	Rappel de la méthode	55
2.2.2	Panel <i>Toxicité Générale</i>	58
2.2.3	Panel <i>Perturbation endocrinienne</i>	60
2.2.4	Panel <i>Génotoxicité</i>	60
2.2.5	Conclusion	61
2.3	Approche bioessais sur échantillons réels	61
2.3.1	Rappel de la méthode	61
2.3.2	Échantillonnages	63
2.3.3	Résultats	63
2.3.4	Conclusion	71
3	Quel impact des changements de pratiques de consommation des cosmétiques sur la qualité des eaux urbaines ?.....	72
3.1	Les substituants dans les eaux urbaines : étude préliminaire	72
3.2	Impact des changements de formulation sur les flux véhiculés par les eaux usées.....	72
	Conclusion : réflexion sur les leviers d'action pour réduire les flux de parabènes et triclosan	75
	Bibliographie	76
	Annexes	79

Liste des tableaux

Tableau 1 : Volume déversé par les DO de Clichy et de La Briche (SIAAP 2014).....	15
Tableau 2 : Avancement des campagnes d'échantillonnage	17
Tableau 3 : Limite de quantification pour les molécules suivies dans les phases dissoute (ng/L) et particulaire (mg/kg)	18
Tableau 4 : Quantités injectées en parabènes, triclosan et triclocarban dans les différents blancs (ng)	19
Tableau 5 : Fréquences d'observation (%) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P) par type d'eau grise.....	20
Tableau 6 : Concentrations médianes totales (D+P) et (d10-d90) en parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux grises.....	22
Tableau 7 : Concentrations en parabènes et triclosan dans les eaux grises mixtes issues des douches et lavabos.....	23
Tableau 8 : Comparaison des flux calculés sur la base des concentrations médiane (en gras) et moyenne dans les différentes eaux grises	25
Tableau 9 : Contribution moyenne de chaque source potentielle de contamination dans les eaux de douche	28
Tableau 10 : Contribution moyenne de chaque source potentielle de contamination dans les eaux de lave-linge.....	28
Tableau 11 : Fréquences d'observation moyennes (en %) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P*) sur l'ensemble des bassins versant étudiés.....	35
Tableau 12 : Fréquence d'observation des composés dans les deux phases dissoute (D) et particulaire (P*) exprimée en pourcentage sur les huit émissaires parisiens (n : nombre d'échantillons).....	37
Tableau 13 : Concentration médiane (en ng/L), d10 et d90 des différents polluants quantifiés dans chaque émissaire de l'agglomération parisienne pour cette étude et d'après (Geara-Matta 2012).....	37
Tableau 14 : Concentrations médianes totales (D+P) et (d10-d90) en parabènes dans les eaux urbaines.....	39
Tableau 15 : Concentrations totales mesurées en parabènes dans les eaux de lavage de fumées, de centrats et dans le polymère de floculation	43
Tableau 16 : Concentrations médianes totales D+P et (d10 - d90) ou bien [min - max] en parabènes dans les eaux urbaines des déversoirs d'orage.....	45
Tableau 17 : Caractéristiques des déversements suivis (n=23)	46
Tableau 18 : DL ₅₀ évaluées sur les larves de poisson zèbre pour le MeP et ses substituants .	51
Tableau 19 : Volume d'eau consommé par habitant, par type d'utilisation (en l/j/habitant), issu de Deshayes et al. (2015)	56

Tableau 20 : Paramètres mesurés sur les échantillons pour tester la répétabilité du protocole. Moyenne ± écart-type (coefficient de variation en %). n = 3 pour chaque type d'échantillon	57
Tableau 21 : Données de consommation de produits dans la population française d'après Ficheux et al. (2015, 2016) et concentration des échantillons d'eaux grises (% correspond au pourcentage d'utilisateurs dans la population considérée)	57
Tableau 22 : Synthèse des bioessais réalisés sur les eaux grises synthétiques	58
Tableau 23 : Flux médians dans la fraction totale (D+P) et (d10-d90) mesurés dans les eaux usées et comparaison avec les données de 2010 de Geara-Matta (2012).....	74

Liste des figures

Figure 1 : historique de l'alerte aux parabènes.....	9
Figure 2 : Protocole de décomposition des eaux de lave-linge et de douche	11
Figure 3 : Schéma Seine-Centre	13
Figure 4 : Schéma Seine-Aval	14
Figure 5 : Emplacement des différents points d'échantillonnages.....	16
Figure 6 : Protocole d'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban (Geara-Matta 2012)	17
Figure 7 : Préleveur automatique lors de l'échantillonnage du blanc préleveur	18
Figure 8 : Flux journaliers (d10 / d50 / d90) par habitant par type d'eau grise (en $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$)	24
Figure 9 : Décomposition des eaux de douche et de lave-linge	26
Figure 10 : Contribution des sources potentielles de contamination des eaux de douche	28
Figure 11 : Contribution des sources potentielles de contamination des eaux de lave-linge.	29
Figure 12 : Concentrations médianes (ng/L) avec d10 et d90 pour une eau grise reconstituée (EGR).....	30
Figure 13 : Concentration médiane (ng/L) avec d10 -d90 dans les eaux usées issues du salon de coiffure numéro 1 (n = 7)	32
Figure 14 Concentration médiane (ng/L) avec d10 -d90 dans les eaux usées issues du salon de coiffure numéro 2 (n = 4)	32
Figure 15 : Concentration médiane (ng/L) et d10 – d90 dans les eaux usées des salons de beauté (n = 12).	33
Figure 16 : Concentration (ng/L) dans les eaux usées issues de l'hôpital (n = 5)	34
Figure 17 : Concentration (ng/L) dans les eaux usées issues des deux bassins versants (n = 17)	35
Figure 18 : Contribution des principaux parabènes observés dans les émissaires lors de cette étude(en pourcentage)	38

Figure 19 : Contribution des principaux parabènes observés dans les émissaires d’après (Geara-Matta 2012) (en pourcentage).....	38
Figure 20 : Concentrations en parabènes en entrée et sortie des STEU de Seine centre et Seine aval	40
Figure 21 : Abattements totaux en parabènes observés sur les STEU de Seine centre et Seine aval	41
Figure 22 : Évolution des concentrations en parabènes le long de la filière de traitement de Seine centre.....	42
Figure 23 : Concentration médianes (ng/L), d10 et d90 en amont (Ablon) et en aval (Andresy) de Paris.....	44
Figure 24 : Relation entre pourcentage d’eaux usées et concentration en MeP pour les DO de La Briche et Clichy ,et ceux de la ville de Paris.....	47
Figure 25 : Larves de poisson zèbre développées normalement (1 : tête ; 2 : yeux ; 3 : queue ; 4 : formation des nageoires latérale ; 5 : sac Vitellin ; 6 : vessie natatoire)	49
Figure 26 : Incubateur (à gauche) et plaque 96 puits (à droite)	49
Figure 27 : Chronologie des différentes étapes de la méthodologie (dpf = day post fertilization)	49
Figure 28 : Principe du Touch response assay, évaluation de la réponse à un stimulus tactile	50
Figure 29 : Protocole expérimental du test de transition lumière – obscurité. Durée de l’expérience : 95 min: 1 h de lumière continue et 3 cycles de transitions lumière obscurité, chacun de 5min d’obscurité et 10min de lumière. La locomotion des larves de poisson zèbre est quantifiée avec le logiciel Zebralab. (Fig. modifiée de Peng et al. (2016))	51
Figure 30 : Comparaison des courbes dose-réponse du MeP avec et sans PE sur la survie des larves à 6 dpf (panel gauche). Anomalies observées en présence du mélange MeP/PE : malformation de la tête, queue courbée, œdème, vessie natatoire non gonflée (panel droit).	52
Figure 31 : Touch Response Assay – exemple de larves 6 dpf traitées à la CPN, et au MIT seuls ou en mélange. On n’observe pas d’effet significatif des molécules seules ou en mélange à faibles concentrations. A forte concentration, le mélange diminue la réactivité	53
Figure 32 : Exemple de profil obtenu suite à l’exposition des larves (contrôle : gris) à un mélange de molécules à concentration environnementale (jaune) et à 100 fois cette concentration (bleu) et soumises au stress de transition lumière – obscurité. Les mouvements sont suivis grâce au logiciel zebralab. Les zones sombres représentent les périodes d’obscurité.	54
Figure 33 : Effet des molécules MeP, CPN, MIT et PE, seules ou en combinaison, à leur concentration environnementale, sur l’activité de nage des larves à pendant la phase de lumière (gauche) et d’obscurité (droite). La distance parcourue (\pm SEM) par minute est représentée. Analyse statistique (Anova suivi par un test de Dunnett post hoc) : ***: $p < 0.001$; ** : $p < 0.01$; * : $p < 0.05$	54

Figure 34 : Méthodologie suivie pour évaluer le potentiel toxique de trois différentes stratégies de formulations des cosmétiques	55
Figure 35 : Inhibition de croissance des bactéries <i>E. coli</i> sensibles traitées par les eaux synthétiques avec parabènes, sans parabène et biologiques pendant 7 heures. Résultats exprimés en % par rapport au contrôle positif de toxicité. La significativité est indiquée par * (effet faible) ou ** (effet moyen).....	58
Figure 36 : Inhibition de croissance des champignons <i>S. tritici</i> traités par les eaux synthétiques avec PB, sans PB et biologiques pendant 7 jours. Résultats exprimés en % par rapport au contrôle positif de toxicité. La significativité est indiquée par * (effet faible) ou ** (effet moyen)	59
Figure 37 : Inhibition de croissance des cellules humaines PBMC traitées par les eaux synthétiques avec PB, sans PB et biologiques pendant 24 heures. Résultats exprimés en % par rapport au contrôle positif de toxicité. La significativité est indiquée par * (effet faible) ou ** (effet moyen).....	60
Figure 38 : Code couleur utilisé dans l'interprétation des réponses bioessais des panels : le Profil de Potentiel d'Impact Toxique ou « PÉPIT ».....	62
Figure 39 : Exemple de la visualisation PÉPIT qui facilite la comparaison entre échantillons et entre les modèles des bioessais.....	63
Figure 40 : PÉPIT – Synthèse Bassins versants urbains	64
Figure 41 : PÉPIT – Synthèse émissaires	65
Figure 42 : PÉPIT – Synthèse Entrée STEU	66
Figure 43 : PÉPIT – Synthèse Rejets STEU	67
Figure 44 : PÉPIT – Synthèse pour les déversoirs d'orage de La Briche, Clichy et Alma.....	68
Figure 45 : PÉPIT – Synthèse Milieu récepteur	70
Figure 46 : Évolution du pourcentage de produits mis sur le marché contenant des parabènes (haut) et d'autres conservateurs (bas) [données issues de la base de données Mintel (Mintel database 2015)].....	73
Figure 47 : Comparaison des flux ($\mu\text{g}/\text{EH}/\text{j}$) en parabènes transitant dans les eaux usées entre 2010 (n=28, Geara-Matta, 2012) et 2015-2017 (n=43, cette étude).....	74

Introduction au livrable 4.2

Le projet Cosmet'eau s'appuie sur les produits cosmétiques pour comprendre comment des préoccupations de santé publique et d'environnement liées aux micropolluants peuvent être prises en compte par les pouvoirs publics, y compris les collectivités locales, les industriels et les consommateurs. Le projet vise à caractériser les éventuels changements de pratiques et à évaluer l'efficacité, en termes d'impact sur les milieux aquatiques, de leur mise en œuvre.

Les conservateurs et biocides utilisés dans la formulation des produits cosmétiques, comme les parabènes dont l'historique est présenté en Figure 1, sont retrouvés de façon ubiquiste dans les eaux de surface. Ils peuvent avoir un effet négatif sur les écosystèmes aquatiques par perturbation endocrinienne ou induction d'antibiorésistance. L'alerte sanitaire lancée en 2005 s'est traduite par le lancement de gammes « sans parabènes » ou « bio » par les industriels (voir Figure 1), et par le changement de pratiques de consommation par certains usagers. Pour autant, ces nouveaux produits utilisent des molécules chimiques de substitution, sans que les pouvoirs publics et les consommateurs ne s'interrogent sur leur innocuité. Le livrable 4.1 a questionné les habitudes des consommateurs, dans leur rapport quotidien à l'usage et à l'achat de cosmétiques, pour repérer ce qui suscite le changement de pratiques. Il s'est avéré que ces changements de pratiques avaient été à la marge et plutôt subis par le consommateur, pour qui une alerte chasse l'autre. Il ressort tout de même que les consommateurs ont une sensibilité aux risques sanitaires supérieure à celles des risques environnementaux. Ils ne recherchent pas les conseils des vendeurs ou des pharmaciens et préfèrent se fier à des blogueurs/youtubeurs via la création de relations interpersonnelles et de confiance. Les militants en ligne portent rarement un discours d'abstinence, mais plutôt de consommer autrement, d'autres produits (la chimie naturelle étant systématiquement proposée en écartant la chimie de synthèse), moins de produits. La sobriété vis-à-vis de la consommation des cosmétiques et des produits chimiques plus généralement est plutôt portée par des prescripteurs alternatifs et certains services de collectivités.

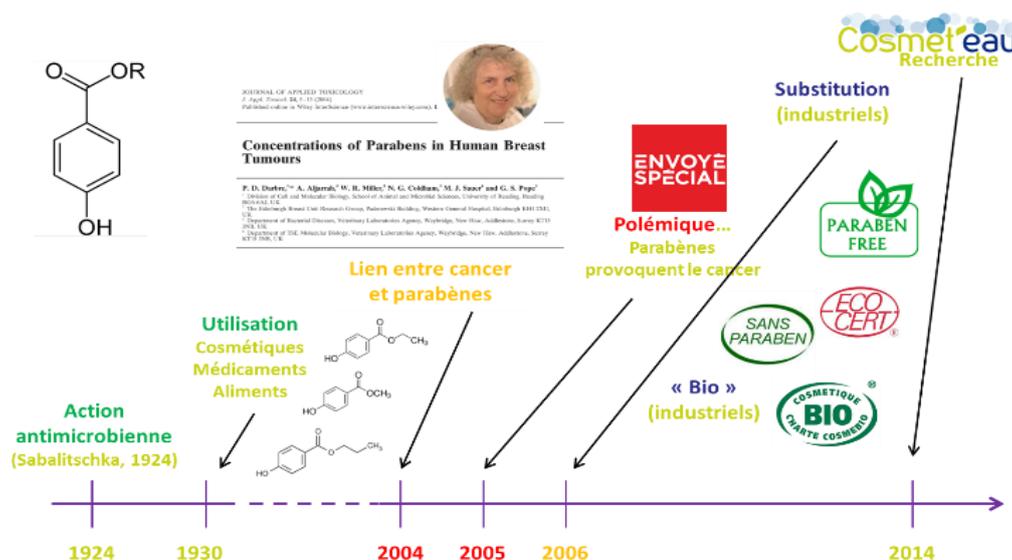


Figure 1 : historique de l'alerte aux parabènes

Le livrable 4.2 intitulé ***Estimation des sources, des flux et des impacts de produits cosmétiques dans le milieu récepteur*** présente les résultats des équipes de chimie et d'écotoxicologie obtenus dans les sous tâches 4.2, *Identification, priorisation et évolution des sources de produits cosmétiques : du consommateur au milieu récepteur*, et 4.3, *Occurrence et impact des produits cosmétiques dans le milieu récepteur*.

L'objectif était (i) d'évaluer la contamination en parabènes, triclosan et triclocarban dans le continuum foyer – réseau d'assainissement – milieu aquatique récepteur, (ii) d'étudier son évolution suite aux changements de pratiques et (iii) d'évaluer l'impact des changements de formulation sur l'écotoxicité des eaux urbaines. Pour réaliser ces objectifs, des campagnes d'échantillonnage ont été menées en collaboration entre le Leesu, le SIAAP et la Ville de Paris. Des échantillons d'eau grise, d'eau usée à différents niveaux du réseau d'assainissement, d'eau usée en entrée et sortie de station d'épuration (STEU), d'eau unitaire déversée par temps de pluie et d'eau de surface en amont et en aval de Paris. De plus, la base de données élaborée par Geara-Matta (2012) sur les niveaux de contamination en parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux usées a servi d'état initial pour évaluer l'impact des changements de formulation et de consommation des cosmétiques.

1 Source et occurrence des conservateurs de cosmétiques dans les eaux urbaines

1.1 Rappel de la méthodologie

1.1.1 Cosmétiques dans les eaux domestiques : étude des eaux grises

1.1.1.1 Échantillonnage des différents types d'eaux grises

En partenariat avec le programme OPUR et la thèse de Steven Deshayes (2015), une étude des eaux grises a été réalisée pour identifier l'origine de la contamination des eaux usées. Nous avons analysé séparément plusieurs types d'eaux grises dont celles provenant de lave-linges (n=11), de lave-vaisselles (n=6), de douches (n=19), de lavabos (n=5) ou encore de vaisselles manuelles (n=5). Ces échantillonnages ont été réalisés par des volontaires en condition normale de réalisation des différentes activités.

1.1.1.2 Origine de la contamination des eaux de lave-linge et douche

Les eaux de douche et de lave-linge ayant été montrée comme les plus contributives au flux de contaminants dans les eaux grises (voir paragraphe 1.2.2), elles ont été décomposées afin d'évaluer la contribution de l'eau du robinet, de la machine/douche, des produits lessiviels/cosmétiques et du linge/personne. Pour cela, le protocole présenté en Figure 2 a été mis en place.

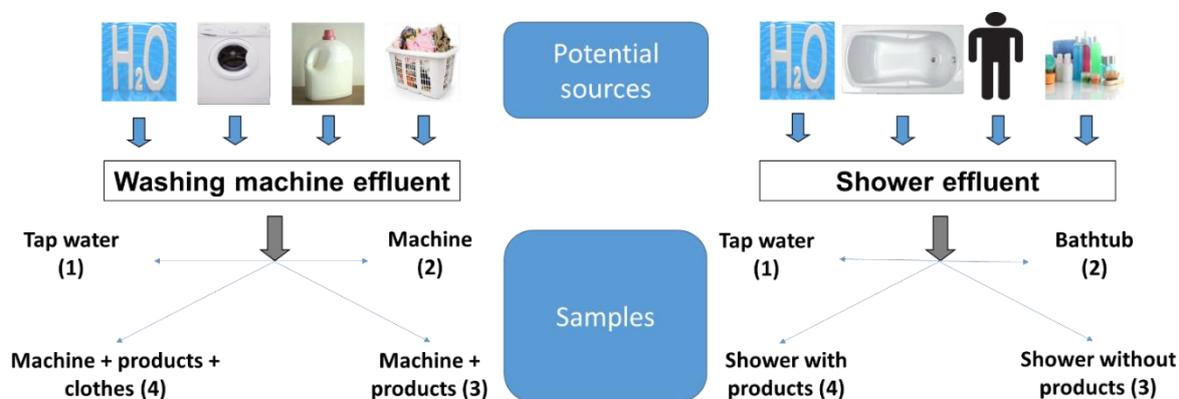


Figure 2 : Protocole de décomposition des eaux de lave-linge et de douche

1.1.2 Plan d'échantillonnage des eaux urbaines

Dans cette partie, l'objectif est d'étudier la contamination en parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux urbaines (eaux d'artisans, eaux usées domestiques et eaux de rivière) par temps sec et d'évaluer les rejets entrants dans la Seine par temps sec (rejets de station d'épuration) et temps de pluie (déversoir d'orage ou DO). Une étude de la toxicité de ces différentes eaux est également présentée.

1.1.2.1 Présentation des points d'échantillonnage

Quatre types d'eaux ont été échantillonnés : les eaux usées domestiques, les eaux usées à l'aval du réseau, les rejets urbains par temps sec et temps de pluie et les eaux de rivière. Les différents points sont présentés Figure 5.

Les eaux domestiques

L'échantillonnage des eaux usées domestiques comprend l'échantillonnage de deux bassins versants résidentiels urbains de catégories socio-professionnelles différentes (une plutôt haute (BV1) et l'autre basse (BV2)) et de quatre artisans (deux salons de beauté et deux coiffeurs) ainsi qu'un hôpital. Ces eaux usées sont prélevées à Paris intra-muros. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas diffuser les précisions sur ces prélèvements.

Les eaux usées non traitées

L'échantillonnage des eaux usées non traitées a été effectué dans 7 émissaires ou entrées de STEU du SIAAP (voir Figure 5). Ces eaux sont considérées comme représentatives des pratiques de consommation puisqu'elles intègrent les eaux domestiques d'environ 9 millions d'habitants. Cinq émissaires alimentent la STEU Seine-Aval : Saint - Denis Achères (SDA), Clichy Achères via Argenteuil (CAA), Clichy Achères via Bezons (CLB), Sèvres Achères via Nanterre (SAN), Sèvres Achères via Rueil (SAR). Les deux derniers sont les émissaires alimentant Seine-Amont (SAM) et Marne-Aval (MAV). En raison de travaux sur la station d'épuration Seine-Aval, tous les émissaires n'étaient pas tout le temps en activité. Les échantillonnages ont donc été réalisés sur tous les émissaires en fonctionnement au moment de la campagne.

Les eaux usées dans les filières de traitement

L'échantillonnage dans les filières de traitement a été réalisé sur la STEU de Seine centre (SIAAP, Colombes 92). Les types d'eaux échantillonnées, permettant d'étudier le devenir des parabènes sur les différentes étapes de traitement, sont l'eau brute, l'eau décantée, l'eau décarbonée (1^{er} étage de biofiltration), l'eau nitrifiée (2^{ème} étage de biofiltration) et l'eau de rejet. De plus, des échantillons ont été réalisés sur les eaux de retour en tête de station, sur les eaux de lavage des fumées et sur les centrats provenant de la centrifugation des boues de la station.

Caractéristiques des stations d'épuration du SIAAP

Seine centre a été mise en service en 1998 et a été construite à Colombes sur une superficie de 4 hectares. Elle traite principalement les eaux de l'agglomération parisienne et notamment les eaux de Paris prétraitées par l'usine de Clichy. D'une capacité épuratoire de 900 000 EH, cette usine possède une capacité hydraulique nominale de 240 000 m³/jour et peut traiter jusqu'à 404 800 m³/jour par temps de pluie. Le traitement commence par décantation lamellaire avec l'ajout de réactif afin d'éliminer les MES et le phosphore. Une étape de traitement biologique à cultures fixées par biofiltration sur Biofor et Biostyr permet l'élimination du carbone et de l'azote (nitrification – dénitrification). Un schéma présentant ces traitements est donné en Figure 3.

Seine aval est situés sur les communes d'Achères, Maison Laffitte et Saint-Germain-en-Laye sur une superficie de 800 ha. La capacité de traitement est de 1 700 000 m³/jour. Elle traite 70 % des eaux usées de l'agglomération parisienne soit l'équivalent de 6,5 millions d'habitants. Le traitement est effectué par décantation classique puis par traitement par boues activées à

forte charge dans des bassins biologiques (élimination du carbone). Une étape de clarifloculation permet la déphosphatation physico-chimique. Enfin, une étape de biofiltration permet l'élimination de l'azote (nitrification – dénitrification). Un schéma présentant ces traitements est donné en Figure 4.

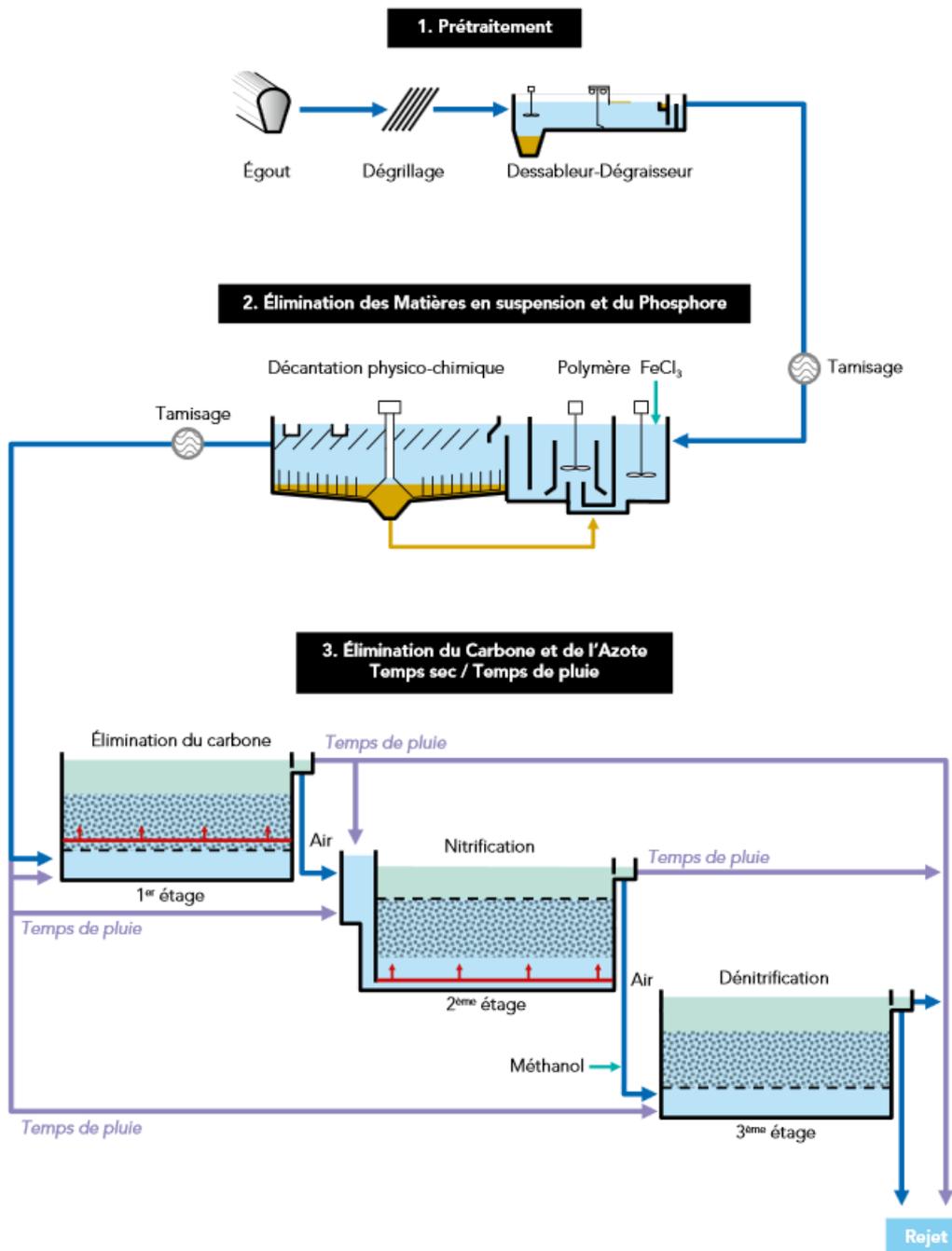


Figure 3 : Schéma Seine-Centre

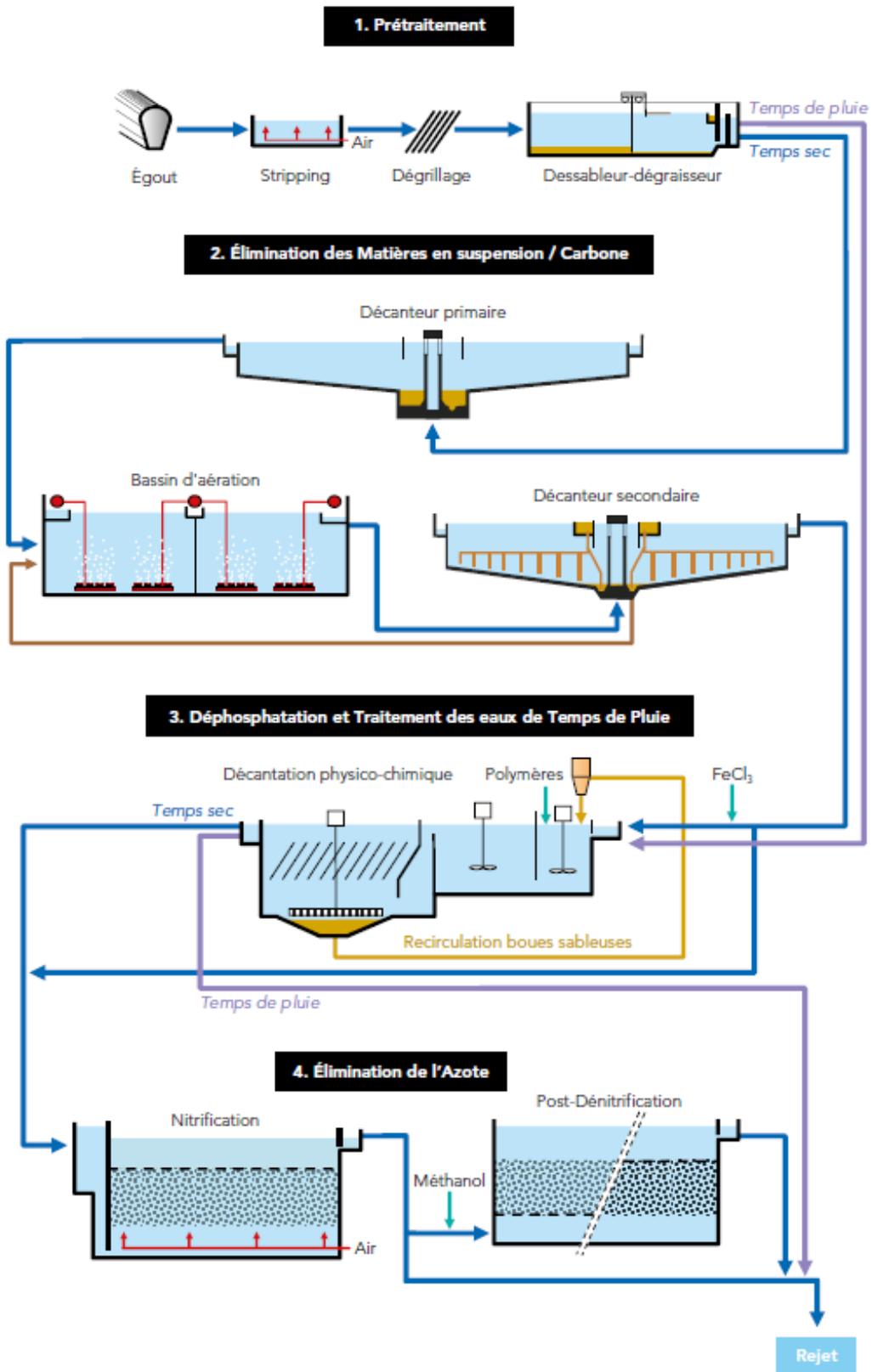


Figure 4 : Schéma Seine-Aval

Les rejets en Seine (eaux usées traitées et déversoirs d'orage)

Les principaux rejets d'eaux urbaines en Seine ont été échantillonnés : les rejets de STEU par temps sec (Seine centre et Seine aval) et les rejets de trois déversoirs d'orage qui sont un mélange d'eaux usées et d'eau pluviale lorsque les capacités des réseaux et bassins de stockage sont dépassées. Les campagnes pour deux déversoirs d'orage ont été gérées par le SIAAP (Clichy et La Briche) et un par la ville de Paris (Alma). Les déversoirs d'orage de Clichy et de La Briche assurent l'évacuation des eaux unitaires excédentaires vers la Seine lors d'événements pluvieux importants assurant ainsi la protection de Paris contre les crues. Ces deux déversoirs représentent plus de 80 % des volumes totaux déversés par les déversoirs d'orages du SIAAP (Tableau 1).

Tableau 1 : Volume déversé par les DO de Clichy et de La Briche (SIAAP 2014)

	Volume déversé 2012 (m³/an)	Volume déversé 2013 (m³/an)	Volume déversé 2014 (m³/an)
Clichy	5 959 400	7 430 200	6 733 700
La Briche	4 257 800	4 034 700	4 646 700

Les eaux de rivière

L'échantillonnage de l'eau de la Seine a été effectué sur trois sites. Le premier site est à Ablon-sur-Seine en amont de Paris. Les deux autres points sont situés en aval de Paris : l'un à Bougival, en amont de la STEU Seine aval, l'autre à Andrésy en aval de la STEU Seine aval. Ces points ont été choisis pour observer l'éventuelle influence de la Ville de Paris sur les concentrations dans l'eau de la Seine (entre Ablon et Bougival) et celle des rejets de la STEU Seine-Aval (entre Bougival et Andrésy).

Méthode d'échantillonnage

L'échantillonnage des eaux domestiques a été pris en charge par la ville de Paris via un prestataire (SGS en 2015, Semeru en 2016). Les échantillonnages des bassins versants sont des échantillons moyens 24 h prélevés grâce à des préleveurs automatiques avec flaconnage en verre, réfrigérés si possible, asservis au débit et équipés de tuyau en téflon. Le prélèvement commence à minuit pour finir le lendemain à minuit afin de collecter un minimum de 6 L. Pour l'échantillonnage des salons de beauté et des coiffeurs, le prélèvement est asservi à un pas de temps pendant la période de travail de l'artisan, soit entre 10 h et 19 h.

L'échantillonnage des eaux usées a été réalisé par les équipes du SIAAP. Il s'agit d'échantillons moyens 24 h prélevés grâce à des préleveurs automatiques réfrigérés, équipés de tuyau en téflon. Dans le cas où le prélèvement aurait mal fonctionné, un échantillonnage ponctuel est réalisé afin de compléter l'échantillon moyen 24 h.

Les déversoirs d'orage sont des échantillons moyens 24 h prélevés grâce à des préleveurs automatiques réfrigérés, équipés de tuyau en téflon.

L'échantillonnage ponctuel des eaux de Seine a été effectué par le Leesu dans des bouteilles en verre ambré de 1 L accrochées à un support métallique et transportées dans une glacière réfrigérée.

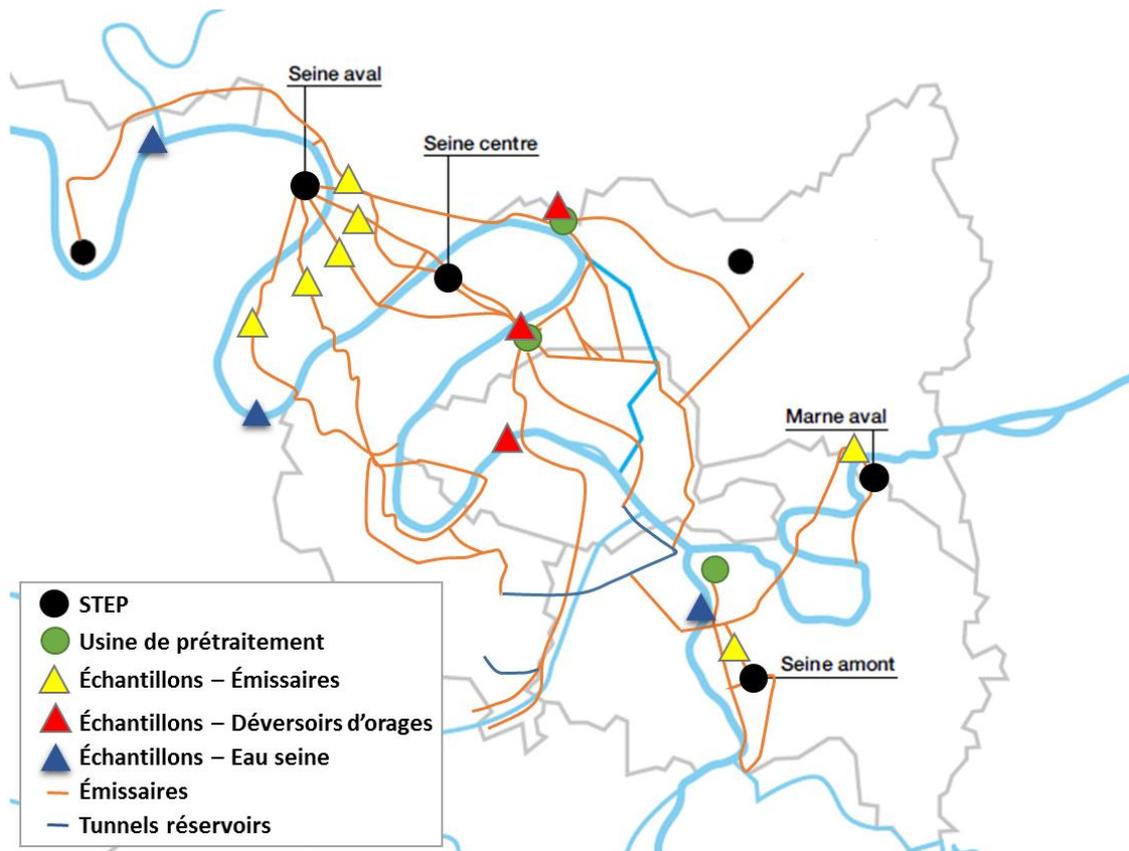


Figure 5 : Emplacement des différents points d'échantillonnages

1.1.2.2 Campagnes réalisées

Dans le cadre de Cosmet'eau, 8 campagnes *eaux usées* ont été menées par le SIAAP, représentant 58 échantillons (émissaires et rejets de STEU) ; 9 campagnes *eaux usées domestiques* ont été réalisées par les équipes de la Ville de Paris, représentant 17 échantillons d'eaux usées à l'échelle de 2 bassins versants, 7 campagnes *eaux usées issues d'artisans* (coiffeur et salon de beauté) soit 23 échantillons, et 5 échantillons d'eaux usées provenant d'hôpital ; 8 campagnes *eaux de surface* en Seine ont été organisées par le Leesu (24 échantillons d'eau de surface) ; et 14 campagnes *déversoirs d'orage* représentant 23 échantillons.

De plus, 3 campagnes *filière de traitement* ont été menées par le SIAAP (21 échantillons) sur la STEU de Seine centre en 2015. Enfin, 2 campagnes *retours en tête de STEU* ont été réalisées par le SIAAP (5 échantillons d'eau de lavage des fumées et centrats) sur la STEU de Seine centre en 2017.

Le Tableau 3 résume les campagnes d'échantillonnage réalisées au cours du projet. Tous les échantillons prévus dans le projet initial ont été réalisés. Les résultats des mesures ont été intégrés à la base de données Domin'eau développée par le GRAIE.

Tableau 2 : Avancement des campagnes d'échantillonnage

Type d'échantillon	Sites	Campagnes	Échantillons
Eaux grises			46 (collaboration avec programme OPUR)
Eaux usées domestiques - BV	2	9	17
Eaux usées domestiques - Artisans	4	7	23
Eaux usées domestiques - Hôpital	1	5	5
Eaux usées - émissaires	8	8	45
Suivi des filières de traitement en STEU	2	5	26
Eaux usées - rejets	2	8	13
Déversoirs d'orage	3	14	23
Seine	3	8	24
Total	25	64	176

1.1.3 Protocoles d'analyse

Le protocole d'analyse est basé sur Geara-Matta (2012) et est décrit Figure 6. Il est décrit plus en détails dans le livrable 2.1 (Bressy *et al.* 2017).

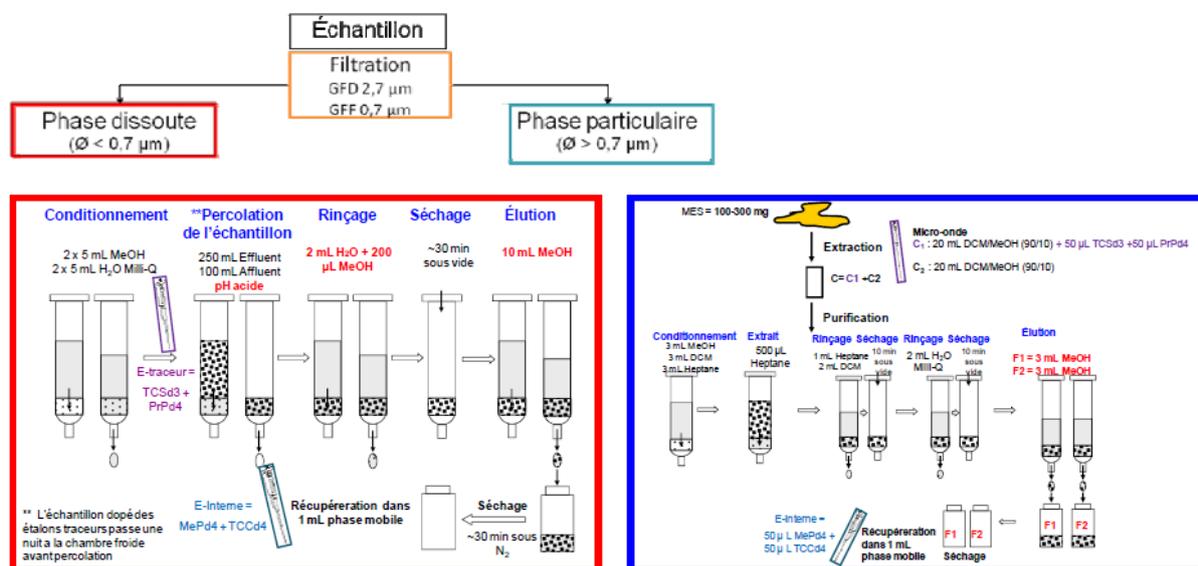


Figure 6 : Protocole d'analyse des parabènes, triclosan et triclocarban (Geara-Matta 2012)

Le Tableau 3 synthétise les limites de détection des parabènes, triclosan et triclocarban (Zedek 2016).

Tableau 3 : Limite de quantification pour les molécules suivies dans les phases dissoute (ng/L) et particulaire (mg/kg)

	LOQ instrumentale (ng inj)	LOQ instr. pour 100 mL extraits (ng/L)	LOQ instr. pour 100 mg extraits (mg/kg)	Eaux de surface (V = 1000 mL) en ng/L	Eaux usées brutes (V = 100 mL) en ng/L	Eaux traitées (V = 250 mL) en ng/L
MeP	0,028	28	0,028	2,8	28	11,2
EtP	0,027	27	0,027	2,7	27	10,8
PrP	0,003	3	0,003	0,3	3	1,2
IsoBuP	0,013	13	0,013	1,3	13	5,2
BuP	0,015	15	0,015	1,5	15	6
BzP	0,018	18	0,018	1,8	18	7,2
TCS	0,036	36	0,036	3,6	36	14,4
TCC	0,012	12	0,012	1,2	12	4,8

1.1.3.1 Participation à un Essai Interlaboratoire pour l'analyse des parabènes

Nous avons participé à un essai interlaboratoire organisé par l'Ineris sur l'analyse des parabènes. Les résultats sont donnés dans le rapport d'étude de l'Ineris numéro DRC-15-136908-10539A (Marescaux 2015).

Tous nos Z-score concernant l'analyse d'une eau naturelle sont compris entre 1,05 et 1,43 ce qui rend nos résultats satisfaisants au sens statistique, validant notre méthode.

1.1.3.2 Blancs prélèvements et analytiques

Afin de valider le protocole mis en place, deux blancs ont été effectués :

- un blanc préleveur permettant de déterminer la contamination lors du prélèvement.
- un blanc cartouche, permettant de déterminer la contamination lors de l'extraction des échantillons.

Le blanc préleveur a été fait dans les locaux de SGS avec de l'eau minérale Evian en bouteille en verre. Après rinçage du système à l'eau d'Evian, le préleveur a été mis en fonctionnement en circuit fermé pendant 3 heures. Un prélèvement d'environ 100 mL toutes les deux minutes était effectué et remis en circulation pour un volume total d'environ 10 L (Figure 7). En parallèle, de l'eau minérale Evian en bouteille en verre a été analysée sans passer par le préleveur automatique.



Figure 7 : Préleveur automatique lors de l'échantillonnage du blanc préleveur

Le blanc cartouche a été obtenu comme suit : une cartouche OASIS HLB a subi toutes les étapes de la méthode d'extraction sans chargement d'un échantillon mais avec ajout de l'étalon d'extraction.

Les quantités injectées retrouvées dans le blanc préleveur ne sont pas supérieures à celles retrouvées dans le blanc Évian. Le préleveur n'a donc pas d'effet sur les concentrations en TCS, TCC et parabènes.

La quantité injectée retrouvée en TCC dans le blanc cartouche équivaut respectivement à 43 % et 33 % des quantités injectées retrouvées dans les eaux de rivière sur les sites d'Andrésy et de Bougival lors de la campagne de novembre 2015. La quantité injectée retrouvée sur le site d'Ablon étant sous les limites de quantification. Il faut noter que la quantité injectée retrouvée dans le blanc est très proche de la LOQ (0,007 ng) et que les quantités retrouvées dans nos échantillons sont bien supérieures excepté pour les eaux de rivière les moins contaminées.

La quantité injectée retrouvée en MeP dans le blanc cartouche équivaut respectivement à 23 %, 13 % et 3 % des quantités injectées retrouvées sur les eaux de rivière sur les sites d'Andrésy, d'Ablon-sur-Seine et de Bougival lors de la campagne de novembre 2015. Comme dans le cas du TCC, la quantité injectée retrouvée dans le blanc est proche de la LOQ (0,008 ng) et les quantités retrouvées dans nos échantillons sont bien supérieures excepté pour les eaux de rivière les moins contaminées.

Tableau 4 : Quantités injectées en parabènes, triclosan et triclocarban dans les différents blancs (ng)

	Blanc Evian	Blanc préleveur	Blanc Cartouche
	Quantité injectée (ng)	Quantité injectée (ng)	Quantité injectée (ng)
MéthylParabène	0,0267	0,0159	0,0102
EthylParabène	0,0164	LOQ	LOQ
PropylParabène	0,0083	0,0083	LOQ
BenzylParabène	LOQ	LOQ	LOQ
IsobutylParabène	LOQ	LOQ	LOQ
ButylParabène	LOQ	LOQ	LOQ
Triclosan	LOQ	LOQ	LOQ
Triclocarban	0,0089	0,0085	0,0077

1.2 Origines de la contamination des eaux domestiques : les eaux grises

1.2.1 Contamination de différentes eaux grises

1.2.1.1 Validation du jeu de données

Sur la base des résultats obtenus pour les paramètres généraux (MES, pH, conductivité), la représentativité de notre panel d'échantillons a été évaluée afin de vérifier si nos résultats sur les parabènes, triclosan et triclocarban sont représentatifs des eaux grises de l'agglomération parisienne (Zedek 2016). Quel que soit le paramètre considéré, les valeurs moyennes

observées dans notre étude sont similaires à celles de (Deshayes, 2015). Cette similarité a été vérifiée au moyen de tests statistiques (test t ou test de Mann Whitney, $\alpha = 0,05$).

1.2.1.2 Fréquence d'observation

Le Tableau 5 compile l'ensemble des fréquences de détection des composés par type d'eau grise. Quel que soit le composé considéré, les fréquences d'observation en phase dissoute sont très souvent supérieures à celles en phase particulaire (97,5 % des cas).

Les parabènes à chaîne courte sont plus souvent observés que ceux à chaîne longue (Tableau 5), ce qui est en accord avec la littérature (Routledge et al. 1998). Par exemple, pour les eaux issues des douches, les fréquences d'observation (dissous et particulaire confondus) des parabènes à chaîne courte varient de 21 à 89 % tandis que pour ceux à chaîne longue elles varient de 0 à 50 %. Enfin, les parabènes ont toujours été plus fréquemment observés dans le dissous que dans le particulaire.

Le triclosan a été observé en phase dissoute avec une fréquence de 100 % dans toutes les eaux grises sauf pour les eaux de douche (60 %). En phase particulaire, il a été très peu voire jamais observé.

Le TCC n'a jamais été observé dans les eaux de lave-linge, lave-vaisselle ou vaisselle manuelle. Dans les eaux de douche et lavabo, sa fréquence d'observation est de 20 % dans la phase dissoute et seulement de 11 % dans la phase particulaire des eaux de douche. Les concentrations en TCC ne seront donc données par la suite qu'à titre d'information.

Tableau 5 : Fréquences d'observation (%) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P) par type d'eau grise

	Douche n = 19		Lavabo n = 5		Lave-linge n = 11		Lave-vaisselle n = 6		Vaisselle manuelle n = 5	
	D > LOQ	P > LOQ	D > LOQ	P > LOQ	D > LOQ	P > LOQ	D > LOQ	P > LOQ	D > LOQ	P > LOQ
(%)	D > LOQ	P > LOQ	D > LOQ	P > LOQ	D > LOQ	P > LOQ	D > LOQ	P > LOQ	D > LOQ	P > LOQ
MeP	89	53	100	100	100	27	100	83	100	60
EtP	78	47	100	100	100	27	100	0	25	0
PrP	67	21	40	100	100	27	100	50	100	40
isoBuP	39	5	0	0	44	18	0	0	100	0
BuP	50	21	80	60	89	27	100	0	25	0
BzP	50	0	100	0	44	0	100	0	0	0
triclosan	60	11	100	20	100	0	100	0	100	0
TCC	20	11	20	0	0	0	0	0	0	0

1.2.1.3 Concentrations totales

Le Tableau 6 présente les concentrations en parabènes et triclosan mesurées dans les divers échantillons d'eaux grises. Une importante variabilité des concentrations a été mise en évidence que ce soit entre les eaux grises ou au sein d'une même eau grise. En raison de cette variabilité des concentrations, les résultats sont présentés sous forme de médianes (d10 – d90).

Toutes les eaux grises sont contaminées en parabènes et triclosan. Les eaux de lave-linge présentent les concentrations médianes les plus fortes quel que soit le composé considéré

(excepté le PrP) avec des concentrations pour les parabènes à chaîne courte et le triclosan de l'ordre de quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. En revanche, les eaux de vaisselle manuelle apparaissent les moins contaminées avec des concentrations médianes en parabènes et triclosan de l'ordre de quelques ng.L^{-1} à quelques centaines de ng.L^{-1} . L'ubiquité des substances dans les eaux grises s'expliquent par la diversité de leur utilisation. Les parabènes sont principalement utilisés dans les cosmétiques mais on les retrouve aussi dans la nourriture (MeP et EtP seulement), les produits pharmaceutiques, les colorants pour textile et les produits de nettoyage (Lee *et al.* 2005; Eriksson *et al.* 2008; Dodson *et al.* 2012). Le PrP est utilisé comme agent conservateur dans les PCP, ce qui explique donc sa présence dans les eaux de douche et lavabo. L'utilisation du PrP n'est cependant pas autorisée dans la nourriture. Sa présence dans les eaux de vaisselle manuelle et lave-vaisselle pourrait donc uniquement provenir des produits de nettoyage. La contamination des eaux de lave-linge pourrait provenir de la lessive, des colorants pour textile, du linge lui-même ou d'un transfert depuis la peau. Le triclosan est utilisé dans les cosmétiques, les plastiques et matériaux à usage alimentaire et enfin dans le traitement des textiles (Bedoux *et al.* 2012). L'utilisation des cosmétiques entraîne donc le rejet de triclosan dans les eaux de douche et lavabo. La présence du triclosan dans les eaux de lave-linge pourrait être expliquée par son relargage par les vêtements. Bien que non évoqué dans la littérature, il est possible que le triclosan provienne également de la lessive. On pourra également s'interroger sur la présence du triclosan dans les eaux de lave-vaisselle.

Nous avons constaté une prédominance du MeP, puis des concentrations similaires en EtP et PrP (Tableau 6). On retrouve ensuite à des concentrations plus faibles le BuP puis l'isoBuP. Le BzP a été observé à des concentrations similaires au BuP. Ces constatations sont en accord avec l'utilisation prédominante des parabènes à chaîne courte (Routledge *et al.* 1998) et avec les résultats de Andersen *et al.* (2007) dans les mélanges d'eaux grises issues de douches et lavabos.

Il existe peu d'études fournissant des concentrations en parabènes et triclosan dans des eaux grises étudiées séparément. Andersen *et al.* (2007) et Eriksson *et al.* (2009) ont étudié la contamination par les parabènes des eaux provenant à la fois des douches et lavabos d'un immeuble de six étages à Copenhague. C'est pourquoi nous avons calculé des concentrations d'un mélange reconstitué en nous appuyant sur les concentrations mesurées dans les eaux grises douches et lavabos pondérées des volumes d'eau moyen consommés par type d'eau (issus de Eau de Paris (Deshayes 2015)) comme suit :

$$[EG]_{lavabos+douches} = \frac{([EG]_{lavabos} \cdot V_{lavabos}) + ([EG]_{douches} \cdot V_{douches})}{(V_{lavabos} + V_{douches})}$$

Tableau 6 : Concentrations médianes totales (D+P) et (d10-d90) en parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux grises

ng/L	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	BzP	TCS	TCC
Douche	1 100 (190 – 235 000)	270 (60 - 884)	140 (3 – 1 410)	31 (7 - 180)	28 (8 - 370)	89 (21 - 100)	270 (26 – 1 600)	13 (6 - 120)
Lave-vaisselle	5 100 (1 600 – 8 000)	220 (110 - 720)	1 600 (410 – 3 000)	- -	340 (300 – 390)	370 (350 - 530)	1 200 (700 – 1 900)	- -
Vaisselle manuelle	300 (179 - 400)	60*	54 (30 - 300)	16 (15 - 16)	74*	- -	350	- -
Lavabo	1 900 (440 – 82 000)	270 (120 -380)	22 (3 – 19 000)	- -	31 (17 - 39)	100 (95 -110)	580 (440 – 1 700)	1 200*
Lave-linge	7 200 (1 300 – 36 000)	1 100 (300 – 15 000)	1 200 (370 – 7 100)	34 (8 - 98)	910 (80 – 2 200)	830 (720 - 960)	2 700 (900 – 4 200)	- -

* une seule concentration disponible

Les résultats de ces calculs sont comparés aux données d'Andersen et al. (2007) et Eriksson et al. (2009) dans le Tableau 7. Pour tous les parabènes les niveaux rapportés par les études d'Andersen et al. (2007) et Eriksson et al. (2009) sont significativement supérieurs : d'un facteur 6 pour le MeP à un facteur proche de 60 pour le BuP. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences de concentration :

- la méthode d'échantillonnage : nos eaux grises ont été prélevées par des volontaires (échantillons ponctuels) selon la technique d'échantillonnage décrite précédemment (paragraphe 1.1.1.1) alors que les eaux grises échantillonnées par Andersen et al. (2007) et Eriksson et al. (2009) sont prélevées, proportionnellement à un pas de temps, directement dans un réseau acheminant uniquement les eaux de douche et lavabo d'un immeuble de 84 appartements (120 personnes) au Danemark.
- les pratiques de consommation : la nature et les quantités des produits utilisés peuvent différer entre le Danemark et la France ainsi que les volumes d'eau utilisés.
- l'évolution des compositions des produits : par exemple, depuis les études d'Andersen et al. (2007) et Eriksson et al. (2009), il est apparu sur le marché français/européen de plus en plus de produits cosmétiques contenant moins de parabènes (base Mintel consultée le 29 mai 2015).

Tableau 7 : Concentrations en parabènes et triclosan dans les eaux grises mixtes issues des douches et lavabos

($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Danemark ^a	France ^b	Ratio
MeP	6,9	1,2	6
EtP	3,0	0,3	10
PrP	3,6	0,1	36
isoBuP	0,7	0,03	25
BuP	1,7	0,03	57
TCS	0,6 ^c	0,3	2

a : (Eriksson *et al.* 2009) ou (Andersen *et al.* 2007), b : cette étude, c : (Eriksson *et al.* 2003)

Nous avons étudié la répartition dissous/particulaire. Toutes les molécules sont majoritairement dissoutes dans toutes les eaux grises (médiane = 99% dissous, d10 = 84% dissous). Ces répartitions dissous – particulaire sont similaires pour les parabènes à celles observées par Geara-Matta (2012) dans l'ensemble des émissaires parisiens. Par contre, les résultats sont plus étonnants pour le triclosan et le triclocarban qui sont généralement particulaires dans la littérature (Geara-Matta 2012; Bedoux *et al.* 2012). Cette solubilisation du triclosan et du triclocarban dans les différentes eaux grises peut s'expliquer par la présence de tensioactifs dans les formulations qui favorisent le passage en phase dissoute des composés organiques (Gross *et al.* 2005). Ces tensioactifs sont retrouvés en quantité importante dans les eaux grises via leurs utilisations dans les lessives et les produits d'hygiène (Eriksson 2002).

1.2.1.4 Flux des parabènes, triclosan et triclocarban dans les différentes eaux grises

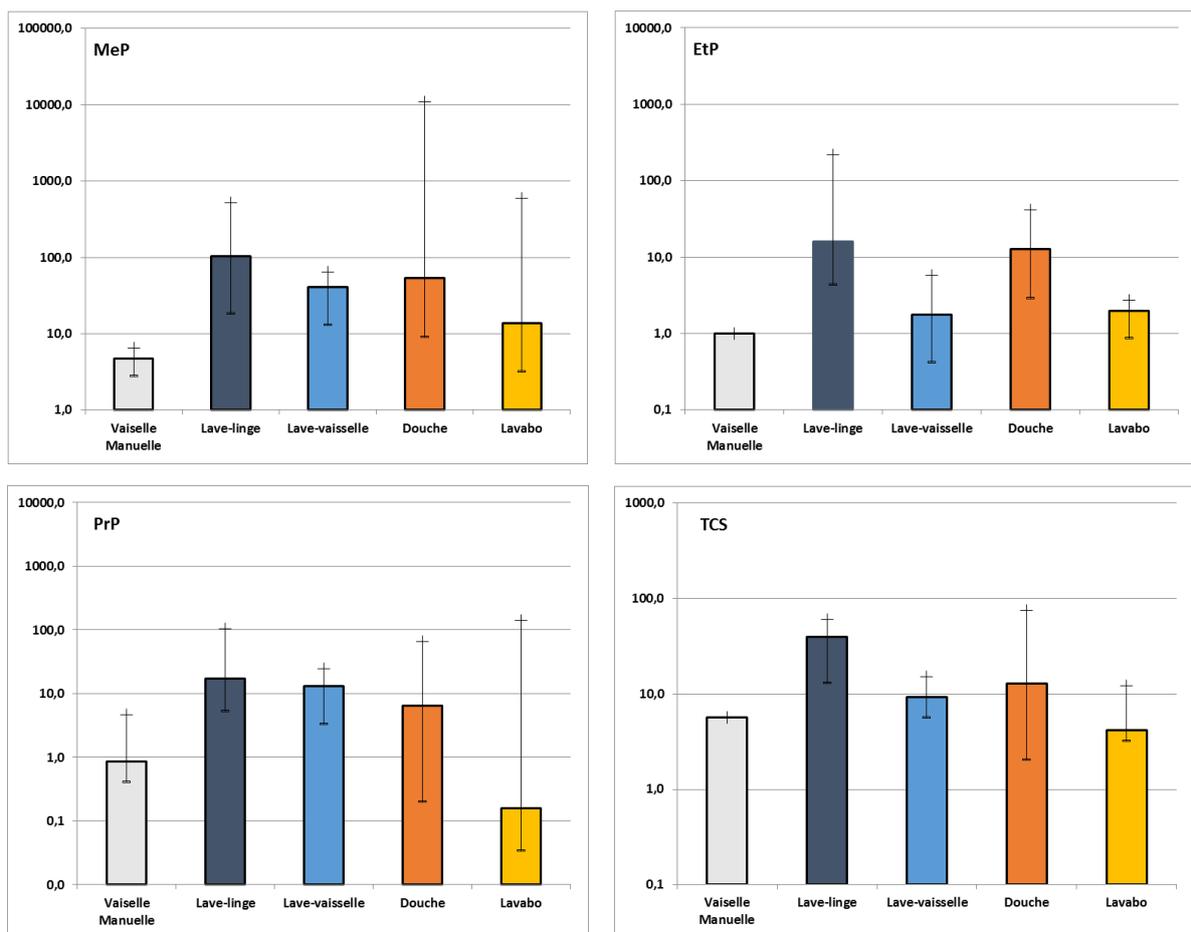
Sur la base des concentrations médianes et du volume d'eau consommé par habitant par jour (données Deshayes (2015)), nous avons estimé les flux associés à chaque eau grise selon l'Équation 1.

$$\text{Équation 1 } \text{Flux}_{\text{eau grise}} = [\text{polluant}]_{\text{eau grise}} * V_{\text{eau grise}}$$

Avec $\text{Flux}_{\text{eau grise}}$ le flux journalier d'un polluant dans un type d'eau grise ($\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$), $[\text{polluant}]_{\text{eau grise}}$ la concentration médiane d'un polluant dans un type d'eau grise ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et $V_{\text{eau grise}}$ le volume d'un type d'eau grise consommé par habitant et par jour ($\text{L}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$).

Les volumes d'eaux grises utilisés pour les estimations des flux sont : $46,8 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ pour les douches, $7,2 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ pour les lavabos, $14,4 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ pour les lave-linge, $8 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ pour les lave-vaisselle et $16 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ pour la vaisselle manuelle (Deshayes, 2015).

Les flux associés à chaque eau grise et pour chaque composé sont représentés Figure 8. Afin de représenter la variabilité des flux d'eaux grises, les déciles d10 et d90 ont été utilisés. Néanmoins, l'écart entre ces deux déciles étant souvent de plusieurs ordres de grandeur, une échelle logarithmique a dû être utilisée. Pour l'EtP, le BuP et le TCS dans les eaux de vaisselle manuelle, une seule valeur de flux est disponible.



□ d50 = d10 + d90

Figure 8 : Flux journaliers (d10 / d50 /d90) par habitant par type d'eau grise (en $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$)

Les eaux de lave-linge présentent les flux médians de parabènes et de triclosan les plus importants ($100 \mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$ pour le MeP et $39 \mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$ pour le triclosan) alors que ce type d'eau grise ne représente que 16 % du volume d'eau grise consommé par jour par habitant. Les flux de MeP et de triclosan dans ces eaux représentent respectivement 48 et 55 % du flux total dans l'ensemble des eaux grises. Viennent ensuite les flux issus des douches et des lave-vaisselle avec 53 et $41 \mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$ pour le MeP et de 13 et $9,3 \mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$ pour le triclosan. La contribution des eaux issues des douches et des lave-vaisselle au flux total est similaire, de l'ordre de 20 % du flux pour les parabènes et de l'ordre de 15 % pour le triclosan. À elles seules, ces trois types d'eaux grises (lave-linge, douche, lave-vaisselle) représentent environ 90 % du flux total de parabènes et de triclosan émis par l'ensemble des eaux grises.

Pour comparaison, Eriksson et al. (2009) ont calculé des flux de parabènes dans des eaux provenant à la fois des douches et lavabos d'un immeuble de six étages à Copenhague sur la base de la concentration moyenne et du débit moyen ($42,5 \text{ L.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$). Les flux rapportés par cette étude sont compris entre $30 \mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$ (isoBuP) et $300 \mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$ (MeP). Palmquist et Hanaeus (2005) ont calculé un flux moyen de triclosan égal à $200 \mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$ dans l'ensemble des eaux grises (bain, douche, lavabo, lave-linge et cuisine réunis) provenant d'un quartier pavillonnaire en Suède.

Le Tableau 8 compare à titre indicatif les flux pour tous les composés, calculés sur la base des concentrations moyennes et médianes, afin de mettre en exergue la forte variabilité des concentrations qui a été observée.

Tableau 8 : Comparaison des flux calculés sur la base des concentrations médiane (en gras) et moyenne dans les différentes eaux grises

$\mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$	MeP	EtP	PrP	isoBuP	BuP	BzP	TCS
Lave-linge	100	16	17	0,48	13	12	39
	233	95	48	1	15	12	38
Lavabo	14	2,0	0,15	-	0,22	0,74	4,1
	227	2	47	-	0,2	1	7
Vaisselle manuelle	4,8	1,0	0,86	0,25	1,2	-	5,6
	5	1	2	0,3	1	-	6
Lave-vaisselle	41	1,7	13	-	2,7	2,9	9,3
	39	3	14	-	3	3	10
Douche	53	13	6,4	1,5	1,3	4,2	13
	7 580	18	235	3	5	4	26

1.2.2 Origine de la contamination : décomposition des eaux de lave-linge et douche

Le paragraphe précédent a montré que les eaux de douche et, de façon plus surprenante, les eaux de lave-linge apparaissent comme les eaux grises qui contribuent le plus aux flux rejetés par les eaux grises : ensemble, elles représentent autour de 70 % du flux total de parabènes et de triclosan dans l'ensemble des eaux grises. Dans l'optique d'une réduction à la source de ces substances, une meilleure connaissance de l'origine de la contamination des eaux de

douche et lave-linge est nécessaire. C'est pourquoi nous avons décidé de mener des expériences complémentaires pour identifier l'origine primaire de cette contamination.

1.2.2.1 Méthodologie employée

Le protocole d'échantillonnage se base sur celui des eaux grises du paragraphe précédent en décomposant chaque prélèvement en 4 prélèvements (Deshayes *et al.* 2015).

Décomposition des eaux de douche

Quatre origines ont été considérées comme illustré dans la Figure 9 : l'eau du robinet, les produits cosmétiques, la baignoire et le volontaire. La réalisation de la décomposition des eaux de douche s'est déroulé sur deux jours : les échantillons (1), (2) et (3) le premier jour, et l'échantillon (4) le second jour. L'eau du robinet, qui correspond au numéro (1) dans la Figure 9 a été analysée dans le but de confirmer que l'eau du robinet n'était pas contaminée. L'échantillon (2) a consisté à remplir sa baignoire avec uniquement de l'eau (après rinçage de la baignoire au préalable) d'un volume équivalent à une douche classique, pour évaluer le relargage éventuel du matériau de la baignoire. Pour l'échantillon (3) les volontaires ont pris une douche sans utiliser de produits cosmétiques mais en répétant leurs gestes habituels, le but étant d'étudier l'impact du volontaire. Le dernier échantillon (4) correspondait à une douche classique et a permis d'évaluer l'apport des produits.

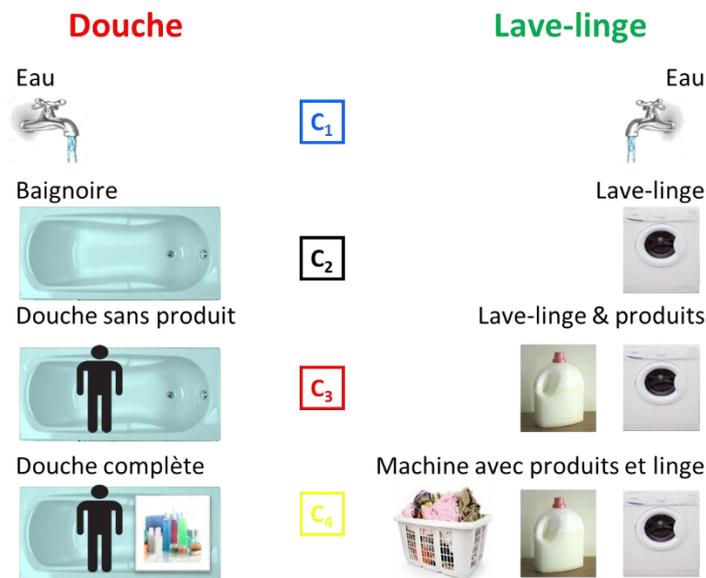


Figure 9 : Décomposition des eaux de douche et de lave-linge

Décomposition des eaux de lave-linge

Plusieurs sources potentielles ont été étudiées : l'eau du robinet, la lessive et/ou l'adoucissant, le lave-linge et enfin les vêtements (Figure 9). Comme pour la décomposition des eaux de douche, l'échantillon 1 correspond à l'eau du robinet. L'échantillon (2) consistait à lancer un cycle de lave-linge sans linge ni produit, pour étudier l'impact du lave-linge, l'échantillon (3) consistait à lancer le même cycle sans linge mais avec produits, pour connaître l'apport dû aux produits, et le dernier échantillon (4) correspondait à une machine classique pour évaluer l'apport du linge.

1.2.2.2 Résultats

Estimation de la contribution de chaque source potentielle de contamination

À partir des quatre échantillons, les contributions de l'eau du robinet, des matériaux (baignoire ou lave-linge), des produits (cosmétiques ou lessiviels) et des personnes ou du linge ont été calculées par soustraction des concentrations rapportée à la concentration totale (échantillon 4).

Contribution des sources potentielles dans les eaux de douche

Les substances étant majoritairement dissoutes et non quantifiées dans la majorité des échantillons particulières, les calculs ont été faits sur les concentrations dissoutes. L'ensemble des données en concentrations sont accessibles dans la thèse de Sifax Zedek (2016).

La Figure 10 présente les contributions de chaque source potentielle à la contamination des eaux de douche, les valeurs sont dans le Tableau 9. Pour les parabènes, l'eau du robinet et les matériaux de la baignoire contribuent de façon négligeable à la contamination des eaux de douche (moins de 7 %). Le volontaire et les produits cosmétiques contribuent chacun pour moitié à la contamination finale. Ces résultats laissent supposer que des parabènes sont déposés sur la peau, certainement issu de cosmétiques appliqués sur la peau avant la douche. Les contributions des produits (4) ont été évaluées à 49 % (MeP), à 34 % (EtP) et à 57 % (PrP), ce sont les parabènes les plus couramment utilisés dans les suspensions aqueuses telles que les shampoings et gels douche (Eriksson et al. 2009).

Concernant le TCS et le TCC, la contribution de l'eau du robinet (1) est également négligeable (respectivement 5 et 4 %). La baignoire est le contributeur majoritaire en TCS (59 %) de la contamination totale associée à une douche avec produits (4). Pour le TCC, la baignoire apparaît également comme un contributeur important avec une contribution de 36 %. Trois hypothèses ont été proposées pour expliquer la contribution des baignoires :

- Des résidus (contenant du TCS et/ou du TCC) de la douche précédente ou des produits d'entretiens pourraient adhérer aux parois de la baignoire ;
- Un dépôt de poussière contenant du TCS et du TCC pourrait se déposer. Geens et al. (2009) ont mesuré des teneurs en TCS dans les poussières de dix-huit maisons et deux magasins en Belgique. Ils rapportent une teneur médiane dans les maisons de l'ordre de 220 ng.g⁻¹ et des teneurs similaires dans les magasins ;
- Enfin les revêtements de baignoire pourraient contenir du TCS et du TCC qui seraient par la suite relargués. En effet, le TCS a été interdit dans les produits de protection pour les revêtements en avril 2014 (décision d'exécution 2014/227/UE).

La contribution des volontaires est nulle dans le cas du TCC et de l'ordre de 29 % dans le cas du TCS. Enfin dans le cas du TCC, les produits apparaissent comme le contributeur majoritaire (61 %) de la contamination lors d'une douche. Au contraire, la part due aux produits dans le cas du TCS est minime (8 %).

Tableau 9 : Contribution moyenne de chaque source potentielle de contamination dans les eaux de douche

%	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	BzP	TCS	TCC
Eau (1)	1	1	0	1	0	2	5	4
Baignoire (2)	7	6	2	7	3	0	59	36
Volontaire (3)	44	59	46	72	65	0	29	0
Produits (4)	49	34	57	21	31	100	8	61

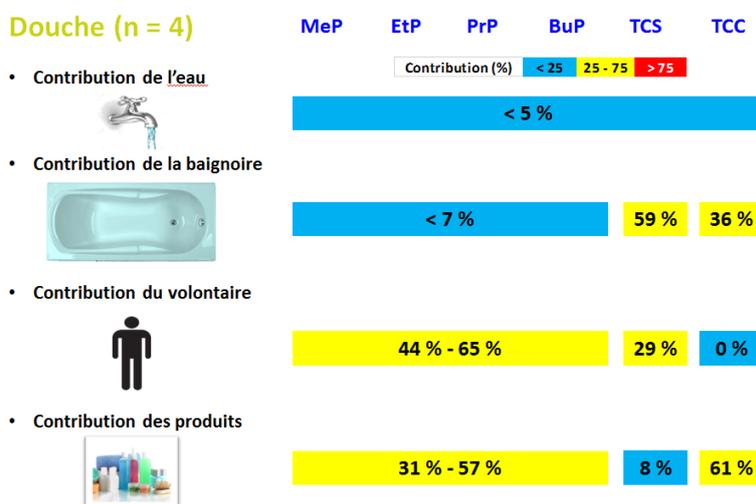


Figure 10 : Contribution des sources potentielles de contamination des eaux de douche

Contribution des sources potentielles dans les eaux de douche

La Figure 11 présente les contributions de chaque source potentielle à la contamination des eaux de lave-linge, les valeurs sont dans le Tableau 10. Pour toutes les molécules, la contribution de l'eau, du lave-linge et des produits est faible (17 % pour l'isoBuP) voire négligeable (<10 % pour les autres substances). Le linge est responsable de la quasi-totalité de la contamination de l'ensemble des eaux de lave-linge (4) : les contributions associées au linge sont de 98 % pour le MeP et le PrP, de 94 % pour l'EtP et enfin de 88 et 79 % pour le BuP et l'isoBuP. Cette surprenante constatation n'a pas été rapportée précédemment. Dans la littérature (Dodson et al. 2012, Eriksson et al. 2008, Lee et al. 2005), il est indiqué que les parabènes sont utilisés dans des produits à usage domestique ou industriel et plus précisément dans les produits de nettoyage et les colorants pour textile. Il est donc possible que les textiles soient traités par ces conservateurs, peut-être en vue de leur transport. Une étude de l'ANSES (2018) portant sur les relations entre effets sensibilisants ou irritants et présence de substances chimiques émet l'hypothèse que des parabènes sont utilisés dans les textiles. Une autre hypothèse serait un transfert de la peau vers les vêtements.

Tableau 10 : Contribution moyenne de chaque source potentielle de contamination dans les eaux de lave-linge

%	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
Eau du robinet	0	1	0	2	1
Lave-linge	1	5	1	17	8
Produits	1	0	1	2	3
Linge	98	94	98	79	88

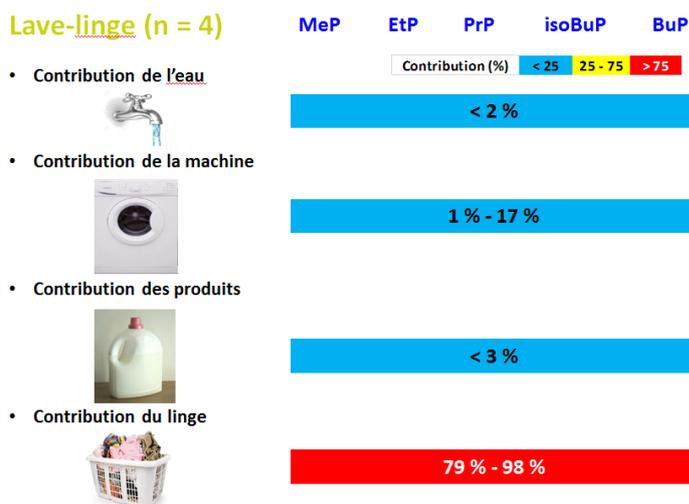


Figure 11 : Contribution des sources potentielles de contamination des eaux de lave-linge

1.2.3 Conclusion sur les eaux grises

Dans l'optique d'une réduction à la source de la contamination, l'objectif de cette première partie était d'identifier le niveau de contamination des eaux émises par les activités domestiques et de hiérarchiser ces activités. Grâce à un protocole d'échantillonnage original faisant appel à des volontaires, nous avons montré que toutes les eaux grises sont contaminées en parabènes, triclosan et triclocarban à des niveaux très variables à l'intérieur d'un type d'eau grise, comme entre les différentes eaux grises, allant de quelques ng/L à plusieurs centaines de µg/L. Nous avons pu identifier trois contributeurs majeurs à la contamination des eaux grises par les parabènes, le triclosan et le triclocarban : les eaux de douche, lave-linge et lave-vaisselle.

Suite à ces premiers résultats, nous avons décomposé des eaux de douche et de lave-linge en quatre échantillons distincts pour remonter à la source primaire (eau du robinet, matériau de la douche ou du lave-linge, produits cosmétiques ou lessiviels, volontaire ou habits). Le linge est apparu comme la source majoritaire de contamination des eaux de lave-linge par les parabènes avec des contributions allant de 79 % pour l'isoBuP à 98 % pour le MeP et le PrP. Dans le cas des eaux de douche, les volontaires et les produits apparaissent comme les principales sources de contamination en parabènes. Pour le TCS, les contributeurs majoritaires sont la baignoire (59 %) et le volontaire (29 %) alors que pour le TCC ce sont la baignoire (36 %) et les produits (61 %).

Ces résultats permettent de hiérarchiser les leviers sur lesquels jouer dans un objectif de réduction à la source des substances étudiées dans les eaux domestiques. Il pourrait être envisagé en perspectives d'étudier précisément les produits utilisés dans les textiles et la formulation des produits cosmétiques et détergents courants.

1.3 Qualité des eaux usées à différents niveaux du réseau d'assainissement

Le Tableau 14 résume les concentrations médianes (d10 et d90) en parabènes dans les différentes eaux grises et usées aux différentes échelles du continuum habitat – milieu récepteur.

1.3.1 Eaux grises reconstituées

À partir des concentrations mesurées dans les différentes eaux grises (Cf. paragraphe 1.2.1) pondérées par les volumes d'eau moyens consommés par chaque type d'eau grise sur la base de données d'Eau de Paris (Deshayes 2015), nous avons reconstitué des concentrations dans un mélange d'eaux grises qui serait rejeté au réseau. Cela nous permet de comparer les concentrations dans les eaux grises aux concentrations mesurées plus à l'aval du réseau d'assainissement.

$$\text{Équation 2 } [\text{Eaux grises}]_{\text{reconstituées}} = \frac{\sum [\text{Eau grise}]_i \cdot V_{\text{eau grise}_i}}{\sum V_{\text{eau grise}_i}}$$

Avec $[\text{Eaux grises}]_{\text{reconstituées}}$ la concentration dans le mélange d'eaux grises ($\mu\text{g.L}^{-1}$) et $[\text{Eau grise}]_i$ la concentration dans l'eau grise (i) en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et $V_{\text{eau grise}_i}$ le volume d'un type d'eau grise consommé par habitant et par jour ($\text{L.j}^{-1}.\text{hab}^{-1}$).

La Figure 12 présente les concentrations observées dans les eaux grises reconstituées (EGR). Pour chaque composé les médianes, d10 et d90 ont été déterminées. Le MeP a les concentrations les plus élevées avec une médiane de 2 300 ng/L, suivi du PrP et de l'EtP retrouvés à des concentrations médianes de 410 ng/L et 360 ng/L respectivement. Quant à eux, BuP et BzP sont quantifiés à des concentrations médianes relativement similaires de l'ordre 210 ng/L. Enfin, l'IsoBuP est le composé le moins abondant à 24 ng/L. Il n'existe pas d'autres études sur les eaux grises reconstituées, aussi aucune comparaison n'a pu être établie. Cependant, comme déjà mentionné, les parabènes à chaîne courte sont majoritairement utilisés d'après Routledge *et al.* (1998), ce que confirment les résultats de Andersen *et al.* (2007) dans les mélanges d'eaux grises issues de douches et lavabos.

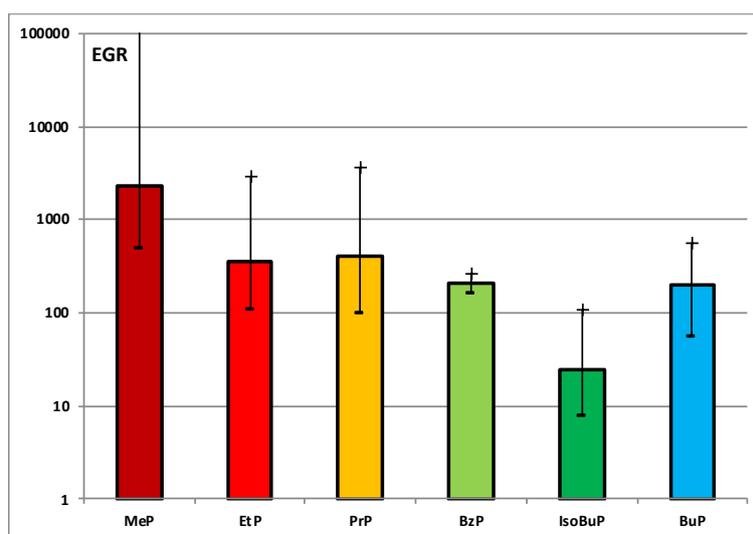


Figure 12 : Concentrations médianes (ng/L) avec d10 et d90 pour une eau grise reconstituée (EGR)

1.3.2 Contamination des eaux usées à l'échelle de la ville

Artisans. Les eaux usées provenant de deux salons de coiffure et de deux salons de beauté ont été analysées. Les variabilités spatiale et temporelle ont été étudiées. Pour la variabilité temporelle, les résultats des différentes campagnes d'un même site ont été interprétés à l'aide du rapport d90/d10, si ce rapport est inférieur à 2, on considérera qu'il n'y a aucune variabilité temporelle. L'étude de la variabilité spatiale s'appuie, quant à elle, sur deux tests statistiques (test t et test de Mann Withney). Ces tests permettent de comparer les variabilités au sein de deux échantillons. Ils donnent une valeur seuil appelée p ainsi qu'une valeur observée appelée t pour le premier test et z pour le deuxième. Ces tests partent de l'hypothèse qu'il n'y a pas de différence entre les deux échantillons. Si la valeur observée est supérieure ou égale à la valeur seuil alors l'hypothèse est validée. Dans le cas contraire l'hypothèse n'est pas validée, indiquant que les deux échantillons présentent des différences significatives. La totalité de ces tests sont réalisés avec un risque d'erreur de $\alpha = 0,05$. Le logiciel Past3 a été utilisé pour conduire ces tests.

Salons de coiffure. Pour les deux salons de coiffure, on remarque les mêmes tendances concernant la présence des différents composés dans les deux phases. Les MeP, EtP et PrP sont quantifiés systématiquement dans les phases dissoutes et particulières de tous les échantillons. Le BuP a été quantifié dans plus de 80 % des échantillons presque exclusivement dans la phase dissoute, c'est-à-dire pour 9 des 11 échantillons. L'IsoBuP et le BzP n'ont été quantifiés dans aucune des deux phases. Une variabilité spatiale a été mise en évidence entre les deux salons de coiffure par les deux tests statistiques. Celle-ci peut s'expliquer par des pratiques contrastées (nature et quantité des produits utilisés) et, éventuellement, par le nombre de clients et les « soins » donnés. Concernant la variabilité temporelle, à l'aide du rapport d90/d10 on remarque qu'elle est plus importante pour chaque molécule dans le premier salon de coiffure comparée au deuxième : pour le MeP ce rapport est de 27 pour le premier contre 3 pour le deuxième.

Les concentrations mesurées pour les deux salons de coiffure sont présentées Figure 13 et Figure 14. Les parabènes dominants sont, comme pour les eaux grises, le MeP, l'EtP et le PrP pour les deux salons de coiffure. Les plus fortes concentrations sont observées pour le deuxième salon de coiffure à l'exception du PrP (2 200 ng/L pour le premier salon contre seulement 700 ng/L pour le deuxième). L'écart le plus important est observé pour le MeP avec 25 800 ng/L pour le salon numéro 1 contre 12 200 ng/L pour le numéro 2. Le BuP, quant à lui, est quantifié à des concentrations similaires (~ 100 ng/L) dans les deux salons.

Salons de beauté. Comme pour les salons de coiffure, les MeP et PrP ont été quantifiés dans 100 % des échantillons en phase dissoute comme en phase particulière. En revanche, l'EtP présente un comportement plus singulier : il a été observé dans la phase dissoute de tous les échantillons mais dans seulement 4 échantillons sur 12 pour la phase particulière. Le BuP a été mesuré en phase dissoute dans 92 % des échantillons (11 sur 12) et à 75 % en phase particulière. L'IsoBuP a été quantifié en phases dissoute et particulière dans respectivement 25 % et 17 % des échantillons. Le BzP, n'a jamais été quantifié dans la phase dissoute, mais il a été mesuré dans la phase particulière pour 17 % des échantillons. De plus, il n'a été observé aucune variabilité spatiale d'un point de vue statistique aussi il a été décidé de regrouper l'ensemble des données issues des deux salons de beauté. Par contre il a été mis en évidence une variabilité temporelle.

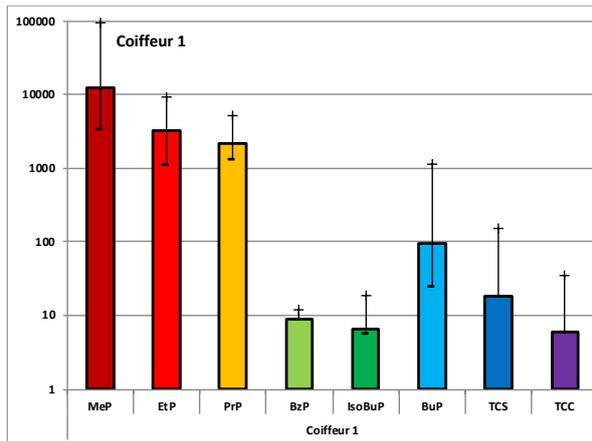


Figure 13 : Concentration médiane (ng/L) avec d10 - d90 dans les eaux usées issues du salon de coiffure numéro 1 (n = 7)

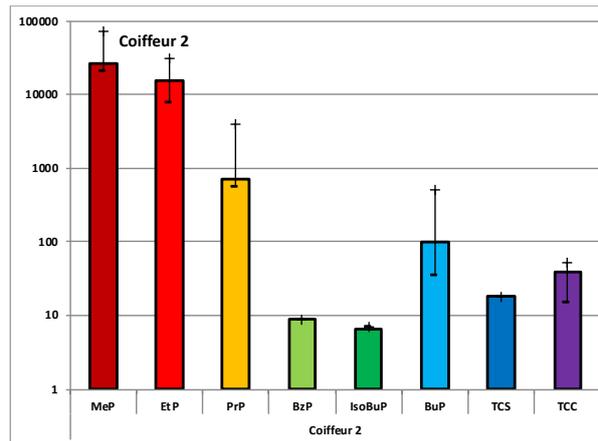


Figure 14 Concentration médiane (ng/L) avec d10 - d90 dans les eaux usées issues du salon de coiffure numéro 2 (n = 4)

La Figure 15 présente les concentrations médianes (ng/L), d10 et d90 de chacun des composés étudiés. Le parabène dominant est le MeP, suivi par l'EtP et le PrP. Ceci est en accord avec les observations de Geara-Matta (2012) pour les eaux usées transitant dans les émissaires de l'agglomération parisienne. Ces trois parabènes sont ceux majoritairement utilisés dans les produits de soins corporels du fait de leur importante solubilité. Il s'agit de parabènes à chaîne courte ; plus la chaîne est courte, plus le parabène est soluble. Comme le montre le Tableau 14, les niveaux observés dans les salons de beauté sont inférieurs à ceux des salons de coiffure. À titre d'exemple, pour le MeP, le niveau médian pour les salons de beauté est de 2 300 ng/L contre 17 000 ng/l pour les salons de coiffure. Le BuP se distingue des autres molécules car il est détecté à des concentrations similaires dans les effluents des deux artisans avec des niveaux médians à 104 ng/L pour les salons de coiffure et à 156 ng/L pour les salons de beauté. Enfin, l'IsoBuP et le BzP ont été détectés à des concentrations faibles comparés aux autres parabènes. En effet, ces molécules ont été détectées à des concentrations inférieures à leur LOQ ; sur les graphes, les concentrations fournies correspondent à LOQ/2. Ces sont des parabènes à chaînes longues qui sont moins utilisés dans les produits de soins corporels car moins hydrophiles que les parabènes à chaîne courte. De plus, Gasperi *et al.* (2014) rappellent que l'utilisation de ces deux parabènes dans les produits cosmétiques a été interdite en 2013 par la Commission Européenne (CE) dans le cadre du débat sur la sécurité de l'utilisation des parabènes comme conservateur dans le secteur cosmétique.

La qualité des eaux issues des salons de coiffure et des salons de beauté peut être comparée à celle des eaux grises reconstituées. En effet, on peut considérer que les produits utilisés dans ces salons seraient similaires à ceux qui contaminent les eaux grises issues des douches et des lavabos. Ces deux eaux représentent environ 50 % du volume d'eau consommée par habitant et par jour d'après Deshayes (2015). Les concentrations médianes des salons de coiffure sont cependant plus élevées que celles des eaux grises reconstituées comme indiqué dans le Tableau 14, laissant penser que les produits utilisés sont différents. La plus importante différence est observée pour le MeP avec des concentrations médianes de 17 000 ng/L pour les salons de coiffure (si on regroupe l'ensemble des données) contre seulement 2 300 ng/L pour les EGR. Les concentrations des salons de beauté sont globalement similaires à celles des EGR. En effet, la concentration en MeP est la même pour les deux eaux, soit 2 300 ng/L. Le PrP se distingue avec une médiane à 800 ng/L pour les salons de beauté contre 410 ng/L pour les

EGR. Globalement, la qualité des EGR est plus proche de celle des salons de beauté étudiés que de celle des coiffeurs étudiés. Le faible nombre d'échantillons ne nous permet pas de conclure sur les émissions de tous les artisans en lien avec les pratiques cosmétiques, mais nous pouvons tout de même conclure que les différences pratiques d'utilisation de produits cosmétiques entre les différents types d'eau influencent fortement la concentration en parabènes des eaux grises.

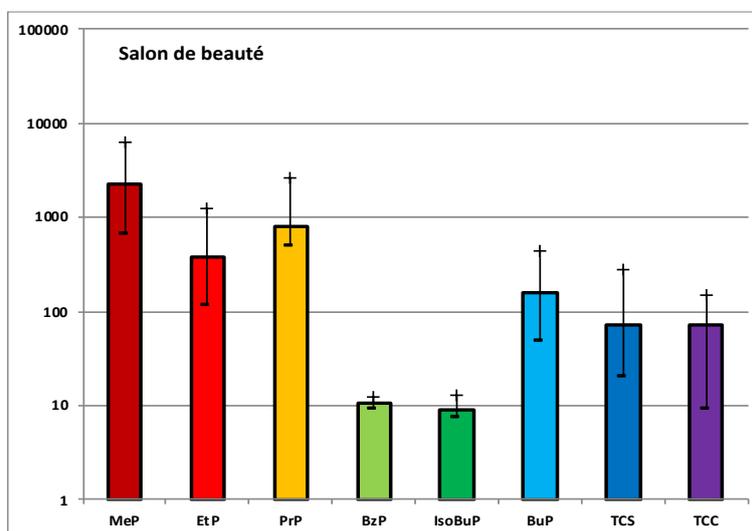


Figure 15 : Concentration médiane (ng/L) et d10 – d90 dans les eaux usées des salons de beauté (n = 12).

Hôpital. Les eaux usées issues d'un seul hôpital parisien ont été suivies. Les parabènes sont utilisés comme conservateurs dans les médicaments et comme désinfectants pour nettoyer des surfaces (Geara-Matta, 2012)(Geara-Matta 2012)(Geara-Matta 2012). Les MeP, EtP, PrP et BuP ont été quantifiés dans les phases dissoutes des cinq échantillons provenant de l'hôpital. Le BzP a été quantifié une seule fois dans la fraction dissoute et l'IsoBu jamais. Concernant la fraction particulaire, seuls le MeP et le PrP ont été quantifiés dans tous les échantillons contrairement aux autres molécules.

La Figure 16 présente les concentrations totales mesurées pour ces composés. Une étude de la variabilité spatiale n'est pas possible car nous avons analysé les eaux d'un seul hôpital. Cependant une variabilité temporelle a été mise en évidence via le rapport d90/d10. Ce rapport varie énormément d'une molécule à l'autre allant de 2 pour le BzP et l'IsoBuP à 85 pour le MeP. Contrairement aux eaux usées artisanales issues des salons de coiffure et des salons de beauté, ici ce n'est pas le MeP le parabène dominant mais le PrP. Ce parabène est retrouvé à une concentration médiane de 303 ng/L contre 193 ng/L pour le MeP. Le BzP et l'IsoBuP quant à eux sont retrouvés à des concentrations comparables à celles des eaux usées artisanales. Le TCS est le deuxième composé le plus retrouvé dans les échantillons de l'hôpital avec des concentrations de 180 ng/L. Les produits utilisés ont donc des compositions différentes de ceux utilisés dans les produits de soins corporels (comme par exemple ceux des salons de coiffure et de beauté). Les concentrations retrouvées sont donc cohérentes avec les pratiques des hôpitaux. Quant au triclocarban, il est retrouvé à une concentration médiane moins importante que dans les eaux usées artisanales. Dans la littérature on retrouve peu d'information sur son utilisation exacte et sur sa toxicité contrairement au triclosan (Geara-Matta, 2012).

Les faibles niveaux relevés en parabènes dans les eaux rejetées par cet hôpital pourraient, en partie, s'expliquer par les constats issus du projet BIOTECH (Biocides, Occurrence, Traitement et Effluents Hospitaliers). Pour identifier l'origine des biocides utilisés en milieu hospitalier, une enquête de terrain a été menée auprès d'une centaine d'établissements de santé sur la Communauté d'Agglomération du Grand Poitiers. Des informations ont été collectées auprès de dix-sept établissements. Aucun de ces établissements n'a indiqué utilisé le méthylparabène comme biocide. Le biocide le plus fréquemment par ces établissements est le chlorure de didécyl diméthylammonium (ou DIDAC). Lors d'une campagne exploratoire sur l'Agglomération du Grand Poitiers, le méthylparabène a toujours été observé à des niveaux inférieurs à sa limite de quantification en plusieurs points du réseau y compris en entrée de STEP.

Les concentrations en parabènes, triclosan et triclocarban sont rarement voire jamais étudiées dans les effluents hospitaliers, cette étude pourrait donc constituer une référence pour observer les changements de pratiques au sein d'un hôpital.

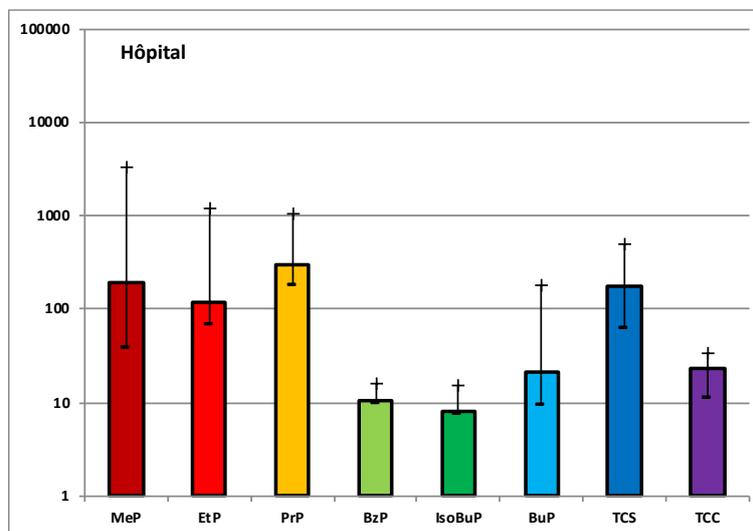


Figure 16 : Concentration (ng/L) dans les eaux usées issues de l'hôpital (n = 5)

1.3.3 Eaux usées à l'échelle de quartiers parisiens

Concernant l'étude des eaux usées à l'échelle de quartiers parisiens, il a été choisi d'étudier des bassins versant de deux quartiers parisiens contrastés. Il s'agit de bassins versants du 16^e arrondissement (BV1) et du 19^e arrondissement (BV2). La Figure 17 présente les concentrations mesurées pour ces deux bassins versants.

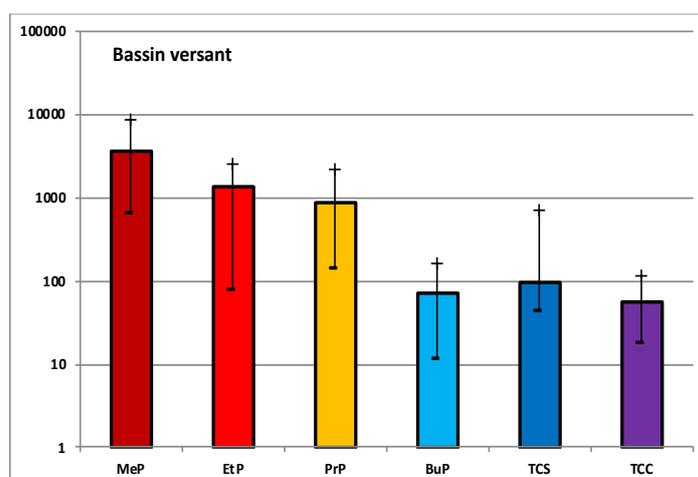
Fréquence d'observation. Le Tableau 11 présente le pourcentage de quantification dans les phases dissoute et particulaire pour chaque composé. Le BzP n'a été quantifié que dans peu d'échantillons en phase dissoute (24 %) comme en phase particulaire (6 %). L'IsoBuP a été observé régulièrement en phase dissoute à savoir dans 65% des échantillons mais n'a jamais été quantifié en phase particulaire. Dans toutes les eaux étudiées, le MeP est le seul composé à avoir été quantifié dans absolument tous les échantillons en phase dissoute comme en phase particulaire. Le PrP présente un comportement quasi identique au MeP contrairement à l'EtP dont la fréquence d'observation dans la phase particulaire est plus faible.

Tableau 11 : Fréquences d'observation moyennes (en %) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P*) sur l'ensemble des bassins versant étudiés

N = 17	D > LOQ	P* > LOQ
MeP	100	100
EtP	100	35
PrP	100	94
BzP	24	6
IsoBuP	65	0
BuP	88	6
TCS	76	18
TCC	100	94

Variabilité. Les deux bassins ont été, dans un premier temps, comparés en termes de variabilité temporelle sur la base du rapport d90/d10. Pour le BV1, le rapport d90/d10 est supérieur ou égal à 3 pour tous les congénères, sauf pour le BzP, pour lequel le rapport est proche de 1. Pour le BV2, la variabilité temporelle est plus marquée. En effet, le rapport d90/d10, est plus élevé pour tous les parabènes. Il s'échelonne entre 3 et 58 pour le BzP et l'EtP, respectivement. L'approche statistique montre qu'il n'existe aucune différence significative entre les deux bassins versants, aussi les données ont été regroupées. Comme on retrouve des concentrations similaires pour les deux bassins versants, il semble qu'il n'existe pas de différences entre les niveaux d'imprégnation par les parabènes des produits utilisés.

Concentrations. La Figure 17 présente les concentrations mesurées pour les deux bassins versants. Les résultats indiquent que le MeP présente une nouvelle fois une concentration médiane (3 600 ng/L) supérieure à celles des autres parabènes, suivi par l'EtP (1 400 ng/L) et le PrP (900 ng/L). Il est à noter que ces concentrations sont plus proches de celles des salons de beauté que celles des salons de coiffure. Les concentrations retrouvées dans les eaux usées à l'exutoire des bassins versants sont le reflet des eaux usées transitant sur les quartiers. Elles se situent toujours entre la concentration médiane maximale et la concentration médiane minimale des eaux analysées précédemment. Pour les MeP, EtP et PrP la concentration médiane maximale est retrouvée dans les eaux usées des salons de coiffure. Pour le BuP, elles sont retrouvées dans les salons de beauté.

**Figure 17 : Concentration (ng/L) dans les eaux usées issues des deux bassins versants (n = 17)**

1.3.4 Eaux usées à l'échelle de l'agglomération parisienne : les émissaires du SIAAP

La qualité des eaux usées a également été évaluée à plus grande échelle à savoir celle de l'agglomération parisienne en collaboration avec le SIAAP. Quatre stations de traitement des eaux usées (STEU) ont été étudiées. Ces STEU recueillent les eaux usées de Paris et la Petite couronne via différents émissaires comme présenté précédemment à la Figure 5. À l'est de l'agglomération parisienne, deux émissaires acheminent les eaux usées dans les STEU de Seine amont (SAM) et de Marne aval (MAV). À l'ouest, six émissaires alimentent les STEU de Seine centre (SEC) et Seine aval (SAV) : l'émissaire qui alimente Seine centre, qui n'avait pas été étudié par Geara-Matta (2012), et les cinq émissaires de Seine aval (Saint-Denis Achères (SDA), Clichy Achères via Argenteuil (CAA), Clichy Achères via Bezons (CAB), Sèvres Achères via Nanterre (SAN), Sèvres Achères via Rueil (SAR)). Tous les campagnes ont été réalisées par temps sec.

Fréquence d'observation. Les variabilités spatiale et temporelle ont été étudiées comme précédemment. Les cinq émissaires de SAV (SDA, CAA, CAB, SAN et SAR) ont été comparés deux à deux. Les tests t et Mann Whitney à $\alpha = 0,05$ ont montré qu'il n'existe aucune variabilité spatiale. Les données de ces 5 sites ont donc été regroupées. Pour évaluer la variabilité temporelle, les rapports d90/d10 ont été calculés pour chaque molécule. Pour les parabènes, ce rapport est inférieur ou égale à 4 excepté pour le BuP avec 7,5 soulignant l'existence d'une variabilité temporelle. Le TCS et le TCC, quant à eux, présentent une encore plus grande variabilité, en particulier le TCS avec un rapport d90/d10 de 71. La pollution d'une campagne à l'autre varie donc d'avantage pour ces deux molécules que pour les parabènes. L'étude de la variabilité spatiale a été étendue à tous les émissaires en comparant SAV aux autres émissaires : MAV, SAM et SEC, deux à deux. Les tests statistiques n'ont mis en évidence aucune différence significative confirmant les observations de Geara-Matta (2012) et Zedek (2016) sur l'absence de variabilité spatiale des concentrations dans les émissaires de l'agglomération parisienne. Leurs valeurs peuvent donc être rassemblées au vu d'une étude sur les fréquences d'observation de chaque composé dans la totalité de l'échantillons, en phase dissoute et particulaire.

Les fréquences d'observations en phases dissoute et particulaire des composés étudiés sont présentées dans le Tableau 12 sur l'ensemble des émissaires. Les MeP, EtP et PrP sont quantifiés dans 100 % des échantillons en phase dissoute. Le MeP est le seul à être également quantifié à 98 % en phase particulaire. Le BuP est le parabène à chaîne longue le plus quantifié en phase dissoute, soit dans 88 % des échantillons. Le BzP est quantifié dans seulement 6 échantillons en phase dissoute (14 %) et 1 échantillon en phase particulaire. L'IsoBuP est le parabène le moins quantifié en phase particulaire, soit dans 2 % des échantillons. En effet, il n'a été quantifié dans cette phase que dans un seul de tous les échantillons. Le TCS et le TCC, quant à eux, ont respectivement été quantifiés à 37 % et 74 % en phase dissoute, respectivement, ainsi que dans 30 % et 42 % des phases particulières des échantillons.

Tableau 12 : Fréquence d'observation des composés dans les deux phases dissoute (D) et particulaire (P*) exprimée en pourcentage sur les huit émissaires parisiens (n : nombre d'échantillons)

n = 43	D > LOQ	P* > LOQ
MeP	100	98
EtP	100	28
PrP	100	81
BzP	14	2
IsoBuP	40	2
BuP	88	16
TCS	37	30
TCC	70	42

Concentrations. Le Tableau 13 regroupe les concentrations totales médianes (D+P), d10 et d90 pour les cinq émissaires de SAV regroupés ainsi que celles des émissaires SEC, SAM et MAV. Ce dernier présente les concentrations médianes les plus fortes. Ces eaux apparaissent comme les plus contaminées de l'agglomération parisienne. Cela pourrait être la conséquence d'une occupation du bassin versant contrastant avec celles des autres bassins versants. Pour tous les autres émissaires, les concentrations sont similaires. Le MeP est le composé le plus abondant pour tous les émissaires avec des concentrations allant de 2 167 ng/L pour SEC jusqu'à 2 941 ng/L pour SAM. Si l'on considère l'ensemble des campagnes pour tous les émissaires, la concentration médiane totale du MeP est de 2 789 ng/L. Le parabène quantifié aux concentrations les plus faibles est de nouveau le BuP. Ses médianes oscillent entre 23 ng/L pour SAV et 106 ng/L pour l'émissaire de SEC. Les concentrations du BzP et du IsoBuP n'ont pas été renseignées dans le tableau car ces composés sont très peu quantifiés à des concentrations supérieures à leur LOQ, comme évoqué précédemment.

Tableau 13 : Concentration médiane (en ng/L), d10 et d90 des différents polluants quantifiés dans chaque émissaire de l'agglomération parisienne pour cette étude et d'après (Geara-Matta 2012).

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
SAV (tous les émissaires, n=20)	2 547 (1748 – 5 141)	1 104 (758 - 2 605)	982 (780-2 171)	-	58 (41 - 145)
SEC (n=7)	2 167 (670 – 6 400)	380 (120 – 1 200)	992 (622 - 1 349)	-	106 (43 - 242)
SAM (n=8)	2 941 (1 686 - 5 003)	1 392 (887 - 1 912)	1 029 (810 - 1 788)	-	38 (19 – 692)
MAV (n=8)	4 623 (3 601 - 7 858)	1 507 (1 175 - 2 574)	1 438 (1 202-2 202)	-	72 (19 - 726)
Total (n=43)	2 789 (1 617 – 5 064)	1 277 (753 – 2 524)	1 057 (763 – 2 129)	-	61 (15 – 143)
Geara (2012) ^a (n=28)	15 522 (33)	3 660 (25)	3 348 (20)	156 (39)	881 (37)

a : ensemble des données recueillies en 2010 pour sept émissaires, à savoir les cinq de Seine Aval et ceux alimentant Seine Amont et Marne Aval (moyenne et coefficient de variation en %)

Des tendances similaires ont été obtenues par Li *et al.* (2015) lors d'une étude sur des parabènes dans les eaux et les boues d'une STEU de Beijing (Chine), conçue pour 810 000 équivalents-habitants, d'un débit moyen de 200 000 m³/jour. Bien que les niveaux rapportés soient plus bas que ceux de l'agglomération parisienne, les parabènes retrouvés aux concentrations les plus élevées sont le MeP et le PrP à des concentrations respectives de 567 et 438 ng/L. EtP et BuP ont également été détecté à 140 ng/L et 27,9 ng/L respectivement. Ces quatre composés ont été détectés dans tous les échantillons alors que le BzP n'était pas quantifiable. En 2010, d'après Geara-Matta (2012), tous les composés présentaient des concentrations beaucoup plus importantes que celles évaluées lors de cette étude (Tableau 13). On constate donc très clairement que les concentrations en parabènes diminuent depuis 2010. Cette diminution s'explique par la substitution des parabènes comme conservateurs dans les cosmétiques par d'autres molécules, conséquence en partie de l'émission Envoyé Spécial (Bressy et al., 2014). Ainsi nous montrons qu'entre 2010 et 2015 le composé qui subit la diminution la plus importante est le BuP avec un facteur 10. Pour les autres composés, elles sont moins importantes. Des diminutions d'un facteur 4 pour le MeP et d'un facteur 2 pour l'EtP et le PrP ont été observées. Le BzP, quant à lui était quantifiable en 2012 mais ne l'est plus désormais.

Contribution. Pour l'ensemble des émissaires étudiés, la distribution des parabènes est donnée Figure 18. Conformément aux observations de Routledge *et al.* (1998), le MeP contribue à plus de la moitié de la contamination des eaux usées par les parabènes. Toutefois, il est intéressant de constater que la contribution actuelle du MeP (55 %) est moins importante que celle relevée en 2012 (Geara-Matta 2012) qui était de 66 %. À l'opposé, les contributions de l'EtP et du PrP augmentent de 7 %. Concernant les parabènes à chaîne longue, la contribution de BuP est passée de 4 % en 2012 à 1 % et celle de l'IsoBuP est passée de 1 % à 0,1 %.

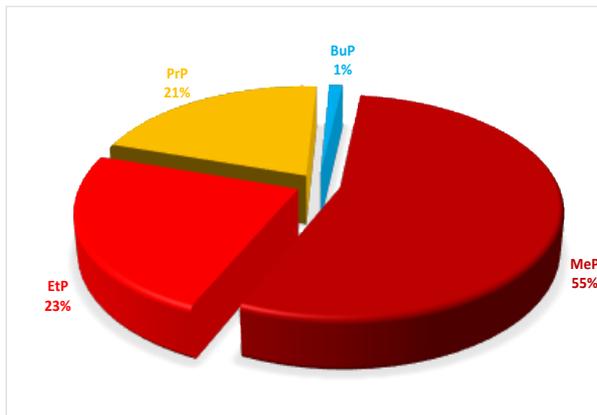


Figure 18 : Contribution des principaux parabènes observés dans les émissaires lors de cette étude(en pourcentage)

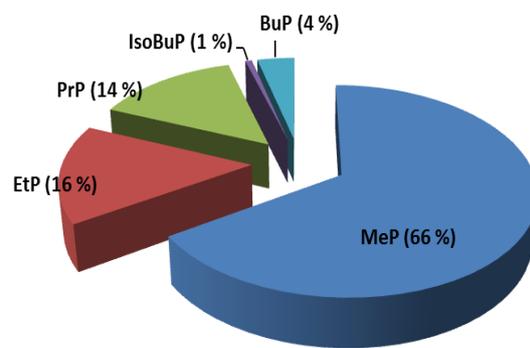


Figure 19 : Contribution des principaux parabènes observés dans les émissaires d'après (Geara-Matta 2012) (en pourcentage)

Tableau 14 : Concentrations médianes totales (D+P) et (d10-d90) en parabènes dans les eaux urbaines

ng/L	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	BzP
Eaux grises reconstituées (n=46)	2 300 (500 – 131 000)	360 (110 – 2 900)	410 (100 - 3 700)	24 (8 - 110)	200 (57 – 570)	210 (160 – 260)
Coiffeur 1 (n=7)	12 201 (3 258 – 91 743)	3 252 (1 081 – 9 187)	2 200 (1 306 – 5 156)		96 (24 – 1 119)	
Coiffeur 2 (n=4)	25 784 (20 766 – 70 782)	15 122 (7 660 – 31 030)	700 (568 – 4 022)	-	100 (8,9 – 680)	-
Salons de beauté (n=12)	2 300 (670 – 6 400)	380 (120 – 1 200)	800 (490 – 2 600)	-	99 (35 – 508)	-
Artisans (n=23)	5 500 (1 100 – 51 000)	1 200 (220 – 16 000)	910 (540 – 5 000)	-	120 (15 – 640)	-
Hôpital (n=5)	190 (38 – 3 300)	120 (69 – 1 200)	300 (180 – 1 000)	-	22 (10 – 180)	-
Bassins versants (n=17)	3 600 (640 – 8 700)	1 400 (78 – 2 500)	900 (140 – 2 100)	-	71 (11 – 64)	-
Émissaires du SIAAP (n=43)	2 800 (1 600 – 5 000)	1 200 (750 – 2 400)	1 100 (760 – 2 100)	-	61 (15 – 138)	-
Rejets de STEU (n=13)	38 (23 – 47)	5,6 (5,4 – 18)	18 (0,6 – 61)	-	-	-
DO (n=23)	1 000 (270 – 3 500)	280 (69 – 940)	280 (80 – 780)	-	26 (9,0 – 91)	
Seine en amont de Paris (n=8)	5,3 (4,3 – 9,3)	1,3 (1,0 – 1,9)	1,8 (1,6 – 4,2)	-	-	-
Seine en aval Paris (n=8)	18 (7,0 – 132)	6,4 (2,7 – 36)	5,4 (2,4 – 41)	-	-	-

1.4 Traitement en STEU

1.4.1 Concentrations en entrée et sortie de STEU

Un total de 7 échantillons d'eau brute et d'eau de rejet ont été analysés au cours du projet pour les STEU de Seine centre (SEC) et Seine aval (SAV). La Figure 20 ci-dessous représente les concentrations moyennes totales et dissoutes obtenues pour les parabènes dans ces échantillons. Pour l'eau brute de SAV, plusieurs émissaires étaient échantillonnés en parallèle et les valeurs représentées correspondent à la concentration moyenne pondérée par les volumes ayant transité dans chaque émissaire le jour des prélèvements.

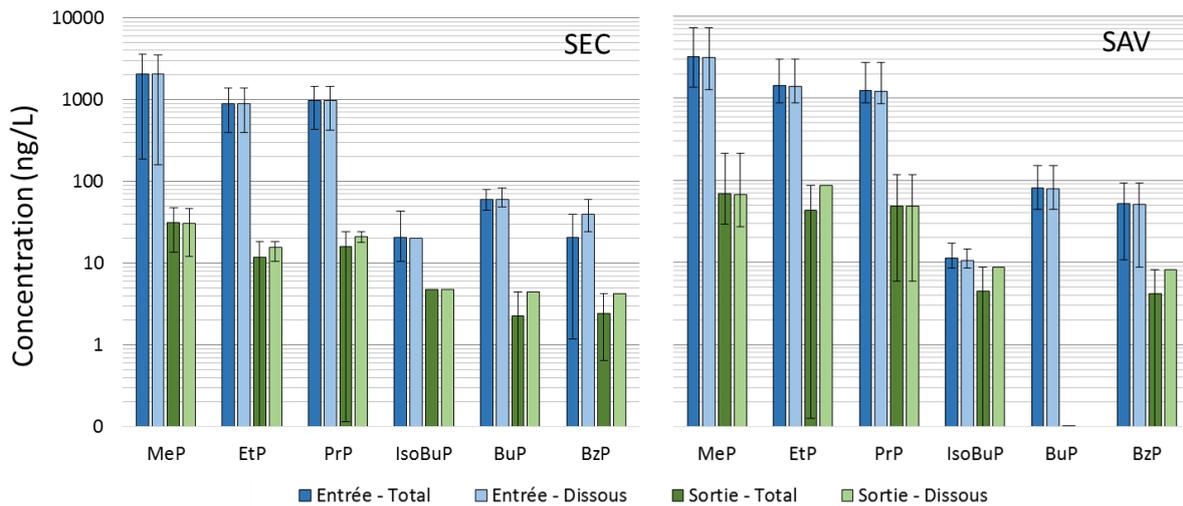


Figure 20 : Concentrations en parabènes en entrée et sortie des STEU de Seine centre et Seine aval

Tout d'abord, ces campagnes permettent de montrer que les eaux d'entrée des deux stations ont des niveaux de contamination en parabènes comparables. Sur 14 échantillons (7 à SEC et 7 à SAV), MeP, EtP et PrP sont quantifiés 14 fois, BuP 12 fois, IsoBuP 7 fois et BzP 4 fois. Globalement, des concentrations moyennes proches ou supérieures à 1000 ng/L sont retrouvées pour MeP, EtP et PrP, alors que des niveaux nettement plus faibles (inférieurs à 100 ng/L voir 10 ng/L) sont retrouvés pour IsoBuP, BuP et BzP. De plus, les concentrations retrouvées sont assez variables. Par exemple, la gamme de concentrations min et max retrouvées en entrée de STEU pour le MeP est de 190 – 3 600 ng/L pour SEC et 1 400- 7 300 ng/L pour SAV, ou de 400 – 1 400 ng/L à SEC et 880-3 000 ng/L à SAV pour EtP.

Ensuite, une baisse importante des concentrations en parabènes est observée entre l'entrée et la sortie des STEU. Sur 14 échantillons (7 à SEC et 7 à SAV), MeP est quantifié 12 fois, PrP 9 fois, EtP 6 fois, BuP et IsoBuP 3 fois, et BzP 4 fois. Après traitement en STEU, MeP, EtP et PrP ne sont plus retrouvés qu'à des concentrations moyennes allant de 10 à 80 ng/L. Par exemple, la concentration moyenne en MeP est divisée par plus de 60 à SEC et par 40 à SAV entre l'entrée et la sortie. De même, IsoBuP, BuP et BzP sont toujours retrouvés à des concentrations inférieures à 10 ng/L dans les rejets, lorsque ces molécules sont quantifiées. Cela démontre la contribution importante des STEU à la réduction des quantités de parabènes envoyées au milieu naturel via les rejets de STEU.

Enfin, il apparaît clairement que les parabènes sont quasiment exclusivement sous forme dissoute, que ce soit en entrée ou en sortie de STEU. En effet, la concentration dissoute représente plus de 98% de la concentration totale en moyenne pour l'ensemble des parabènes recherchés.

1.4.2 Abattement par les filières de traitement

Sur la base des concentrations entrée / sortie mesurées sur les STEU de SEC et SAV, des abattements ont été calculés pour les fractions dissoute, particulaire et totale. La Figure 21 ci-dessous représente les abattements moyens totaux calculés entre l'eau brute et le rejet pour les deux STEU étudiées. Les puces noires représentent des valeurs individuelles d'abattement pour lesquelles à la fois l'entrée et la sortie avaient des concentrations supérieures à la LQ, alors que les puces blanches correspondent aux abattements pour lesquelles la concentration en sortie de station était inférieure à la LQ. Dans ce dernier cas, l'abattement a été calculé en considérant une concentration en sortie égale à LQ/2, selon l'approche utilisée par Choubert *et al.* (2011) pour estimer l'abattement.

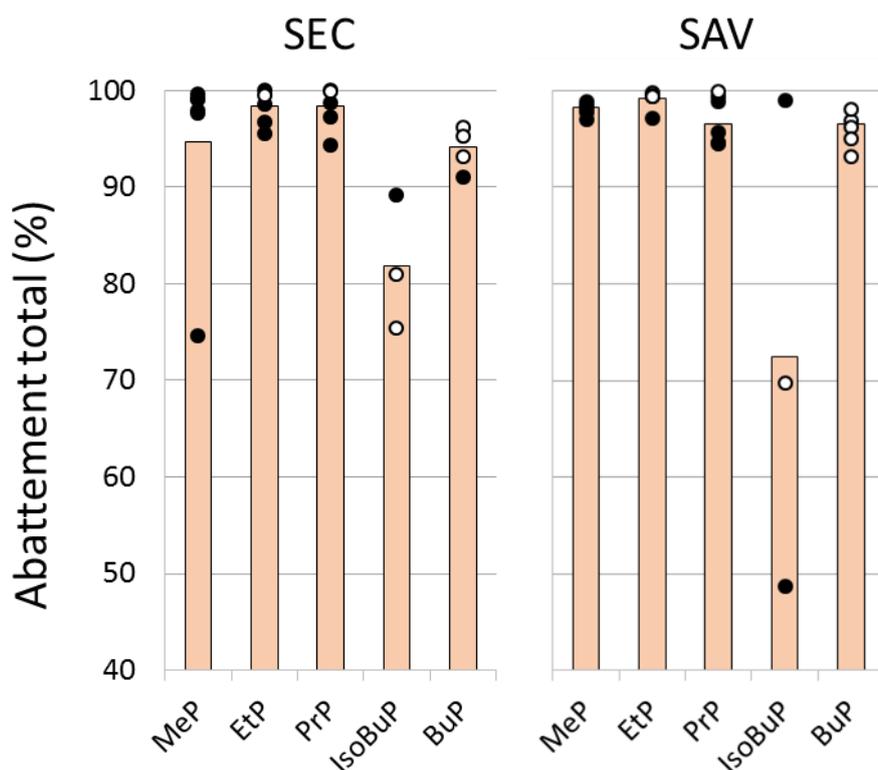


Figure 21 : Abattements totaux en parabènes observés sur les STEU de Seine centre et Seine aval

Il apparaît clairement que les filières de traitement des eaux des STEU de SEC et SAV sont très efficaces pour éliminer les parabènes des eaux usées. En effet, des abattements moyens supérieurs à 90% sont observés pour MeP, EtP, PrP et BuP, et compris entre 70 et 80% pour IsoBuP. Les niveaux de performance atteints sont très proches sur les deux STEU. Par ailleurs, tous les abattements individuels calculés sont supérieurs à 90% pour le MeP (une seule exception à SEC), EtP, PrP et BuP, ce qui témoigne d'une faible variabilité du comportement de ces composés sur les filières de traitement, ce qui n'est pas le cas pour IsoBuP.

1.4.3 Étude fine du comportement des parabènes au sein des filières STEU

Afin de mieux comprendre le comportement des parabènes au sein des filières de traitement des eaux usées, 3 campagnes spécifiques ont été réalisées en mars-avril 2015 sur la station de Seine centre. Des échantillons moyens-24h ont été réalisés à différents niveaux de traitement afin de déterminer quelles étapes de traitement participent le plus à l'abattement des parabènes en STEU. Ainsi, les parabènes ont été recherchés dans la fraction dissoute pour l'eau brute (EB), l'eau décantée (ED), l'eau décarbonée (E-Décarbonée), l'eau nitrifiée (E-Nitrifiée) et le rejet de la STEU. La Figure 22 ci-dessous présente les concentrations dissoutes moyennes mesurées lors de ces 3 campagnes, les barres d'erreur représentant le minimum et le maximum.

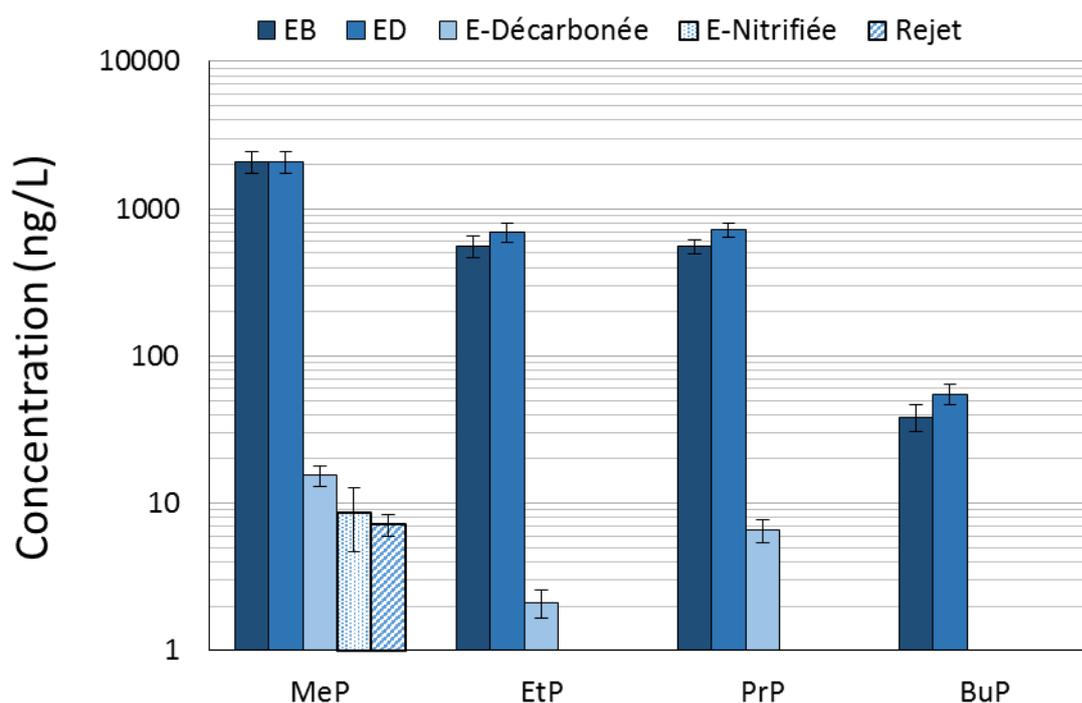


Figure 22 : Évolution des concentrations en parabènes le long de la filière de traitement de Seine centre

Les résultats de ces campagnes *filières de traitement* réalisées en 2015 permettent tout d'abord de conclure que l'étape clé de l'élimination des parabènes en STEU est le premier étage de biofiltration au cours duquel le carbone soluble présent dans l'eau usée est abattu. En effet, une baisse nette de concentration entre l'eau décantée et l'eau décarbonée est constatée, passant par exemple pour le MeP de 2 000 ng/L en moyenne à moins de 20 ng/L. Ensuite, les 2^{ème} et 3^{ème} étages de biofiltration permettent de réduire encore la concentration en parabènes comme en témoigne la non quantification de EtP et PrP dans l'eau nitrifiée ou la poursuite de la baisse de la concentration moyenne en MeP. Néanmoins, la contribution de ces étages est proportionnellement faible par rapport à celle du premier étage.

Ensuite, un autre phénomène est observable grâce à ces campagnes. Une légère augmentation de concentration est systématiquement constatée entre l'eau brute et l'eau décantée pour EtP, PrP et BuP. Pour expliquer cela, 3 hypothèses ont été identifiées.

Tout d'abord, la file de traitement des boues de la STEU produit des centrats et des eaux de lavement des fumées qui sont remis en tête de station, entre le point de prélèvement de l'eau

brute et les ouvrages de décantation. On pourrait émettre l'hypothèse d'un apport important de parabènes via ces retours en tête, qui entrainerait une augmentation de concentration. Afin d'étudier cette piste, 5 échantillons de centrats et d'eau de lavage des fumées ont été analysés en 2017. Le Tableau 15 ci-dessous fournit les concentrations totales mesurées en parabènes au sein de ces échantillons. Les concentrations retrouvées dans ces eaux de retour en tête de STEU sont inférieures ou équivalentes à celles retrouvées dans les eaux brutes arrivant à SEC. Ainsi, en considérant de plus que les volumes de retour en tête représentent moins de 10% du volume arrivant sur la STEU, les retours en tête ne semblent pas pouvoir expliquer l'augmentation de concentration en parabènes au niveau de la décantation.

La seconde hypothèse serait que les réactifs utilisés pour faciliter la décantation physico-chimique des particules dans les ouvrages de décantation contiennent des parabènes, constituant une source d'augmentation de la concentration. Afin de vérifier cette hypothèse, un échantillon de polymère anionique utilisé sur la station a été analysé en juin 2018 mais les résultats ne sont pas encore disponibles au rendu du livrable.

Tableau 15 : Concentrations totales mesurées en parabènes dans les eaux de lavage de fumées, de centrats et dans le polymère de floculation

	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	BzP
	Concentration totale en ng/L					
Eaux de lavage des fumées	7-9	3-4	0,2-5	0,2-5	0,4-4	NQ-4
Centrats	287-369	56-80	109-134	NQ-36	NQ-32	NQ-31

1.5 Qualité du milieu récepteur

1.5.1 Qualité de la Seine en amont et aval de l'agglomération Parisienne

Les qualités des eaux en amont et en aval de l'agglomération parisienne ont été comparées. Les sites choisis pour mesurer les concentrations de parabènes, du triclosan et du triclocarban sont Ablon en amont de Paris et Andrésey à l'aval de Paris. Huit campagnes ont été réalisées pour chacun des deux sites. Les tests statistiques (test t et test de Mann Withney) ont confirmé l'existence supposée d'une variabilité spatiale des concentrations entre l'amont et l'aval de Paris. La variabilité temporelle est plus marquée sur le site d'Andrésey (site aval) que sur le site d'Ablon. Sur ce dernier, pour toutes les molécules sauf le MeP, aucune variabilité temporelle n'a été constatée. Concernant les fréquences d'observations, le MeP est quantifié dans 100 % des phases dissoute et particulaire sur les deux sites. Le PrP est lui aussi observé aux mêmes fréquences dans les deux phases sur les deux sites. Pour les autres composés, les fréquences d'observation augmentent de l'amont à l'aval en phase dissoute, ceci est à relier à l'augmentation des concentrations (Figure 23).

La Figure 23 présente l'évolution des concentrations du TCS, du TCC et des parabènes majoritairement quantifiés (MeP, EtP et PrP) mettant en exergue une différence entre les concentrations entre l'amont et l'aval pour toutes les molécules. La différence la plus nette concerne le MeP avec une concentration médiane de 5 ng/L en amont et de 18 ng/L en aval.

Ceci est en accord avec la prédominance du MeP observée dans les rejets de STEU. Les écarts de concentration du TCS et du TCC sont faibles comparés aux parabènes à chaîne courte. En effet leurs concentrations médianes respectives en amont et en aval sont comprises entre 15 et 17 ng/L et entre 2 et 3 ng/L. Les parabènes à chaîne longue (BzP, IsoBuP et BuP) ont été observés tant à l'amont qu'à l'aval à des concentrations inférieures à leur LOQ.

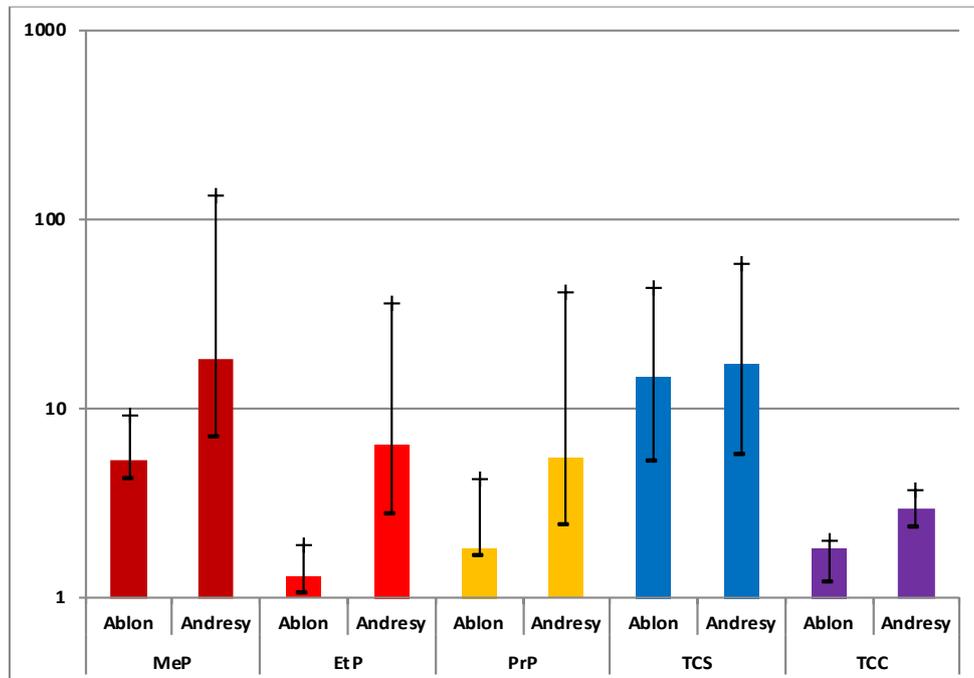


Figure 23 : Concentration médianes (ng/L), d10 et d90 en amont (Ablon) et en aval (Andresy) de Paris.

Quelle est l'origine de cette augmentation ? En dépit de leur abattement en STEU, comme cela a été évoqué précédemment, ces micropolluants sont toujours présents dans les rejets et sont ainsi transférés directement dans la Seine par temps sec et par temps de pluie. Cependant, ce n'est pas la seule source, les déversoirs d'orages ont aussi leur rôle à jouer dans le transfert en Seine lors d'événements pluvieux.

1.5.2 Déversoirs d'orage

Les déversoirs d'orage contribuent aux rejets de mélanges d'eaux usées et d'eaux pluviales, non traitées, directement dans la Seine. Pour évaluer l'importance de ces rejets, cinq déversoirs d'orage (DO) ont été étudiés : La Briche, Clichy (gérés par le SIAAP), et Alma, P208 et P209 (gérés par la Ville de Paris). Les deux premiers représentent plus de 80 % des volumes totaux déversés par les DO du SIAAP. D'après les données du SIAAP de 2014, ces DO ont déversé des volumes d'eaux d'environ 6 700 000 m³/jour pour Clichy et environ 4 650 000 m³/jour pour La Briche. Le troisième DO, celui d'Alma est moins important que les deux premiers. Un autre DO a été étudié mais il est particulier car il se compose de deux DO à faibles volumes appelés P208 et P209. On compte neuf campagnes pour La Briche et six pour Clichy contre seulement deux pour Alma et trois campagnes pour les DO P208 et P209. L'étude de la variabilité spatiale montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les DO de La Briche et de Clichy. Nous regrouperons par la suite les données obtenues sur La Briche et Clichy.

Le Tableau 16 présente les concentrations totales médianes (D+P) des parabènes pour tous les déversoirs d'orage suivis. Dans le cas des DO pour lesquels plus de trois campagnes ont été réalisées, les d10 et d90 ont été calculés. Dans le cas contraire, ce sont les valeurs min et max qui ont été renseignées. Comme pour les autres eaux urbaines, la prédominance du MeP, de l'EtP et du PrP est visible pour tous les DO. Le MeP est retrouvé aux concentrations médianes les plus élevées avec la plus forte variabilité d'un site à l'autre. Ce composé est quantifié à des concentrations allant de 348 ng/L pour P209 à 2 634 ng/L pour La Briche.

Tableau 16 : Concentrations médianes totales D+P et (d10 - d90) ou bien [min - max] en parabènes dans les eaux urbaines des déversoirs d'orage

ng/L	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	BzP
La Briche (n=9)	2 634 (1 006 – 4 102)	717 (263 – 1 248)	587 (213 – 809)	9 (8 – 19)	47 (9 – 87)	12 (11 – 22)
Clichy (n=6)	1 395 (865 – 2 535)	424 (276 – 696)	411 (221 – 564)	-	27 (17 – 75)	-
DO SIAAP (n=15)	2 364 (675 – 3 635)	537 (233 – 955)	443 (178 – 795)	-	40 (9 – 94)	-
Alma (n=2)	- [204 – 1 037]	- [74 – 278]	- [78 – 335]	-	- [8 – 24]	-
P208 (n=3)	398 [308 – 491]	67 [62 – 140]	98 [66 – 243]	28 [7 – 29]	28 [8 – 29]	23 [9 – 24]
P209 (n=3)	348 [86 – 572]	97 [35 – 104]	80 [54 – 116]	25 [9 – 26]	22 [9 – 24]	19 [11 – 21]
DO Ville de Paris (n=8)	371 (168 – 712)	86 (54 – 182)	89 (63 – 271)	-	23 (8 – 28)	-
Total DO (n=23)	1 037 (287 – 2 865)	278 (66 – 908)	285 (76 – 744)	-	26 (9 – 82)	-

La qualité des eaux rejetées par les DO dépend fortement des proportions d'eaux usées et d'eaux pluviales. A l'aide des données du SIAAP, ces proportions ont été déterminées pour chaque événement pluvieux étudié. Elles sont calculées à l'aide des conductivités de chacune de ces deux eaux et de la conductivité totale mesurée dans les déversements des DO. Les proportions ont été calculées suivant deux hypothèses :

- Hypothèse minimale : la conductivité des eaux usées est de 1170 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et celle des eaux de pluie est de 150 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;
- Hypothèse maximale : la conductivité des eaux usées est de 1050 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et celle des eaux de pluie est de 80 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Le Tableau 17 fournit pour les 23 déversements suivis, les débits et les pourcentages d'eaux usées. La proportion d'eaux usées est très contrastée d'un événement pluvieux à l'autre variant entre 2 % (pour P208) et 90 % (pour La Briche). Toutefois, il est intéressant de noter que pour les DO de la Ville de Paris les proportions d'eaux usées sont significativement plus faibles que celles des DO de La Briche et de Clichy., la plus forte proportion observée est de l'ordre de 40 % pour les événements étudiés.

Il semble y avoir un lien entre les pourcentages d'eaux usées dans les déversements et les concentrations en parabènes comme le montre la Figure 24 pour le MeP. Les concentrations augmentent avec la proportion d'eaux usées.

Tableau 17 : Caractéristiques des déversements suivis (n=23)

Déversoir	Date	Débit (m ³ /événement)	Eaux usées (%)
La Briche	16/09/2015	253 820	24 - 32
	03/03/2016	14 696	42 - 51
	10/03/2016	66 806	68 - 79
	27/03/2016	73 812	20 - 28
	12/05/2016	102 523	47 - 57
	22/05/2016	294 428	32 - 42
	23/05/2016	406 671	58 - 68
	27/02/2017	-	79 - 90
	06/03/2017	-	55 - 65
Clichy	27/03/2016	79 722	20 - 28
	12/05/2016	42 831	45 - 55
	22/05/2016	112 237	19 - 27
	23/05/2016	788 520	15 - 23
	01/03/2017	-	32 - 41
	05/05/2017	-	23 - 31
Alma	23/05/2016	-	15 - 23
	07/03/2017	-	26 - 35
P208	06/06/2017	-	2 - 10
	07/06/2017	-	5 - 13
	27/06/2017	-	25 - 33
P209	06/06/2017	-	5 - 12
	07/06/2017	-	4 - 11
	27/06/2017	-	28 - 36

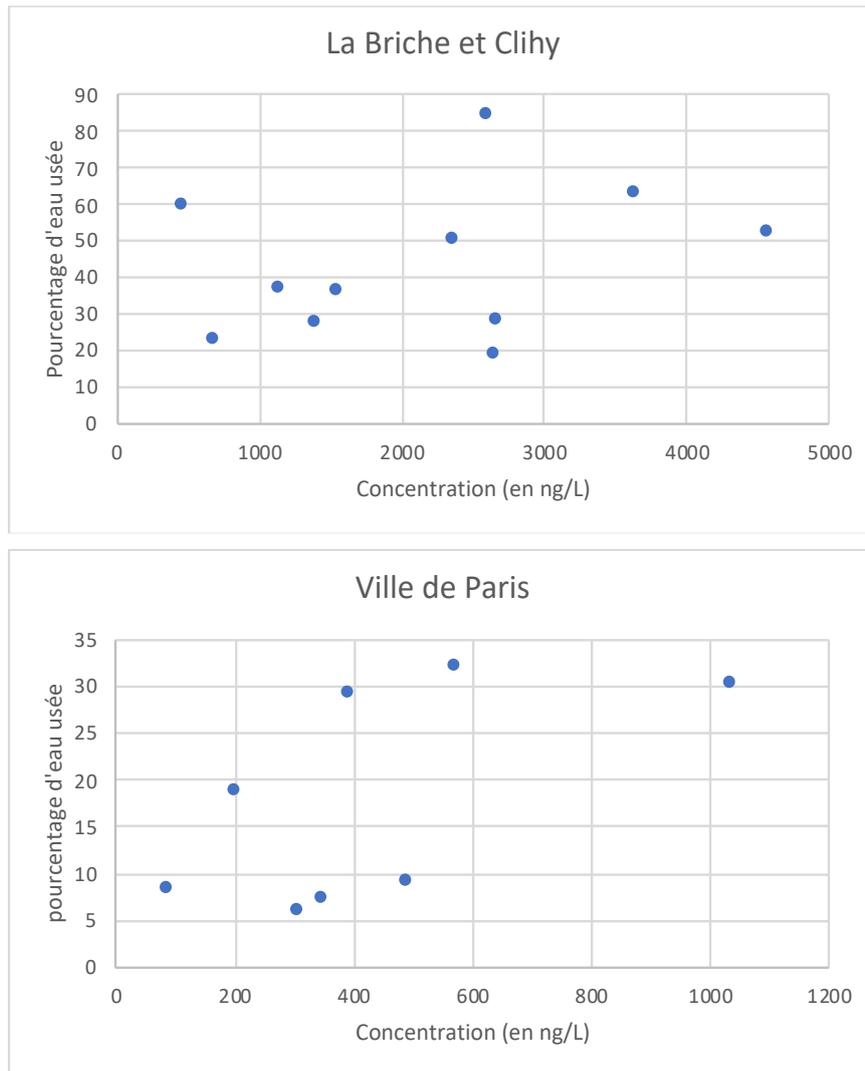


Figure 24 : Relation entre pourcentage d'eaux usées et concentration en MeP pour les DO de La Briche et Clichy ,et ceux de la ville de Paris.

2 Impact des conservateurs de cosmétiques sur la qualité des eaux urbaines : des molécules à l'impact global sur le milieu

Afin d'identifier le potentiel écotoxicologique des eaux en milieu urbain en relation avec la présence des molécules identifiées dans les formulations des cosmétiques, trois approches différentes ont été conduites à savoir les approches dites « par substances », sur « échantillons réels » et sur « échantillons synthétiques ».

Ainsi, « l'approche substance » a consisté en l'étude de la toxicité de certaines molécules seules ou en mélange sur un modèle biologique : le poisson zèbre ou zebra fish. L'approche « échantillons réels » a permis d'établir l'évolution du potentiel toxique et, in fine, l'impact sur le milieu récepteur, à l'aide de différents panels de bioessais, d'échantillons d'eaux grises, d'eaux usées, en différents points du réseau d'assainissement, et d'eaux de Seine. Enfin, lors de l'approche sur « échantillons synthétiques », des eaux grises synthétiques ont été reconstituées afin de juger de l'impact de différentes formulations (avec parabènes, sans parabène et bio), et donc indirectement des pratiques de consommation, sur les mêmes panels de bioessais que ceux utilisés sur « échantillons réels ». Dans une volonté de généralisation et de retour d'expérience, notre démarche nous a permis de présenter les limites et performances des bioessais utilisés pour évaluer l'impact des polluants émergents sur le vivant par leur application systématique à différents types d'eau rencontrés en milieu urbain.

Les données ont été acquises à la fois dans le cadre du projet Cosmet'eau mais également lors de la quatrième phase du programme OPUR « Observatoire des polluants en Île-de-France ».

2.1 Approche substances sur un organisme modèle : la larve de poisson-zèbre

2.1.1 Méthodes

2.1.1.1 Le poisson zèbre

Cette méthode a été mise en place par le Pr. Laure Garrigue-Antar et le Dr. Christophe Morin. Le poisson zèbre (*Danio rerio* ou *zebrafish* en anglais) est un petit poisson tropical robuste d'environ 3 cm qui est utilisé pour évaluer l'écotoxicité des substances chimiques (Hill 2005). L'espèce utilisée a été modifiée génétiquement (souche HB9) pour rendre certaines cellules nerveuses, les motoneurons, fluorescentes, permettant une observation directe du développement de ces structures. La Figure 25 montre des photos de larves bien développées. On observe la tête [1], les yeux [2], la queue [3] et la formation des nageoires latérale [4]. Le sac vitellin [5] se situe entre la tête et la queue et contient des éléments nutritifs nécessaires au développement. Cette partie du corps contient également la vessie natatoire de forme sphérique qui permet à la larve de flotter ou de se tenir droite dans l'eau et assure ainsi un bon développement.

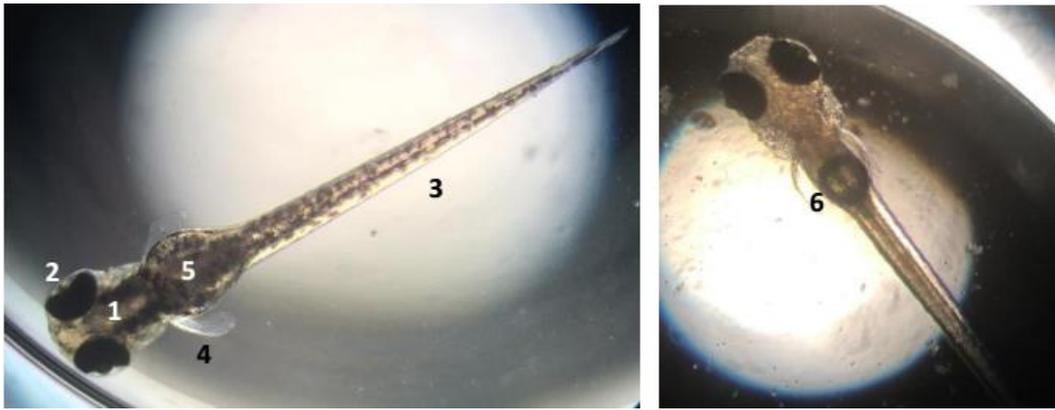


Figure 25 : Larves de poisson zèbre développées normalement (1 : tête ; 2 : yeux ; 3 : queue ; 4 : formation des nageoires latérale ; 5 : sac Vitellin ; 6 : vessie natatoire)

2.1.1.2 Test de toxicité embryonnaire

Après 24 h, les œufs fécondés sont prélevés à l'aide d'une pipette et un œuf est déposé par puits dans une plaque 96 puits (Figure 26). Le milieu transféré avec l'œuf est éliminé par aspiration à l'aide d'une pipette à cône fin et rapidement remplacé par 200 µL de la solution à tester préparée par dilution de solutions mères dans du milieu E3 (5 mM NaCl, 0,17 mM KCl, 0,33 mM CaCl₂, 0,33 mgSO₄) et ajustée si besoin à pH 7-7,5. Dix à douze œufs sont testés dans chaque condition et l'expérience est ensuite répétée sur 2 pontes différentes. Les plaques sont conservées à 28,5 °C dans un incubateur (voir Figure 26), observées chaque jour à la loupe binoculaire et éventuellement au microscope inversé (Axiovert 40C, Zeiss) pour la prise de photos. Les observations consignées sont les suivantes : éclosion (aux 1^{er} et 2^{ème} jours d'exposition), survie (à 48 h, 72 h et 6 jours, présence de malformation/œdème et évaluation comportementale (Cf. ci-dessous). La Figure 27 rappelle la chronologie des différentes étapes de la méthodologie.



Figure 26 : Incubateur (à gauche) et plaque 96 puits (à droite)

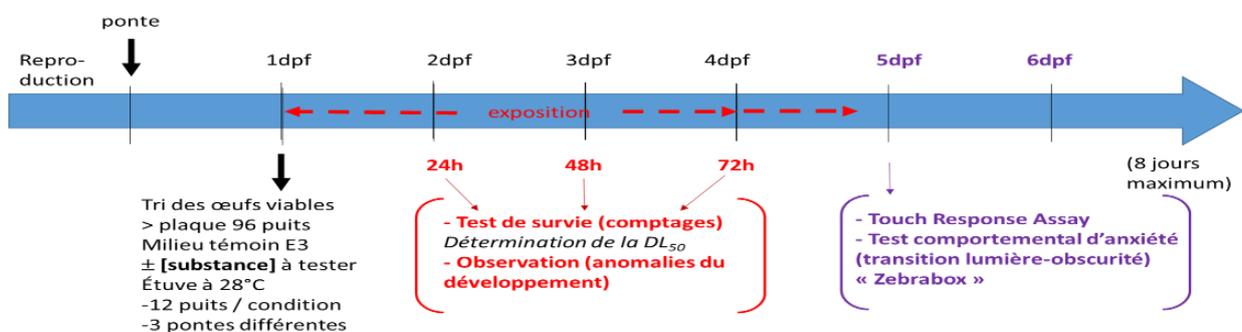


Figure 27 : Chronologie des différentes étapes de la méthodologie (dpf = day post fertilization)

2.1.1.3 Études comportementales

L'évaluation des dysfonctionnements locomoteurs est un facteur de détermination du niveau de la toxicité développementale et permet de caractériser les conséquences fonctionnelles des toxines sur les poissons. La locomotion est très largement utilisée comme un indicateur quantitatif qui mesure la toxicité comportementale chez les poissons zèbre. Ces derniers commencent à se mouvoir spontanément à partir de 21 hpf (hour post fertilization) puis leur motricité augmente et peut être considérée maximale à partir de 120 hpf. Nous avons donc effectué à 6 jours post-fécondation 2 types de tests comportementaux, le Touch Response Assay et le test de stress lumière/obscurité.

A-Touch Response Assay

Dans le Touch Response Assay (Figure 28), on évalue la capacité de réponse à un stimulus tactile codé par un indice (0 = aucun mouvement ; 1 = mouvement d'évitement limité ; 2 = tour complet du puits). La mesure de mobilité rend compte des capacités sensibles et motrices. Le score de mobilité correspond à la somme des indices attribués aux larves d'une même condition ; l'indice moyen correspond au score divisé par le nombre de larves vivantes. À partir de ces observations, et selon les concentrations testées, nous avons cherché à savoir si les molécules seules ou en mélange pouvaient, selon les concentrations utilisées, avoir un impact sur la mobilité des larves.

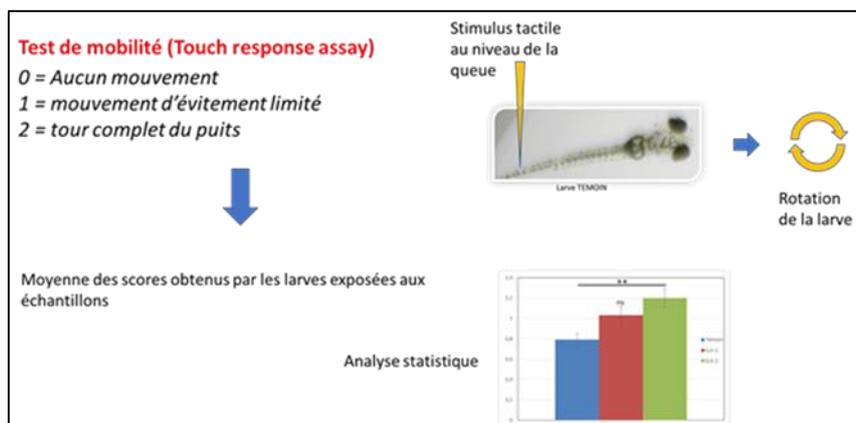


Figure 28 : Principe du Touch response assay, évaluation de la réponse à un stimulus tactile

B-Test de stress lumière/obscurité

Un autre type de test est effectué sur les larves à 6 jours, afin d'évaluer l'anxiété des larves soumises à un stress de transition lumière-obscurité, à l'aide d'une ZebraBox (ViewPoint, Figure 29), à laquelle est couplée une caméra pour suivre l'activité des larves. Une plaque 96 puits contenant des larves de 6 dpf, préalablement traitées avec les différentes substances, seules ou en mélange, depuis leur concentration environnementale et jusqu'à 10 000 fois cette concentration, est introduite dans la ZebraBox. Les larves sont d'abord soumises à une période d'acclimatation de 10min d'exposition à la lumière. L'acclimatation est suivie d'une période d'illumination totale (40 min) pour étudier l'activité spontanée des larves. Trois cycles successifs de 15 min chacun (10 min lumière suivie de 5 min dans le noir « lumière off ») ont été programmés pour évaluer les réponses aux changements des conditions lumineuses sous l'influence des substances. Chaque expérience a duré 95 min en incluant la période

d'acclimatation (Peng *et al.* 2016). Les distances moyennes parcourues par les larves sont mesurées, et les résultats font l'objet d'une analyse statistique (Anova suivi par un test post-hoc de Dunnett).

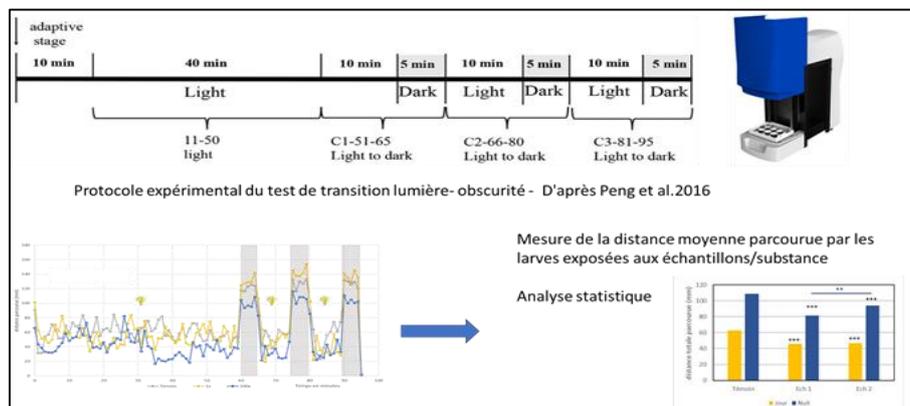


Figure 29 : Protocole expérimental du test de transition lumière – obscurité. Durée de l'expérience : 95 min: 1 h de lumière continue et 3 cycles de transitions lumière obscurité, chacun de 5min d'obscurité et 10min de lumière. La locomotion des larves de poisson zèbre est quantifiée avec le logiciel ZebraLab. (Fig. modifiée de Peng et al. (2016))

2.1.2 Résultats

2.1.2.1 Actions menées

Après avoir sélectionné différentes molécules utilisés dans les cosmétiques sans parabène (phénoxyéthanol (PE), méthylisothiazolinone (MIT), chlorphénésine (CPN), en incluant le méthyl parabène (MeP)) nous avons tout d'abord mené une approche écotoxicologique classique et étudié leur impact seules ou en cocktail sur le développement et la survie des larves de poisson zèbre (DL₅₀) à fortes concentrations. Nous avons également utilisé une approche environnementale, où le comportement des larves soumises aux molécules a été évalué, d'une part à l'aide du Touch response assay, et d'autre part grâce au test de stress lumière-obscurité aux concentrations mesurées dans l'environnement.

2.1.2.2 Résultats

A-Impact sur le développement et la survie (concentrations non environnementales)

La survie à 48 h et 72 h a été évaluée pour MeP, la MIT, le PE et la CPN, et les DL₅₀ ont été déterminées. Le Tableau 18 résume les EC₅₀ évaluées pour diverses substances.

Tableau 18 : DL₅₀ évaluées sur les larves de poisson zèbre pour le MeP et ses substituants

DL ₅₀	MeP	MIT	CPN	PE
48h	75.8 mg/L	40.9 mg/L	167 mg/L	-
72h	40.4 mg/L	33.5 mg/L	153 mg/L	-
Anomalies du développement	- Œdèmes - Mort dans l'œuf	- Œdèmes - Battements cardiaques faibles - Désagrégation des larves	- Œdèmes - Queues courbées - Accumulation de globules rouges	- Pas d'anomalie évidente

Ces résultats montrent que le MeP, mais aussi ses substituants MIT et CPN affectent le développement et la survie des larves. En revanche, le PE ne provoque aucune anomalie ni aucune modification du taux de survie des larves.

Le PE est très souvent utilisé dans les produits cosmétiques pour amplifier l'effet des autres conservateurs (Lundov *et al.* 2011). C'est pourquoi, après avoir évalué l'effet des substances seules sur le développement des larves, l'effet du PE sur les courbes dose-réponse des autres substances a été testé. Le PE étant autorisé à 1 % dans les produits cosmétiques et le méthylparabène à 0,4 %, il a été décidé de tester un ratio PE/MeP constant égal à 2. Comme le montre la Figure 30 (panel gauche), la présence du PE modifie l'écotoxicité du MeP. Le taux de survie augmente en présence de PE, mais des anomalies importantes apparaissent à plus basse concentration. Il s'agit d'effets tératogènes importants conduisant par exemple à des malformations de la tête, de queues courbées, d'œdèmes, et de vessies natatoires non gonflées (Figure 30, panel droit). En particulier, la vessie natatoire de toutes les larves exposées au mélange est plate. Cet organe assurant la flottaison du poisson, la larve ne pourra pas survivre très longtemps. Ces malformations ne sont pas observées pour les larves exposées au MeP seul, ce qui met en évidence une synergie de ces deux substances (effet cocktail).

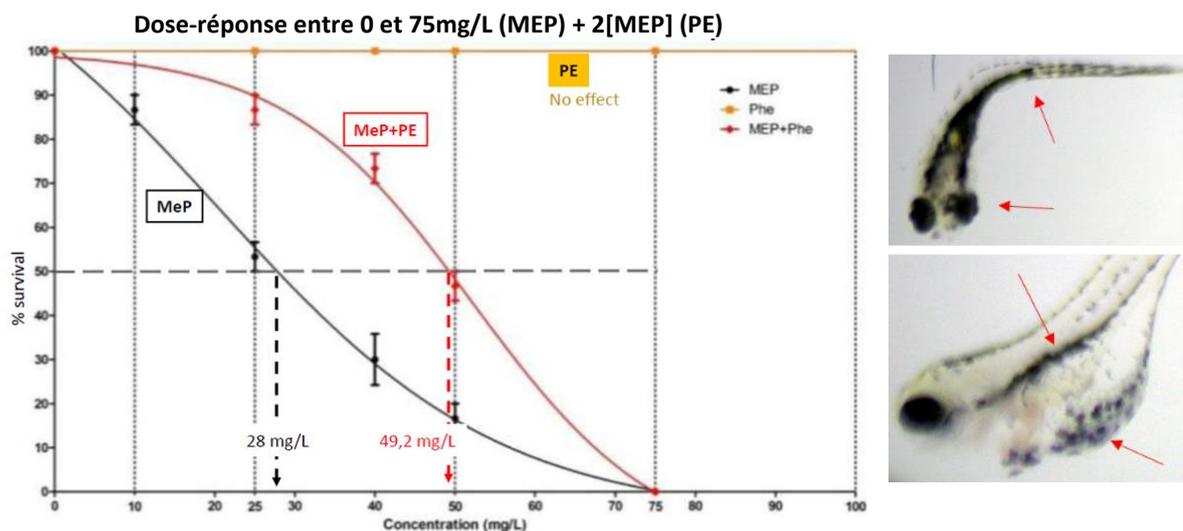


Figure 30 : Comparaison des courbes dose-réponse du MeP avec et sans PE sur la survie des larves à 6 dpf (panel gauche). Anomalies observées en présence du mélange MeP/PE : malformation de la tête, queue courbée, œdème, vessie natatoire non gonflée (panel droit).

B- Impact sur le comportement des larves (concentrations environnementales)

Les tests de toxicité précédemment présentés sur les substituants seuls ou en cocktail ont été complétés par des tests comportementaux (Touch Response Assay et Test de stress lumière/obscurité) effectués à 6 jours post-fécondation. Nous avons cherché à évaluer en particulier leur sensibilité respective à des concentrations en polluants susceptibles d'être trouvées dans l'environnement. Celles-ci ont été établies sur la base d'une étude bibliographique (Rafoth *et al.* 2007; Kimura *et al.* 2014; Peng *et al.* 2016) avec [MeP] : 0.7µg/L ; [MIT] : 0.05 µg/L ; [CPN] : 0.16µg/L ; [PE] : 14 µg/L.

Toutes les molécules ont été testées seules et avec certaines combinaisons.

1- Le Touch response assay (toutes concentrations)

D'une manière générale, les courbes d'évitement de stimulus mécanique correspondant aux molécules seules ne renseignent pas de manière exhaustive l'effet toxique des concentrations croissantes sur les larves (Figure 31). En effet, il semble que le traitement des larves avec du MIT et CPN n'induit aucun effet sur l'évitement du stimulus, les larves traitées avec le MIT montrant une légère diminution de la mobilité lorsque la concentration du MIT dans le milieu est augmentée. Seule la concentration correspondant à 5 000x du PE (0.7mg/L) induit une hypolocomotion significative des larves par rapport au témoin (non montré).

L'analyse de l'allure des courbes dose-réponse a permis de mettre en évidence qu'à 6dpf, les combinaisons testées (PE+MIT, MeP+PE, MIT+CPN, Mep+MIT, CPN+PE+MIT) à faibles doses (1X=concentration environnementale ; et 100X = 100 fois cette concentration) ne provoquent pas non plus de variation de la motricité par rapport aux témoins. Le mouvement d'évitement du stimulus mécanique par les larves (6dpf) des conditions 1X et 100X était semblable à celui des larves témoins. À partir de concentrations plus élevées (>100x), les mélanges CPN+PE+MIT, MIT+CPN et MeP+PE provoquent une hypolocomotion et donc une réponse limitée des larves au stimulus.

Les mêmes tests, effectués à 5dpf, 7dpf et 8dpf, ont montré des résultats équivalents. Nous avons donc conclu que ce test n'est pas suffisamment sensible pour évaluer les effets de ces molécules à des concentrations environnementales.

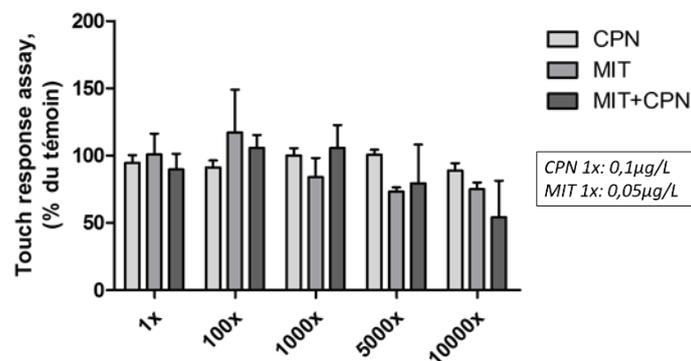


Figure 31 : Touch Response Assay – exemple de larves 6 dpf traitées à la CPN, et au MIT seuls ou en mélange. On n'observe pas d'effet significatif des molécules seules ou en mélange à faibles concentrations. A forte concentration, le mélange diminue la réactivité

2- Test de stress lumière/obscurité (concentrations environnementales)

Nos expériences avec la ZebraBox ont porté sur le MeP, la MIT, la CPN, et le PE seuls ou en combinaison, à concentration environnementale (1X).

Les distances maximales parcourues correspondant aux pics observés sur les courbes (Figure 32), se situent à l'interface de la transition lumière-obscurité. En effet, la transition lumière-obscurité induit une anxiété chez les larves, qui se traduit par hyperlocomotion tandis que la transition obscurité-lumière permet un retour à une activité normale.

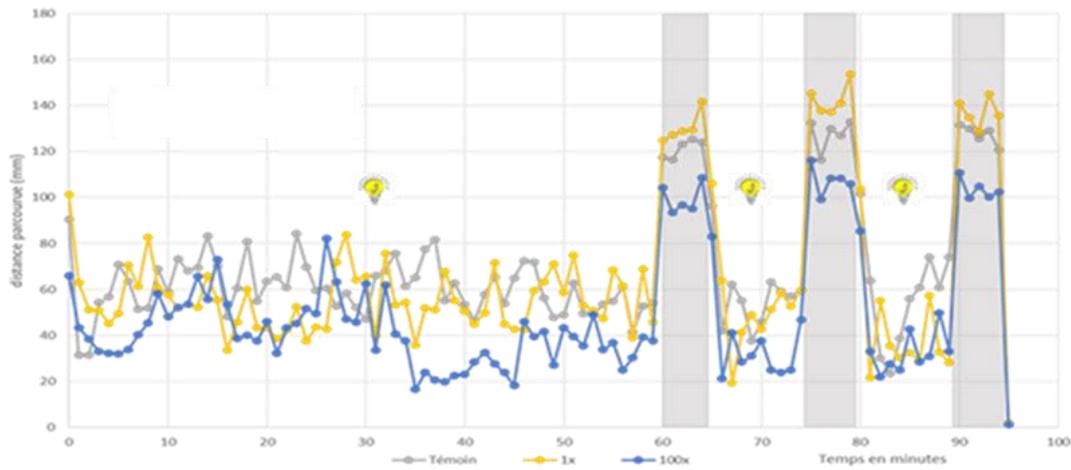


Figure 32 : Exemple de profil obtenu suite à l'exposition des larves (contrôle : gris) à un mélange de molécules à concentration environnementale (jaune) et à 100 fois cette concentration (bleu) et soumises au stress de transition lumière – obscurité. Les mouvements sont suivis grâce au logiciel zebralab. Les zones sombres représentent les périodes d'obscurité.

Comme le montre la Figure 33, en phase de lumière, nos résultats montrent les molécules seules, à l'exception du PE et des différents mélanges, ont un effet hypolocomoteur significatif par rapport au témoin. De façon inattendue, ces effets d'hypolocomotion des molécules seules ne sont plus significatifs quand celles-ci sont en mélange, quel que soit le nombre de molécules en jeu. En revanche, on observe une hyperactivité en présence du mélange CPN/PE à la concentration environnementale. En période d'obscurité, aucun effet n'est observé, sauf pour le mélange MIT/CPN.

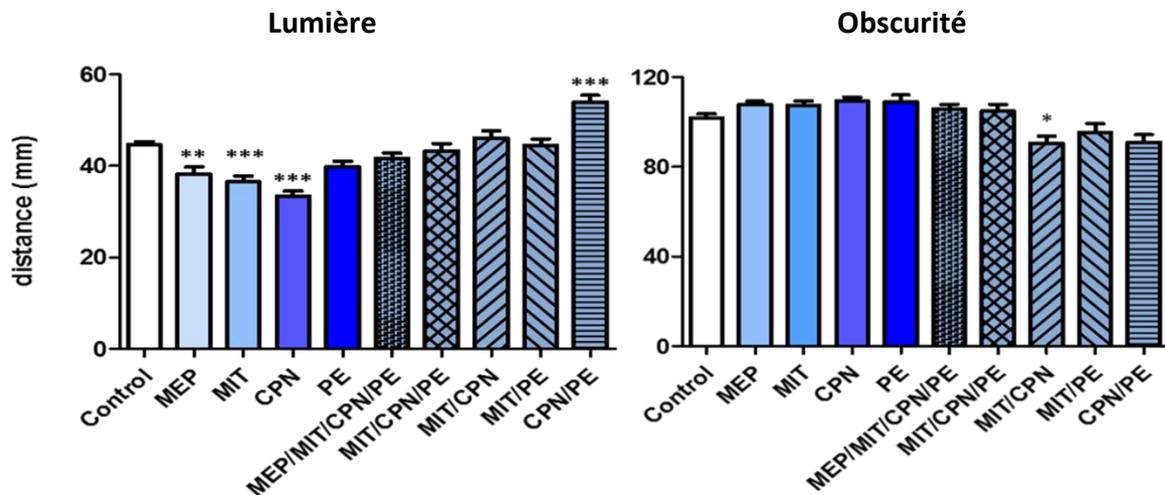


Figure 33 : Effet des molécules MeP, CPN, MIT et PE, seules ou en combinaison, à leur concentration environnementale, sur l'activité de nage des larves à pendant la phase de lumière (gauche) et d'obscurité (droite). La distance parcourue (\pm SEM) par minute est représentée. Analyse statistique (Anova suivi par un test de Dunnett post hoc) : ***: $p < 0.001$; ** : $p < 0.01$; * : $p < 0.05$.

2.1.3 Conclusions

Au cours de cette étude, les DL₅₀ du MeP, de quelques-uns de ses substituants (MIT, CPN) et du PE, souvent présent en association avec les précédentes, ont pu être déterminées en utilisant un modèle de larves de poisson-zèbre. À ces concentrations, des anomalies variées sont observées, et les larves présentent une diminution de réponse au stimulus tactile à partir de doses élevées de ces molécules. Ces concentrations correspondant à 1000 à 10000 fois la concentration environnementale mesurée pour les molécules, elles sont peu réalistes et informatives par rapport à celles mesurées dans l'environnement. En menant une série d'expériences avec ces molécules seules ou en mélange aux concentrations environnementales, le test d'évitement tactile (touch response assay) s'est révélé insuffisamment sensible. Au contraire, les résultats obtenus avec le test de stress lumière-obscureté montre que ce test est sensible à ces concentrations très basses, de l'ordre du microgramme/L, et permet de mettre en évidence un effet délétère des molécules sur le comportement des larves. Ces résultats montrent également que l'effet des combinaisons de ces mêmes molécules ne peut pas être anticipé, certains composants pouvant compenser l'effet d'un ou des autres.

L'utilisation du modèle des larves de poisson zèbre est un outil robuste et prometteur pour évaluer les impacts écotoxicologiques des parabènes et de leurs substituants dans l'environnement. En particulier, ce modèle pourrait permettre de générer des jeux de données sur les effets cocktails, qui restent à ce jour peu documentés en conditions environnementales.

2.2 Approche bioessais sur échantillons synthétiques : étude des formulations de cosmétiques

2.2.1 Rappel de la méthode

Afin de comparer le potentiel toxique de trois stratégies de formulation de cosmétiques, des eaux grises synthétiques simplifiées ont été réalisées par dilution de produits contenant ou non des parabènes ou encore biologiques, en s'appuyant sur des données de consommation .

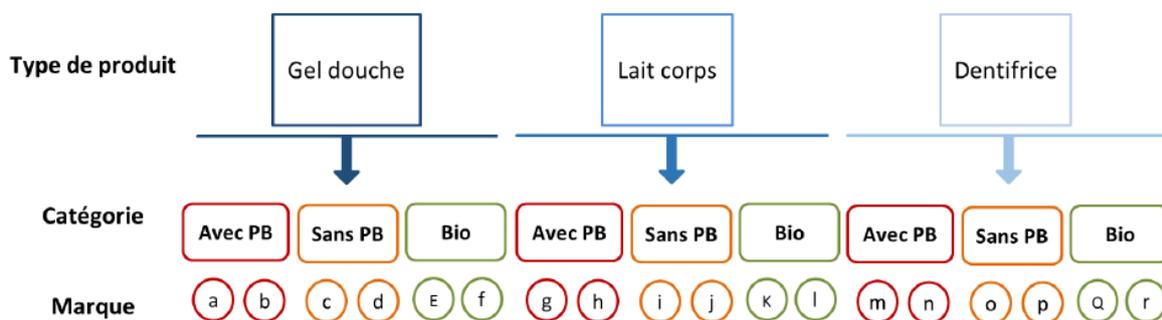


Figure 34 : Méthodologie suivie pour évaluer le potentiel toxique de trois différentes stratégies de formulations des cosmétiques

Trois catégories de produits reflétant différentes pratiques de consommation autour de la problématique de la substitution des parabènes ont été considérées : avec parabènes, sans parabène, et biologique. Pour le choix des produits sans parabène, ceux portant explicitement une mention « sans parabène » ont été privilégiés. Les produits bio sélectionnés sont labélisés

Ecocert ou *Cosmebio*. Ces deux labels n'autorisent pas les conservateurs suivants : acide benzoïque et son sel de sodium, acide déhydroacétique, alcool benzylique, acide sorbique et son sel de potassium. Les produits n'ont pas été analysés pour vérifier l'adéquation entre les mentions portées et leur composition réelle. Une surveillance de marché conduite par l'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé en 2009 (Afssaps, 2009) a montré que les non-conformités des produits biologiques ou sans parabène vis-à-vis des conservateurs étaient exceptionnelles. Ces trois catégories ont été déclinées au sein de trois types de produits quantitativement très utilisés et de texture différente : gel douche, lait corporel et dentifrice. À la différence des gels douche ou dentifrices, l'utilisation des laits corporel n'implique pas leur déversement immédiat dans le réseau d'eau usée. Néanmoins, il est possible qu'une partie puisse rejoindre le réseau à distance de l'utilisation lors de la douche ou du lavage de vêtements imprégnés. De plus, le marché des produits cosmétiques voit actuellement l'apparition de laits destinés à être appliqués sous la douche. Deux marques de produits de chaque catégorie ont chaque fois été considérées. La stratégie suivie est récapitulée sur la Figure 34.

Afin de refléter la pratique réelle, les échantillons ont été réalisés sur la base de données de consommation. Deux possibilités ont été envisagées pour le choix des concentrations : la première consistait à considérer les quantités de produit et d'eau utilisées lors d'une utilisation, et la seconde à replacer la consommation à l'échelle de la journée en utilisant les quantités journalières consommées. L'une est très proche de la pratique, tandis que l'autre considère la consommation moyenne sur une journée et intègre l'étape de dilution au sein de l'ensemble des eaux grises, ce qui se rapproche de ce qui sera déversé dans le réseau d'assainissement. Cette deuxième approche permet de considérer un volume d'eau (usée ou grise) moyen unique pour l'ensemble des produits alors que la première nécessite d'évaluer des volumes particuliers (douche, brossage des dents), plus sujets à variabilité. C'est donc la seconde option qui a été retenue.

Tableau 19 : Volume d'eau consommé par habitant, par type d'utilisation (en l/j/habitant), issu de Deshayes et al. (2015)

Utilisation	CIEAU ^a (2012)	Eau de Paris ^b (2013)	SEDIF ^c (2013)	Deshayes et al. (2015)
Douches/bain	49	46,8	57-78	46,8
Toilette	25	24	30-40	24
Lave-linge	25	14,4	18-24	14,4
Vaisselle et lave-vaisselle	12	–	15-20	12
Jardin	8	–	9-12	ND
Préparation repas	9	12	9-12	ND
Eau de boissons	1	1,2	1,5-2	ND
Autres utilisations	8	21,6	9-12	ND
Sols	–	–	–	0,53
Lavabo	–	–	–	7,2
Total	137	120	150-200	120

a : www.cieau.com ; b : www.eaudeparis.fr ; c : www.sedif.com ; ND : non déterminé.

Les données de Ficheux et al. (2015, 2016) ont permis de calculer les masses moyennes journalières consommées, et un volume de 96 l (données de consommation dans le Tableau 19) ont été retenus pour le calcul des concentrations (Tableau 21). En pratique, de l'eau du robinet a été ajoutée par pesée à des aliquots de produits pour atteindre les concentrations

visées. Pour tester la répétabilité du protocole le pH, la conductivité et le carbone organique dissous (COD) ont été mesurés sur des triplicats des trois types d'échantillons à des concentrations de type eaux usées. Pour préparer la mesure du COD, 2 ml d'acide orthophosphorique (H₃PO₄, à 85 %) ont été ajoutés à 38 ml d'échantillon dans des tubes en verre de 40 ml fermés avec des bouchons possédant un septum en téflon. Les tubes ont été conservés à 4 °C jusqu'à l'analyse par un analyseur de carbone Shimadzu. Avec des coefficients de variation ne dépassant pas 7,5 %, les trois paramètres ont montré une faible variabilité (Tableau 22) indiquant que le protocole est correctement répétable.

Tableau 20 : Paramètres mesurés sur les échantillons pour tester la répétabilité du protocole. Moyenne ± écart-type (coefficient de variation en %). n = 3 pour chaque type d'échantillon

	pH	Conductivité (µS/cm)	Carbone organique dissous (mg/l)
Gel douche	7,4 ± 0	589,33 ± 2,52 (0,42)	5,34 ± 0,40 (7,5)
Lait corps	7,4 ± 0	582,33 ± 0,58 (0,10)	4,71 ± 0,15 (3,18)
Dentifrice	7,4 ± 0	583,33 ± 2,08 (0,36)	3,31 ± 0,08 (2,42)

Les échantillons ont été homogénéisés, et 200 ml ont été conservés dans des flacons en verre et acheminés en glacière réfrigérée à l'entreprise Tronico VigiCell qui filtre les échantillons sur filtres de porosité 0,22 µm avant la réalisation des bioessais (Tableau 22).

Tableau 21 : Données de consommation de produits dans la population française d'après Ficheux et al. (2015, 2016) et concentration des échantillons d'eaux grises (% correspond au pourcentage d'utilisateurs dans la population considérée)

	Femmes			Hommes			Masse journalière ¹ (mg/j)	Concentration échantillons (mg/l)
	%	Fréquence (j ⁻¹)	Masse / Utilisation (mg)	%	Fréquence (j ⁻¹)	Masse / Utilisation (mg)		
Gel douche	91	1,04	10 200	82	0,97	11 200	10 729	111,7
Lait corps	61	0,73	9 000	17	0,63	8 400	6 291	65,5
Dentifrice	54	1,59	1 275,9	57	1,52	1 521,7	2 174,7	22,7

¹ Moyenne pondérée par les pourcentages relatifs d'utilisateurs parmi les hommes et les femmes.

Tableau 22 : Synthèse des bioessais réalisés sur les eaux grises synthétiques

	Organisme	Témoin positif	Durée	Effet mesuré	Mesure
Toxicité générale	Bactérie <i>E. coli</i> (souche AG100A)	ampicilline	7 h	Croissance	Absorbance à 600 nm
	Bactérie <i>E. coli</i> sensible (souche NR698)	ampicilline	7 h	Croissance	Absorbance à 600 nm
	Champignon <i>S. tritici</i>	cadmium	7 j	Croissance	Absorbance à 600 nm
	Algue <i>C. reinhardtii</i>	diuron	48 h	Croissance	Absorbance à 750 nm
	Cellules humaines	cadmium	24 h	Viabilité	Luminescence
Perturbation endocrinienne	Cellules MELN	17β-oestradiol	18 h	Activation du récepteur humain α aux œstrogènes	Luminescence
	Cellules PALM	méthyltrienolone	18 h	Activation du récepteur humain aux androgènes	Luminescence
Géno-toxicité	Bactérie <i>E. coli</i>	acide nalidixique	3 h	Expression du gène <i>recA</i>	Luminescence

2.2.2 Panel Toxicité Générale

L'approche mise en œuvre se sert de modèles biologiques afin de mettre en évidence les éventuelles différences d'impacts que peuvent exercer l'utilisation de produits contenant ou non des parabènes. Les eaux grises synthétiques ont été soumises aux différents bioessais (Tableau 22). Une suspicion de différence réelle entre deux pratiques de consommation peut être évoquée si pour chaque test et type de produit, les deux produits d'une même pratique conduisent à un effet toxique comparable et différent des deux produits de l'autre pratique.

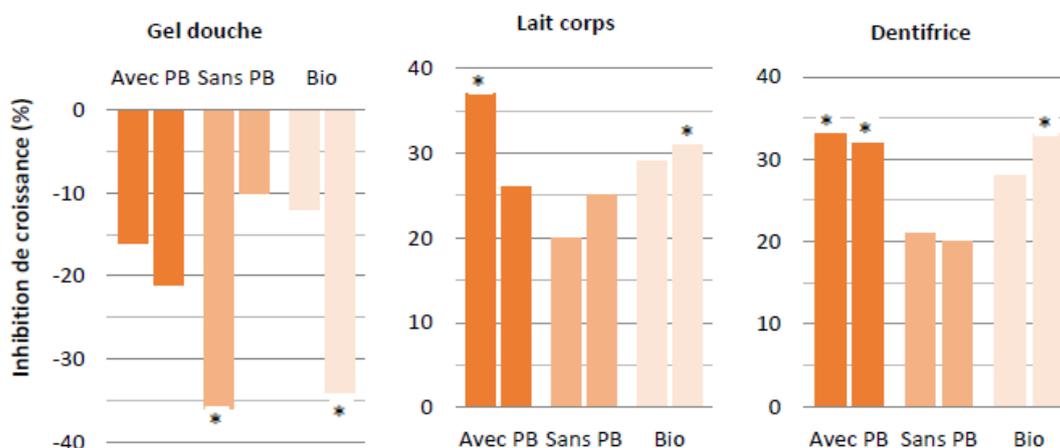


Figure 35 : Inhibition de croissance des bactéries *E. coli* sensibles traitées par les eaux synthétiques avec parabènes, sans parabène et biologiques pendant 7 heures. Résultats exprimés en % par rapport au contrôle positif de toxicité. La significativité est indiquée par * (effet faible) ou ** (effet moyen)

Bactéries. Après 7 heures d'exposition, toutes les eaux ont induit une augmentation significative et comparable de la croissance des bactéries *E. coli* sauvages (souche AG100A) (résultats non présentés). Sur les bactéries sensibles (souche NR698) présentant une perméabilité de la membrane externe accrue (Figure 35), deux gels douche ont favorisé la croissance. Parmi les laits corps et dentifrices, trois avec parabènes et deux bio ont au contraire eu un effet inhibiteur. Dans le cas des dentifrices, la pratique avec parabènes est associée à une toxicité plus importante que la pratique sans parabène. Ce test montre de plus l'effet du type de produit et/ou de la concentration des eaux : les eaux à base de gel douche qui, comme l'ont montré les mesures de carbone organique dissous (COD), sont plus chargées en matière organique, pourvoient peut-être certains substrats stimulant la croissance bactérienne et masquant une éventuelle toxicité. *E. coli* est en effet capable d'utiliser pour son métabolisme de nombreuses sources carbonées.

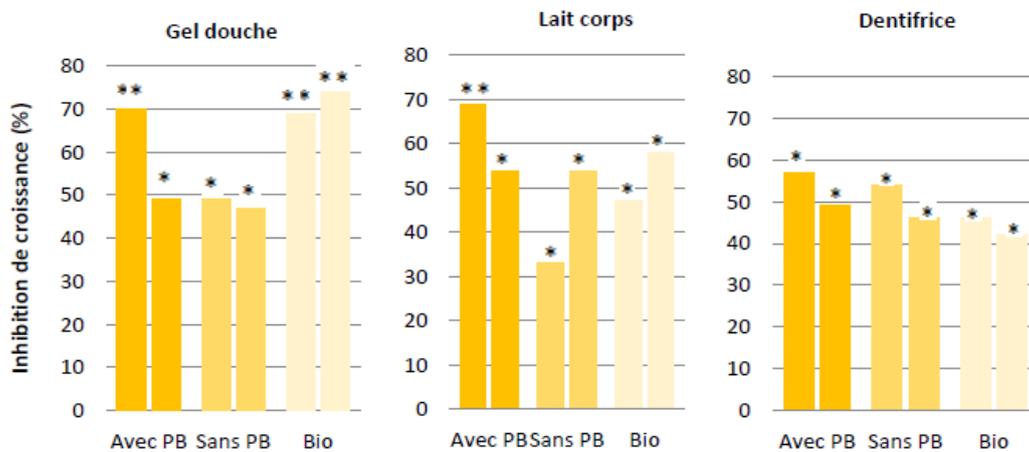


Figure 36 : Inhibition de croissance des champignons *S. tritici* traités par les eaux synthétiques avec PB, sans PB et biologiques pendant 7 jours. Résultats exprimés en % par rapport au contrôle positif de toxicité. La significativité est indiquée par * (effet faible) ou ** (effet moyen)

Champignons. Sur les cellules *S. tritici* exposées pendant 7 jours, toutes les eaux ont significativement induit une inhibition de croissance (Figure 36). Au sein de chaque type d'eau, la présence de PB n'a pas été associée à une toxicité plus importante. En revanche les deux eaux à base de gels douche bios ont eu un effet inhibiteur supérieur à celui des deux eaux composées de gels douche sans parabène.

Algues. Deux souches d'algues *C. reinhardtii* de perméabilité de la paroi cellulosique différente, et donc de sensibilité différente, ont été exposées aux eaux pendant 48 heures. Les deux souches ont chaque fois répondu de façon similaire à un même traitement. Le premier jour, une très forte croissance cellulaire a été constatée par comparaison au témoin négatif. Le deuxième jour, le nombre de cellules vivantes a été très fortement diminué et des quantités extrêmement importantes de fragments cellulaires ont été observées. La mesure de la densité optique, biaisée par la présence des fragments, n'a pas permis de quantifier l'impact cytotoxique des eaux. De tels fragments n'ont pas été observés dans le contrôle positif de toxicité.

Cellules humaines. Seules trois eaux (une avec parabène et deux bio) sur les dix-huit testées ont induit une diminution significative du nombre de cellules à l'issue des 24 h d'exposition (Figure 37). Ce test ne met pas en évidence de différence d'impact selon la composition des différentes eaux grises.

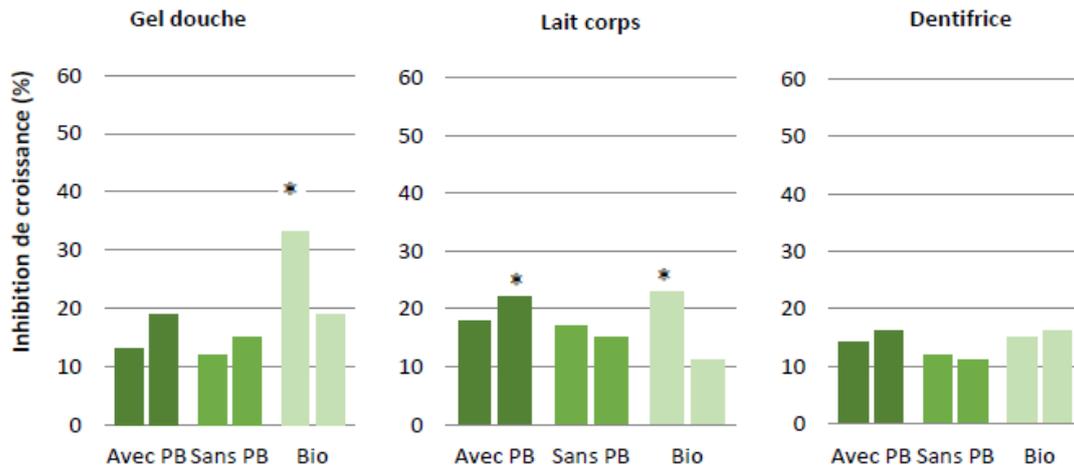


Figure 37 : Inhibition de croissance des cellules humaines PBMC traitées par les eaux synthétiques avec PB, sans PB et biologiques pendant 24 heures. Résultats exprimés en % par rapport au contrôle positif de toxicité. La significativité est indiquée par * (effet faible) ou ** (effet moyen)

2.2.3 Panel Perturbation endocrinienne

Les effets perturbateurs endocriniens ont été testés grâce à des lignées cellulaires modifiées exprimant un gène rapporteur sous contrôle d'un récepteur humain des œstrogènes (ER α) ou des androgènes. Ces lignées permettent de mettre en évidence des effets agonistes, mais aussi antagonistes lorsque le ligand naturel est ajouté. La présence dans les eaux de substances capables d'activer le récepteur ou de modifier la signalisation de l'hormone naturelle peut ainsi être déterminée. Ces bioessais consistent en des mesures quantitatives de perturbation endocrinienne pondérées par des mesures de viabilité cellulaire.

Toutes les eaux ont induit une forte cytotoxicité constatée visuellement, que la mesure de viabilité cellulaire n'a pas permis de traduire. Cela indique la présence d'un biais dans la mesure de viabilité, qui ne permet pas de quantifier l'activation des récepteurs hormonaux. Néanmoins, la majorité des eaux n'ont pas provoqué de luminescence, traduisant l'absence d'activation des récepteurs. Seule une eau à base de gel douche avec parabènes a montré un effet œstrogéno-agoniste, non quantifiable en raison de l'impact toxique. Les activités antagonistes n'ont pas pu être étudiées en raison des impacts toxiques. Les lignées cellulaires utilisées ici présentent donc une sensibilité particulière aux eaux grises, ne permettant pas d'étudier sans biais les effets perturbateurs endocriniens.

2.2.4 Panel Génotoxicité

Les effets génotoxiques ont été étudiés sur une lignée de bactéries *E. coli* modifiée dont le chromosome contient un gène rapporteur sous contrôle des segments promoteur et opérateur du gène *recA*, celui-ci étant induit en cas de lésions de l'ADN. Aucune des eaux testées n'a engendré une augmentation de génotoxicité après 3 heures d'exposition. Cela était attendu étant donné que les ingrédients présentant un potentiel génotoxique sont interdits dans les produits cosmétiques. On note que l'expression du gène *recA* est induite lorsqu'il y a arrêt de la synthèse d'ADN au cours de la réplication comme c'est le cas avec le contrôle positif, l'acide nalidixique, qui occasionne des ruptures double brin de l'ADN (Rosen et al., 2000). Il est donc légitime de s'interroger sur la pertinence du modèle lorsqu'il s'agit de détecter des modifications de bases ou formation d'adduits qui n'interrompent pas nécessairement la réplication. Par ailleurs, les bactéries étant dépourvues de système

d'activation métabolique, ce bioessai ne permet pas d'évaluer la présence de pro-génotoxiques. Afin d'apporter des compléments d'information, les eaux sont actuellement testées sur des cellules humaines à faible et forte capacité de métabolisation.

2.2.5 Conclusion

Les différentes eaux grises synthétiques avec ou sans parabènes et bio ont toutes montré une toxicité significative pour plusieurs tests. Le nombre réduit de produits considérés ainsi que l'impossibilité d'interpréter certains bioessais ne permettent toutefois pas de conclure de façon générale à des différences d'impact entre les trois pratiques de consommation. Peu de produits commerciaux ont été considérés dans cette étude car il était initialement prévu d'en inclure davantage si la méthodologie se révélait adaptée à l'étude des eaux grises. Les impacts, tant sur les algues que sur les lignées utilisées pour l'étude des effets perturbateurs endocriniens, n'avaient jusqu'alors jamais été constatés par l'entreprise Tronico VigiCell qui a l'habitude de travailler sur des eaux de surface, des rejets de STEU, ou même des eaux brutes en entrée de STEU.

L'utilisation de bioessais a montré ses limites lorsqu'il s'agit de caractériser les impacts des eaux grises synthétiques pourtant beaucoup moins concentrées et de matrices plus simples que les eaux grises réelles. L'approche mise en œuvre a montré que les eaux grises ont de forts impacts toxiques, mais n'a pas permis de distinguer les différentes pratiques de consommation. Il serait intéressant de renouveler cette étude sur les *zebra fish* afin de confirmer certaines tendances observées.

2.3 Approche bioessais sur échantillons réels

2.3.1 Rappel de la méthode

Notre démarche s'est appuyée sur le potentiel offert par la plateforme de services en bioessais cellulaires *in vitro* de Tronico VigiCell, partenaire de cette action. La stratégie d'élaboration de cette plateforme s'appuie sur la multiplicité des organismes et des effets. En effet, relever un seul type d'effet sur un seul organisme peut conduire à nombre de faux négatifs, dans la mesure où la toxicité mesurée peut ne pas s'exprimer dans les conditions de réalisation (temps d'exposition, paramètre mesuré) d'un bioessai donné. Il en est de même pour l'organisme modèle qui peut s'avérer pas ou peu sensible à une toxicité donnée. De la même manière, les atteintes au matériel génétique, potentiellement très dangereuses à terme, resteront souvent sans effet dans un test de toxicité aiguë non spécifique si elles ne sont pas massives et soudaines (Ekwall, 1983). La stratégie expérimentale de l'implémentation des bioessais dans ce contexte repose donc sur un ensemble d'observations regroupant une diversité d'effets (létaux, sub-létaux, marqueurs spécifiques etc.) sur une gamme élargie d'organismes (procaryotes, eucaryotes de divers ordres etc.) y compris avec des variantes au sein d'une même espèce (Charissou et al., 2006 ; Connon et al., 2012).

Cette plateforme a été élaborée sur la base de cinq panels de bioessais, thématiques et fonctionnels :

- toxicité générale,
- génotoxicité,
- perturbateurs endocriniens,
- stress cellulaires spécifiques,
- et reprotoxicité.

Chaque panel est constitué d'un nombre de bioessais non redondants, choisis pour leurs propriétés, leur significativité et leur complémentarité, portant l'ensemble à un total de 27 bioessais différents. Il est important de circonscrire la cible de l'analyse. Il a été ainsi décidé de suivre au mieux la réponse observée en tenant compte des aspects cinétiques. Chaque test intègre une démarche qualité via des contrôles internes, négatifs et positifs, qui permettent de valider les expériences et d'interpréter les signaux y compris en cas d'interférences sur le modèle. Les protocoles développés sont des adaptations résultant soit d'une création *de novo* propriétaire (comme le panel de toxicité générale par exemple) soit d'une adaptation de méthodes de l'industrie pharmaceutiques au monde de l'eau (cas des tests du panel perturbateurs endocriniens). Il s'agit de pouvoir mettre directement en contact les eaux à tester avec les cibles des bioessais. Les expériences ne sont conduites que sur la fraction dissoute après filtration sous vide, sur filtre PVDF de porosité 0,22 µm, réalisée dans les 24 h qui suivent le prélèvement après conservation à 4°C. Si cela n'est pas possible, l'échantillon est congelé et conservé jusqu'à son analyse. Au besoin, un ajustement de pH peut être nécessaire pour revenir dans les gammes opérationnelles des différents bioessais.

Chaque bioessai possède ses propres seuils, qui dépendent des caractéristiques de la réponse (prolifération ou toxicité – Figure 38). Ces seuils ont été déterminés en s'appuyant sur la robustesse statistique et les caractéristiques des réponses des modèles. Le passage d'une catégorie à une autre est spécifique à chaque test du panel. Les indicateurs de prolifération sont présents dans les tests impliquant une potentielle multiplication cellulaire et reflètent le fait que les eaux testées peuvent fournir des nutriments favorisant la prolifération par rapport au contrôle. Les catégories orange et rouge correspondent à une toxicité, générale ou spécifique en fonction du panel avérée. La barre jaune correspond à des réponses certes statistiquement significatives mais toutefois modérées (inférieures à 20 % de réponse au-delà des variations de la référence en vert). La couleur noire est utilisée dans les cas où la mortalité cellulaire empêche d'évaluer les réponses des tests de toxicité spécifique (perturbateurs endocriniens ou génotoxicité, par exemple).

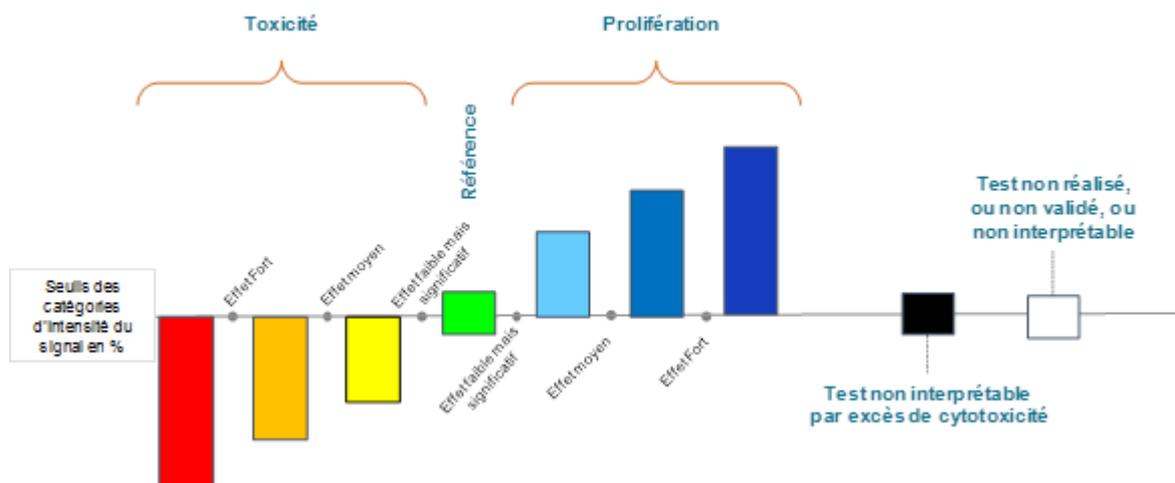


Figure 38 : Code couleur utilisé dans l'interprétation des réponses bioessais des panels : le Profil de Potentiel d'Impact Toxique ou « PÉPIT »

Pour fournir une vue d'ensemble des résultats produits par tous les panels utilisés, une représentation graphique par codes couleurs a été conçue ; il s'agit du Profil de Potentiel d'Impact Toxique ou « PÉPIT » illustré Figure 39. Cette figure donne un exemple de

représentation PÉPIT pour les 17 bioessais des 3 panels toxicité générale, génotoxicité et perturbations endocriniennes.

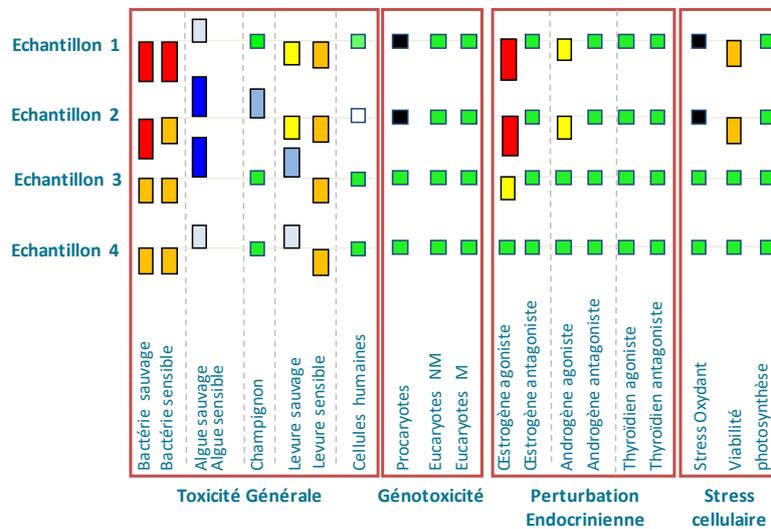


Figure 39 : Exemple de la visualisation PÉPIT qui facilite la comparaison entre échantillons et entre les modèles des bioessais

2.3.2 Échantillonnages

Effluents urbains de temps sec et de temps de pluie. La totalité des échantillons sont issus des campagnes réalisées pour l'approche physico-chimique. Le Tableau S 1 (de l'Annexe 1) présente l'ensemble des campagnes utilisées pour évaluer le potentiel toxique des effluents urbains. Les échantillons concernés sont :

- L'exutoire de deux bassins versants BV1 et BV2 ;
- L'hôpital Bichat ;
- Les principaux émissaires du SIAAP ;
- Les déversoirs d'orage de La Briche, Clichy et Alma ;
- Et, enfin, les entrées des STEU de Seine Amont, Seine Centre et Seine Aval ainsi que les rejets de ces deux dernières stations.

Milieu récepteur. Cinq campagnes, pour les trois points d'Ablon-sur-Seine, Bougival et Andrésy ont été étudiées dans le but d'évaluer leur potentiel toxique.

2.3.3 Résultats

Bassins versants urbains. La Figure 40 donne les Profils de Potentiel d'Impact obtenus à l'exutoire des deux versants urbains (BV1) et (BV2) arrondissements ainsi que celui pour l'hôpital Bichat. La campagne du 20 septembre 2015 souligne l'existence d'impacts perturbateurs endocriniens, génotoxiques et de toxicité générale pour l'ensemble des échantillons. Dans le détail, si le niveau global de toxicité de chacun des 3 échantillons apparaît comparable, on constate qu'il existe des différences entre les profils. En fonction de l'échantillon, certains bioessais sont plus impactés que d'autres. Ainsi, au niveau du panel de *Toxicité Générale*, le rejet de l'hôpital se caractérise par un impact sur le modèle algue sauvage que l'on ne retrouve pas dans le cas des deux autres échantillons. Mais, à l'inverse, l'impact de cet échantillon sur le modèle levure sensible est minoré (10 %) par rapport aux signaux obtenus sur les deux bassins

versants. Dans le même ordre d'idée, l'échantillon BV2 exprime une perturbation endocrinienne de nature œstrogénique minorée de 20 % par rapport à celle mesurée sur l'échantillon BV1. Dans le même temps, l'échantillon BV1 n'exprime pas de perturbation endocrinienne de nature androgénique alors que nous constatons la présence d'un tel impact sur les échantillons BV2 et hôpital. Il est intéressant de constater que l'échantillon « hôpital » ne présente pas un potentiel toxique supérieur à celui des échantillons issus des deux bassins versants. BV 1 ou 2. D'ailleurs les deux bassins versants, bien que contrastés, ne se distinguent pas l'un de l'autre en termes de qualité. Les campagnes des 11 décembre 2016 et 22 janvier 2017 confirment cette première tendance. Cependant, ces deux échantillons expriment des signaux plus intenses notamment au niveau du panel de *Toxicité Générale*. Ainsi dans le cas de BV1 on constate que les souches sauvages de bactéries et de levures sont impactées, de même que les cellules humaines. Cela souligne un effet toxique significativement plus marqué qu'en septembre 2015. Un constat similaire peut être fait pour le BV2. De plus, en décembre 2017 comme en janvier 2017, des signaux de génotoxicité sont mesurés ainsi que des signaux de perturbations endocriniennes de type œstrogénique agoniste et thyroïdienne.

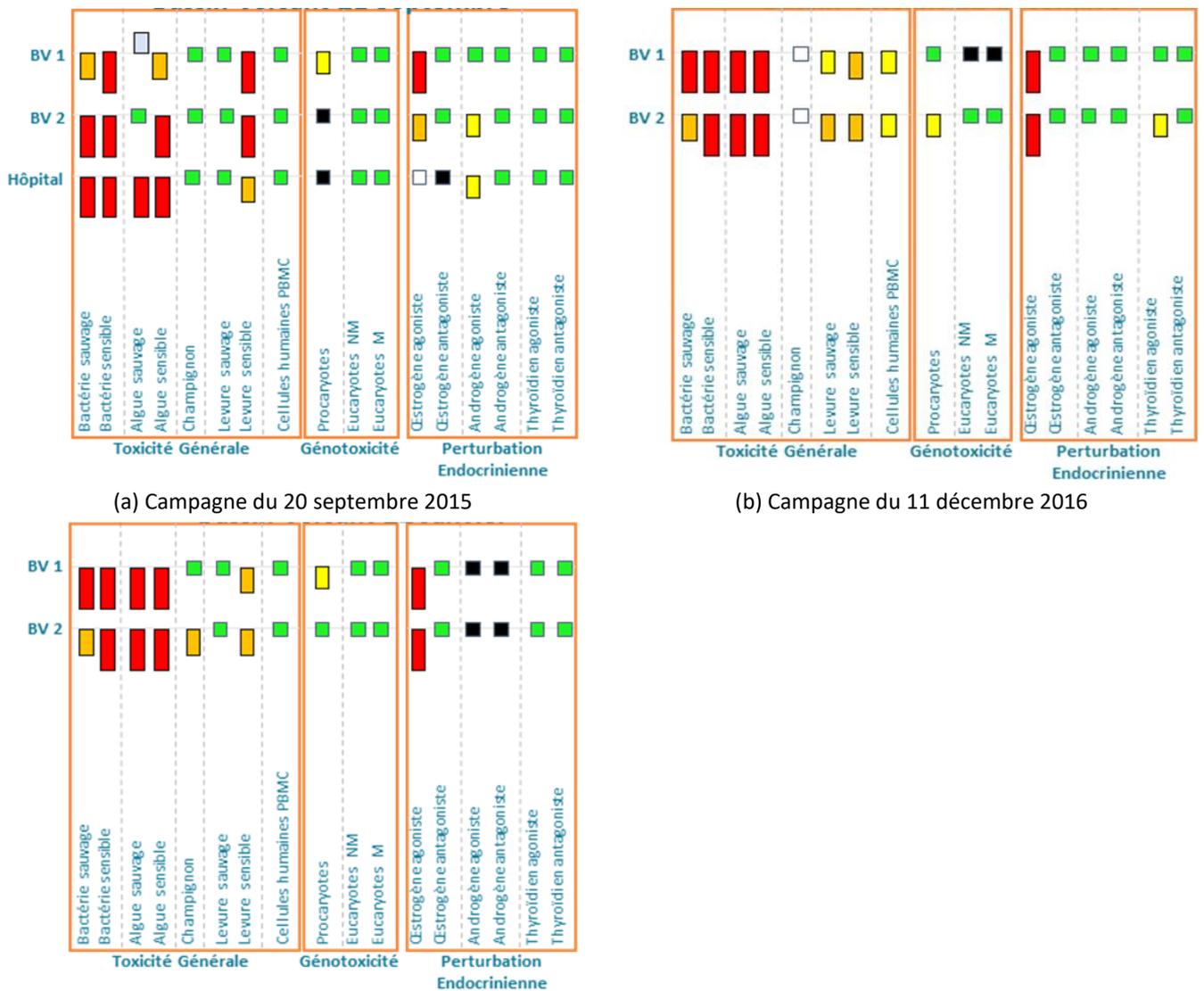


Figure 40 : PÉPIT – Synthèse Bassins versants urbains

Émissaires. La Figure 41 donne les Profils de Potentiel d'Impact Toxique obtenus lors des quatre campagnes conduites sur les émissaires de Sèvres Achères Nanterre (SAN), Clichy Achères Bezons (CAB), Saint-Denis Achères (SDA) et Clichy Achères Argenteuil (CAA).

Le premier constat qui ressort de l'exploitation des PÉPIT est le très fort potentiel toxique véhiculés par tous les émissaires indépendamment de la période de prélèvement. Les bioessais du panel *Toxicité Générale* sur bactéries et algues, et celui du panel *Perturbation endocrinienne* exprimant un potentiel œstrogénique agoniste en sont la parfaite illustration. Le panel *Génotoxicité*, quant à lui, ne fournit pratiquement aucun signal. Aucun des trois bioessais ne se distingue du témoin. De même pour les bioessais mesurant l'impact thyroïdien du panel *Perturbation endocrinienne*. Cette caractéristique est commune à l'ensemble des émissaires. De plus, certains bioessais des panels *Génotoxicité* et *Perturbation endocrinienne* sont parfois inexploitable en raison d'un excès de cytotoxicité confirmant le caractère toxique des eaux usées résiduaires. Cette cytotoxicité ressort comme une caractéristique des eaux usées résiduaires.

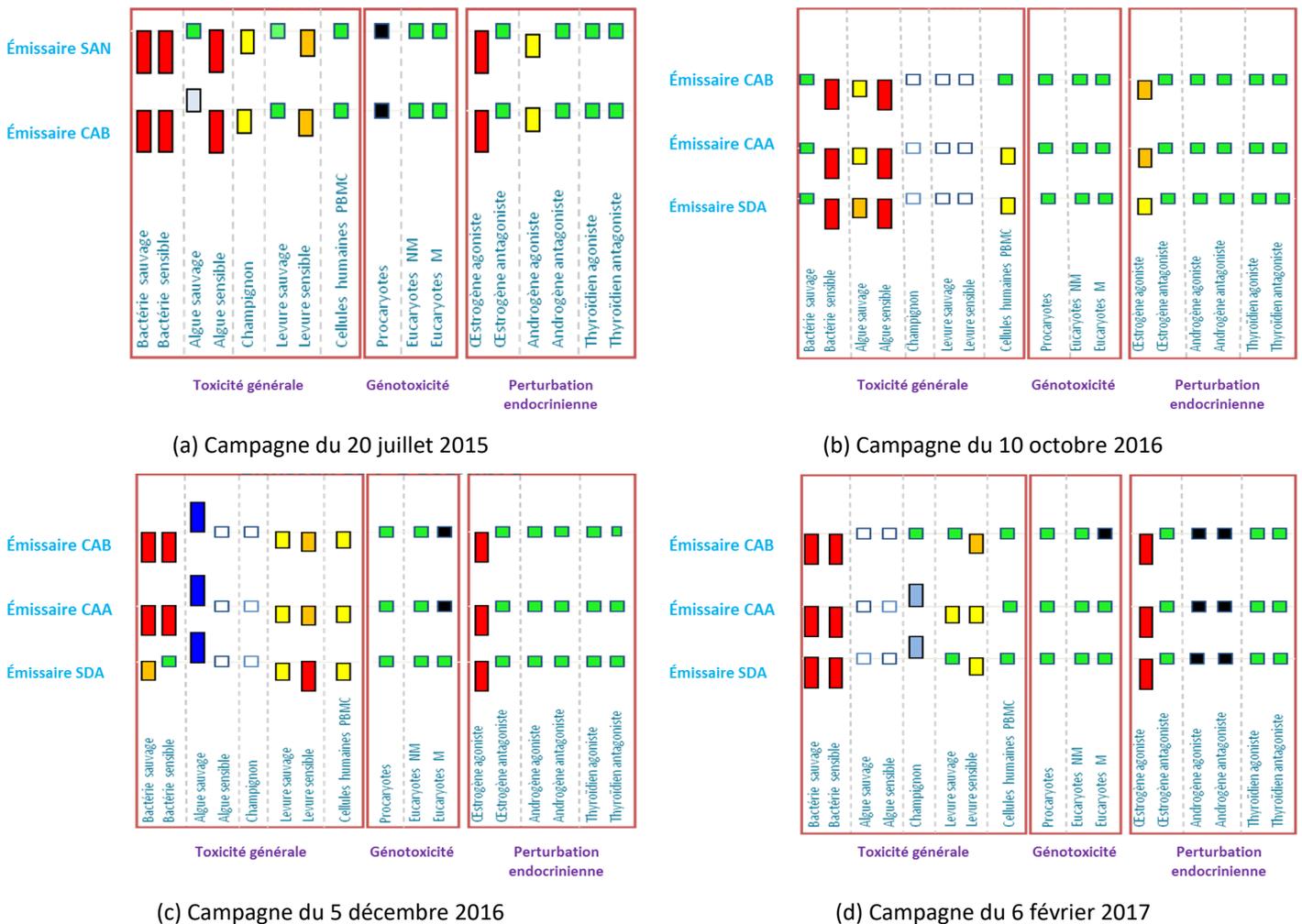


Figure 41 : PÉPIT – Synthèse émissaires

Entrée de STEU. La Figure 42 donne les Profils de Potentiel d'Impact Toxique obtenus lors des quatre campagnes conduites sur les entrées de Seine Amont, Marne Aval et Seine Centre.

Si pour les émissaires du secteur Seine aval du SIAAP, tous les bioessais ne répondaient pas, il apparaît cette fois que toutes les dimensions de la toxicité sont, à un moment ou un autre, représentées dans les profils de Marne Aval et Seine Amont. Cela concerne aussi bien la *Toxicité Générale* que des impacts plus spécifiques des panels *Perturbation Endocrinienne* : androgénique, thyroïdien et œstrogénique et *Génotoxicité*. Ces observations placent les effluents de ces stations largement devant ceux de Seine Centre en termes d'impact toxique.

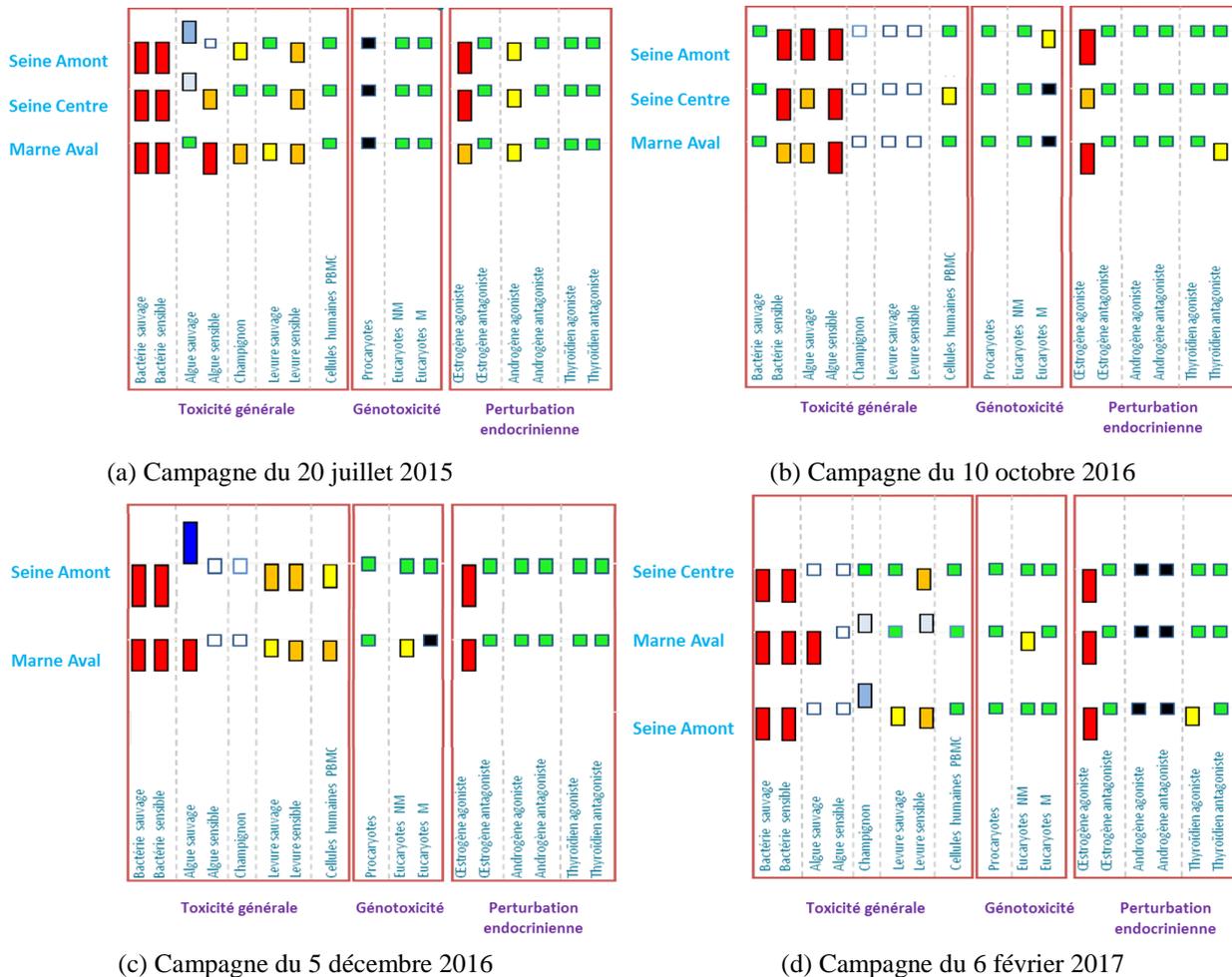


Figure 42 : PÉPIT – Synthèse Entrée STEU

Rejets STEU. La Figure 43 donne les Profils de Potentiel d'Impact Toxique obtenus lors des quatre campagnes conduites sur les rejets de Seine Centre et Seine Aval. A l'instar de ce qui a été observé précédemment pour les eaux usées en entrée de STEU, les profils d'impact toxique des effluents de Seine Aval présentent une variabilité temporelle. Malgré cette variabilité, quel que soit l'échantillon, ces rejets se caractérisent par la présence d'impacts de types *Toxicité Générale* et *Perturbation Endocrinienne*. Le panel *Génotoxique*, en revanche, ne fournit pratiquement aucun signal à l'exception du bioessai sur procaryotes en octobre 2016. Le panel *Perturbation Endocrinienne* témoigne exclusivement d'une altération de type œstrogénique agoniste. En plus d'être récurrente, exception faite de décembre 2016, cet impact s'avère répétable en intensité. Le signal de génotoxicité identifié en octobre 2016, de faible intensité, n'est perceptible que sur le modèle bactérien. Ce qui suggérerait que cet effet trouverait son origine dans une pollution par des molécules à actions spécifiques comme des antibiotiques ou des substances à actions

comparables. Dernière observation intéressante, les profils de toxicité des effluents des stations de Seine Centre et de Seine Aval sont assez comparables pour une même période. Au-delà de quelques différences mineures, mais pas forcément anecdotiques, ces effluents se caractérisent par des toxicités de niveau comparable. Les eaux brutes en entrée et le rejet de la station de Seine Centre ont été échantillonnés et caractérisés en parallèle à deux reprises (octobre 2016 et février 2017). La comparaison des profils de potentiel d'impact toxique pour ces deux périodes ne permet pas de mettre en évidence une atténuation de l'impact perturbateur endocrinien œstrogénique mesuré en entrée, ni une réduction des signaux de toxicité générale quantifiés sur eaux brutes. Il semblerait donc que l'efficacité observée pour l'abattement des paramètres physico-chimiques ne se retrouvent pas pour la toxicité. Il serait nécessaire de renouveler ce type de comparaison entrée-sortie afin de confirmer ou non cette première conclusion.

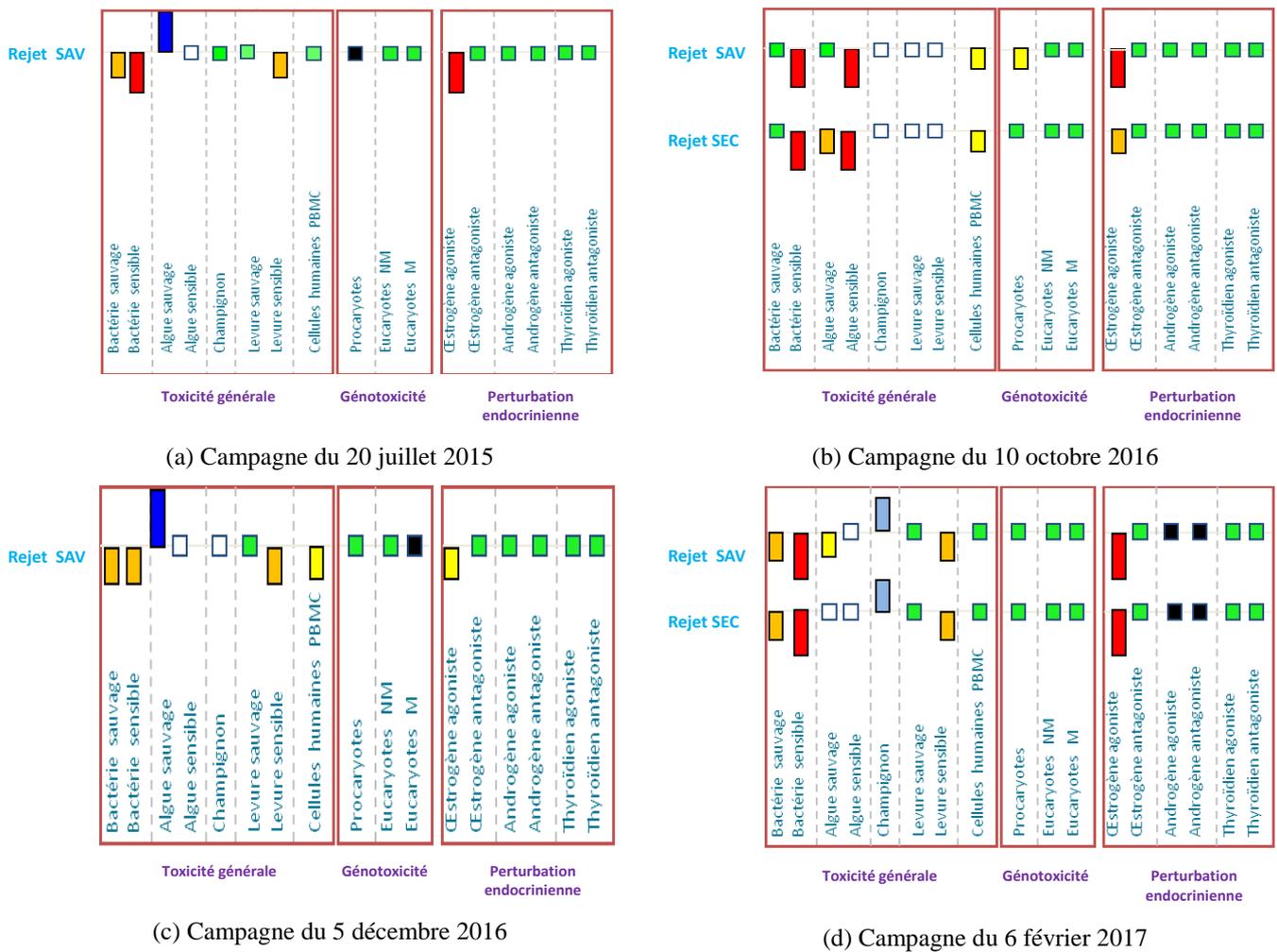


Figure 43 : PÉPIT – Synthèse Rejets STEU

Déversoirs d'orage. Les rejets de déversoirs d'orage sont un mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales lorsque les capacités des réseaux et des bassins de stockage sont dépassées. Trois déversoirs d'orage (DO) ont été suivis : Alma, Clichy et La Briche. Ces deux derniers assurent l'évacuation des eaux unitaires (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales) excédentaires vers la Seine lors d'événements pluvieux importants. Ces deux DO représentent plus de 80 % des

volumes totaux déversés par les DO du SIAAP. En 2014, le volume déversé par le DO de Clichy était de 6 733 700 m³ contre 4 646 700 m³ pour le DO La Briche (SIAAP 2014).

La Figure 44 présente les Profils de Potentiel d'Impact Toxique obtenus pour les trois déversoirs d'orage de La Briche, Clichy et Alma suivis à l'occasion de cinq événements en 2017.

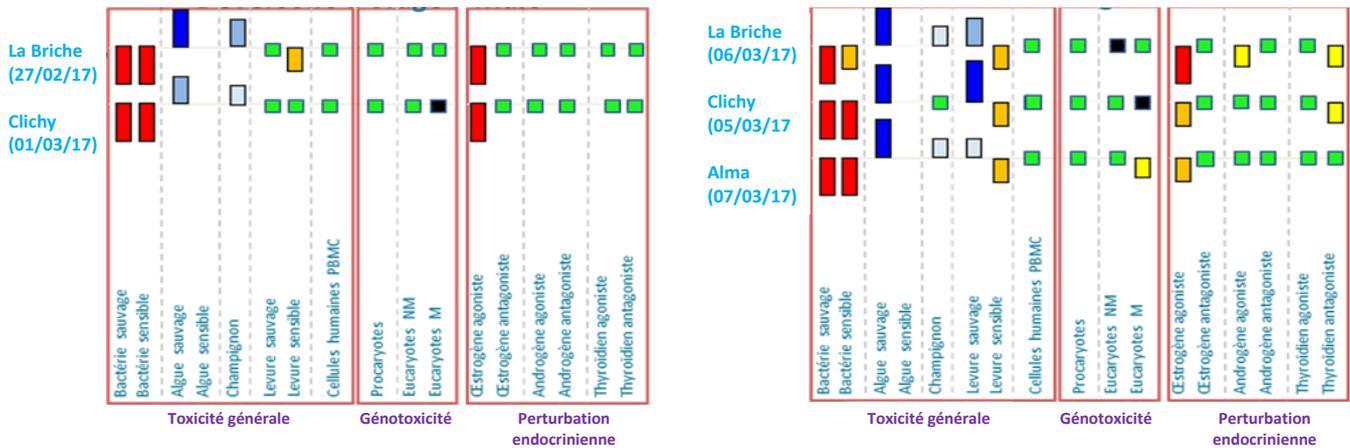


Figure 44 : PÉPIT – Synthèse pour les déversoirs d'orage de La Briche, Clichy et Alma

Outre la charge organique nutritive que contiennent les eaux des déversoirs d'orage et dont on constate les effets sur les algues, les champignons et les levures, on observe de manière récurrente la présence d'effets perturbateurs endocriniens de divers types quel que soit l'origine de l'échantillon considéré. Si seul l'échantillon du déversoir de l'Alma exprime un impact génotoxique indirect (sur eucaryotes modifiés), c'est-à-dire résultant de la métabolisation d'une substance, le panel *Toxicité Générale* met, lui, en lumière une empreinte toxique assez répétable dans le temps et commun au 3 déversoirs. En effet, on observe que les mêmes bioessais sont impactés (bactéries et levures sensibles) et de façon assez comparable. En conclusion, les déversoirs d'orage se caractérisent par une pollution de fond commune et se différencient par des atteintes spécifiques variables d'un moment à l'autre à relier au pourcentage d'eaux usées dans le déversement.

Comme pour les eaux en entrée des stations de Seine Amont et Marne Aval, toutes les dimensions de la toxicité sont représentées dans les profils des trois déversoirs d'orage. Cela concerne aussi bien la *Toxicité Générale* que des impacts plus spécifiques des panels *Perturbation Endocrinienne* : androgénique, thyroïdien et œstrogénique et *Génotoxicité*. Pour les événements étudiés, les déversoirs d'orage présentent des potentiels toxiques très élevés qui peuvent contribuer à dégrader la qualité de la Seine également en termes de toxicité.

Milieu récepteur. La Figure 45 donne les Profils de Potentiel d'Impact Toxique des trois sites suivis sur la Seine de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne. Cinq campagnes ont été réalisées. Ces profils se caractérisent par la présence récurrente d'effets toxiques généraux mais aussi de perturbations endocriniennes de type œstrogénique. De façon moins systématiques, des perturbations endocriniennes de type androgénique sont mises en évidence. En revanche, aucune perturbation endocrinienne de type thyroïdienne n'est détectable, de même qu'aucun stress de nature génotoxique n'est mesurable.

Le site d'Ablon sur Seine présente, pour le panel de *Toxicité Générale*, des impacts sur plusieurs bioessais. Les algues, les bactéries et les levures expriment des signaux de stress au contact des échantillons provenant de ce site, alors qu'aucun signal équivalent n'est observable sur les champignons et les cellules humaines. La diversité structurelle des modèles biologiques impactés, l'absence de signaux de stress au niveau des modèles biologiques caractérisés par une bonne résilience (champignon, PBMC) mettent en exergue que ce site présente une contamination assez constante, non spécifique et d'intensité modérée. Cette conclusion s'appuie également par les réponses obtenues sur le panel de perturbation endocrinienne, lesquelles se caractérisent par de faibles intensités et fréquences (2 campagnes sur 5).

Bougival, en aval de l'agglomération parisienne et des déversoirs d'orage mais en amont du rejet de la station d'épuration de Seine Aval, exprime des signaux de *Toxicité Générale* et de *Perturbation Endocrinienne*. Les principaux modèles du panel de *Toxicité Générale* impactés sont les bactéries, les levures et les algues. Le champignon et les cellules humaines (PBMC) n'expriment pas de signaux de stress. La perturbation endocrinienne de type œstrogénique agoniste est la seule détectée. Son intensité semble variable d'une période à l'autre, avec un pic notable en septembre 2015. Il est intéressant de constater que ce pic de perturbation endocrinienne se double d'une altération plus importante des modèles bactériens du panel de *Toxicité Générale*, notamment de la souche sauvage. Ainsi, le site de Bougival semble se caractériser par une contamination de fond, modérée, à laquelle s'ajoute une composante plus variable illustrée notamment par l'impact sur algue mais aussi par des signaux en perturbation endocrinienne œstrogénique significatifs.

Pour Andrésey, une contamination impactant le panel de *Toxicité Générale* et le panel de *Perturbation Endocrinienne* est mise en évidence. Au sein du panel de *Toxicité Générale*, la réponse des modèles bactériens, levures et algues témoignent d'un stress notable (altération des deux souches du différentiel cellulaire) mais variable d'une campagne à l'autre. En effet, le bioessai « champignon » exprime à certain moment un stress toxique. Le signal de perturbation endocrinienne apparaît lui aussi assez variable en intensité d'un échantillon à l'autre.

Pour la campagne de septembre 2015, de l'amont à l'aval, la qualité de l'eau semble se dégrader. En effet, à mi-parcours nous constatons que le profil d'impact s'est déjà dégradé. Cette dégradation est principalement dû à un accroissement de la perturbation endocrinienne de type œstrogénique agoniste et dans une moindre mesure à un accroissement modéré de l'impact sur les bactéries du panel de *Toxicité Générale*. Cette altération illustre l'impact de l'activité de l'agglomération parisienne et, dans une moindre mesure, celle des déversoirs d'orage. A l'aval la pression de la pollution semble s'être encore accrue comme en témoigne le signal mesuré sur le champignon et l'algue sauvage. Mais elle semble aussi avoir changé de nature comme le suggère la réponse du couple bactérien.

La campagne de février 2016 met également en lumière une dégradation de la qualité des eaux de l'amont à l'aval, principalement entre Bougival et Andrésey. Cette dégradation est mineure puisqu'elle ne concerne qu'un bioessai sur micro-organisme sensible. En mai 2016, entre Ablon la dégradation de la qualité des eaux ne concerne que le panel de *Toxicité Générale*. Aucune altération de type perturbation endocrinienne n'est perceptible. Par contre, à Andrésey, un effet perturbateur endocrinien œstrogénique agoniste significatif est observé.

En novembre 2016, sur ce même site, le profil d'impact toxique témoigne de changements majeurs dans l'intensité et la nature de la pollution. Si un indicateur du panel de toxicité générale témoigne de la présence de facteur de prolifération, de nombreux autres expriment des signaux de stress fort. Ainsi, comparativement à l'échantillon du site de Bougival, on observe un

accroissement significatif de l'impact perturbateur endocrinien œstrogénique ainsi qu'une forte augmentation de la toxicité sur bactéries et algues. Ces altérations témoignent d'une dégradation de la qualité de l'eau à Andrésey par rapport au site en amont.

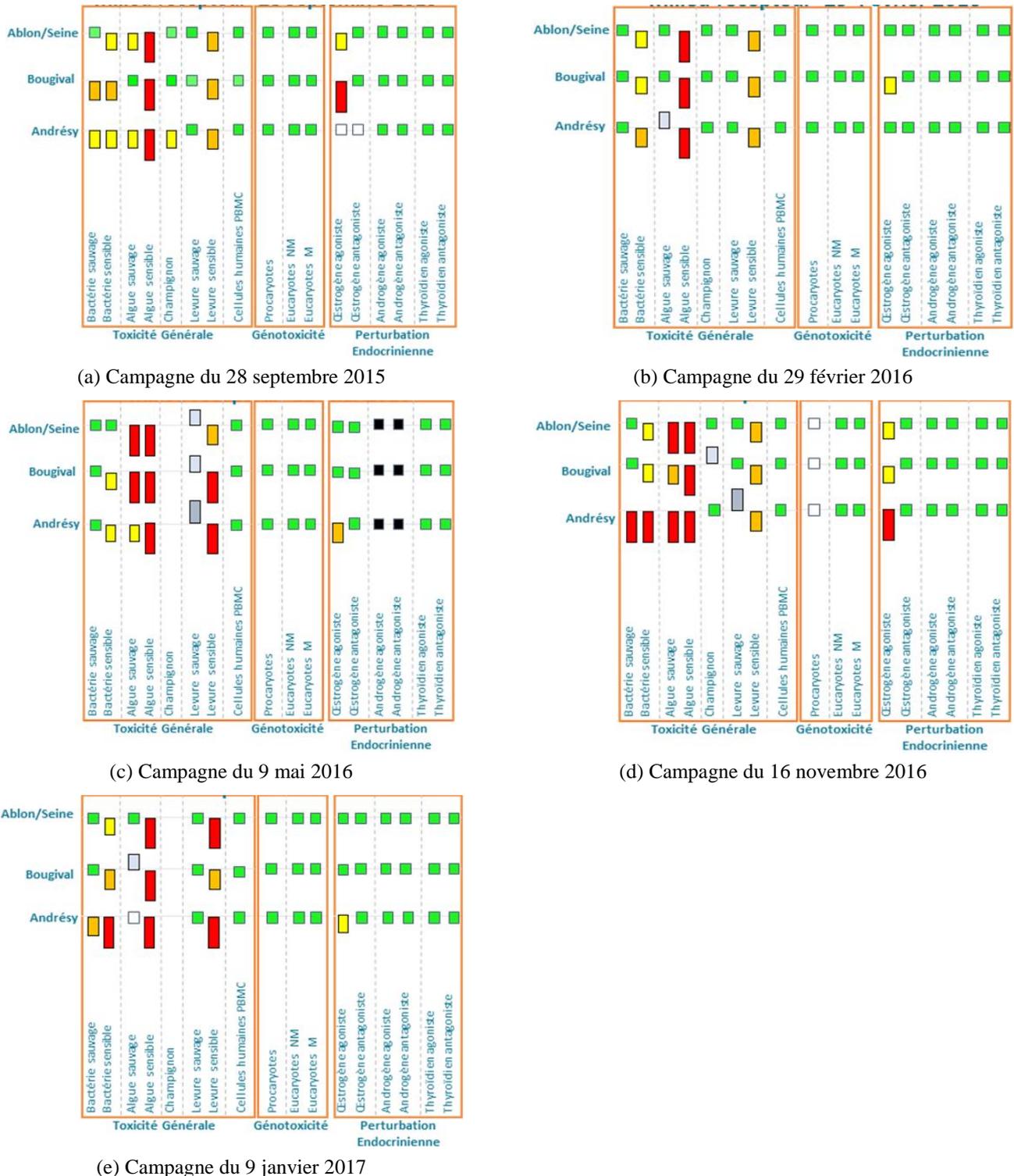


Figure 45 : PÉPIT – Synthèse Milieu récepteur

Enfin, en janvier 2017, d'Ablon à Bougival, aucune perturbation endocrinienne n'est perceptible. Les signaux de *Toxicité Générale* sur modèles sensibles (Bactéries, Algues, Levures) témoignent de l'existence d'une pollution modérée. A Andrésy, nous notons l'apparition d'une perturbation endocrinienne de type œstrogénique agoniste. Parallèlement, les signaux de stress, exprimés par les modèles du panel de *Toxicité Générale* sont plus intenses qu'à Bougival. La réponse du bioessai sur bactérie sauvage confirme cette dégradation de la qualité de l'eau entre Bougival et Andrésy.

En conclusion, entre Ablon et Bougival, nous observons systématiquement en période « estivale » (campagnes de septembre 2015 et mai 2016) une dégradation significative de la qualité de l'eau. Cette dégradation n'est pas aussi franche, ni marquée, en période hivernale (campagnes de février 2016, novembre 2016 et janvier 2017). Quelle que soit la période étudiée, le site d'Andrésy présente systématiquement des profils d'impact toxique significativement différents et/ou dégradés par rapport à ceux des sites amont. Cette dégradation est plus marquée lors des périodes hivernales.

2.3.4 Conclusion

Concernant certains bioessais : eucaryotes du panel *Génotoxicité*, thyroïdiens agoniste et antagoniste du panel *Perturbation endocrinienne* et photosynthèse du panel *Stress Cellulaire*, il est apparu qu'ils s'expriment rarement voire jamais même pour les eaux brutes. Ce constat interroge sur la pertinence de maintenir ces bioessais dans une démarche de suivi sur le long terme du potentiel toxique. Dans le cadre du programme OPUR, l'importance de la mise en œuvre d'un traitement tertiaire par charbon actif a prouvé son efficacité sur l'abattement du potentiel toxique avant rejet. Les déversoirs d'orage apportent un excès de toxicité au milieu récepteur dont il serait intéressant de cerner la véritable contribution en appliquant notre approche par bioessais en amont et en aval d'un déversoir durant un événement.

La variété et les actions des polluants d'intérêt dépassent désormais largement le cadre des contaminants historiques bien connus tels que les pesticides, HAP, PCB, etc. (Williams *et al.*, 2009). En effet, l'élargissement de la liste des contaminants suivis Zgheib (2009) a clairement mis en évidence que les contaminants les plus observés (en fréquence d'observation et/ou concentration) n'étaient pas forcément ceux retenus par la Directive Cadre sur l'Eau. De plus, il avait été volontairement décidé de ne pas intégrer dans cette liste les produits pharmaceutiques et produits de soins corporels alors qu'il est désormais établi que les eaux résiduaires urbaines véhiculent un large éventail de perturbateurs endocriniens provenant de ces utilisations. Ainsi, il a été montré que certains d'entre eux peuvent contribuer de façon significative à la toxicité des effluents urbains telles que les hormones stéroïdiennes naturelles et/ou de synthèse (Cargouet *et al.*, 2004). Aussi ce lien entre potentiel « toxique » et composition chimique pourra être envisagé quand sur les mêmes échantillons *screening* non ciblé et approche écotox seront conduites comme cela l'avait été initialement envisagé dans Cosmet'eau.

3 Quel impact des changements de pratiques de consommation des cosmétiques sur la qualité des eaux urbaines ?

Les livrables 1 et 4.2 du projet Cosmet'eau (Bressy *et al.* 2015; Deroubaix *et al.* 2018) ont montré que l'alerte sur les parabènes a entraîné un changement de pratiques dans la consommation mais surtout la formulation des produits cosmétiques. La Figure 46 présente l'évolution de l'utilisation de différents conservateurs dans les cosmétiques mis sur le marché. Entre 2006 et 2015, on observe une diminution d'environ 85 % des formulations qui contiennent des parabènes. L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer quelle a été l'influence de ces modifications sur la qualité des eaux urbaines.

3.1 Les substituants dans les eaux urbaines : étude préliminaire

Une méthode d'analyse de deux substituants aux parabènes, la MIT et la CMI, a été développée par LC/MSMS (Paijens *et al.* 2018). Six échantillons d'eau usée en entrée de la STEU Seine Centre et 9 échantillons d'eau de rivière (Seine en aval de Paris) ont été analysés en 2018 et 2019. La MIT a été quantifiée dans 60 % des échantillons de rivière et la CMI dans 10 %. Le rapport concentration maximale mesurée / PNEC est de 0,04 pour la MIT et de 0,25 pour la CMI. Ces rapports semblent indiquer, sur cette étude préliminaire, que la MIT et la CMI impacte de façon minime la qualité chimique de la Seine. La MIT a été quantifiée dans tous les échantillons d'eau usée entrant dans la STEU de Seine Centre avec des concentrations comprises entre 190 et 750 ng/L. La CMI n'a jamais été quantifiée, la limite de quantification étant à 35 ng/L.

3.2 Impact des changements de formulation sur les flux véhiculés par les eaux usées

Les parabènes ont été quantifiés en 2010 dans les eaux usées domestiques parisiennes dans le cadre de la thèse de Darine Geara-Matta (2012). Nous avons considéré que ces eaux sont représentatives des pratiques de consommation puisqu'elles intègrent les eaux domestiques d'environ 9 millions d'habitants. Les données de Geara-Matta (2012) représentent un état initial de la contamination puisqu'elles ont été acquises peu après l'alerte et donc au début des changements de pratiques.

Les mêmes points ont été échantillonnés entre mi 2015 et mi 2017 avec les mêmes méthodes d'échantillonnage et d'analyse afin de pouvoir comparer les flux de parabènes transitant dans les eaux usées et d'évaluer si ces flux ont évolué depuis les changements de pratiques.

Les flux ont été déterminés selon la méthode utilisée par Gasperi *et al.* (2014b). L'équivalent habitant (EH) est calculé à partir de la concentration en azote dissous (NTK), un équivalent habitant-azote correspondant à 12 g de NTK dissous par habitant et par jour. Pour chaque composé (*i*) et échantillon (*j*) les flux ont été calculés comme suit :

$$\text{Flux}_i^j (\mu\text{g} \cdot \text{EH}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}) = 12 (\text{gNTK} \cdot \text{habitant}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}) \times \frac{[X_i] (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})}{[\text{TKN}_j] (\text{gTKN} \cdot \text{L}^{-1})}$$

Où $[X_i]$ est la concentration du composé dans l'échantillon en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ et $[\text{TKN}_j]$ la concentration de l'échantillon en TKN dissous en $\text{gTKN} \cdot \text{m}^{-3}$.

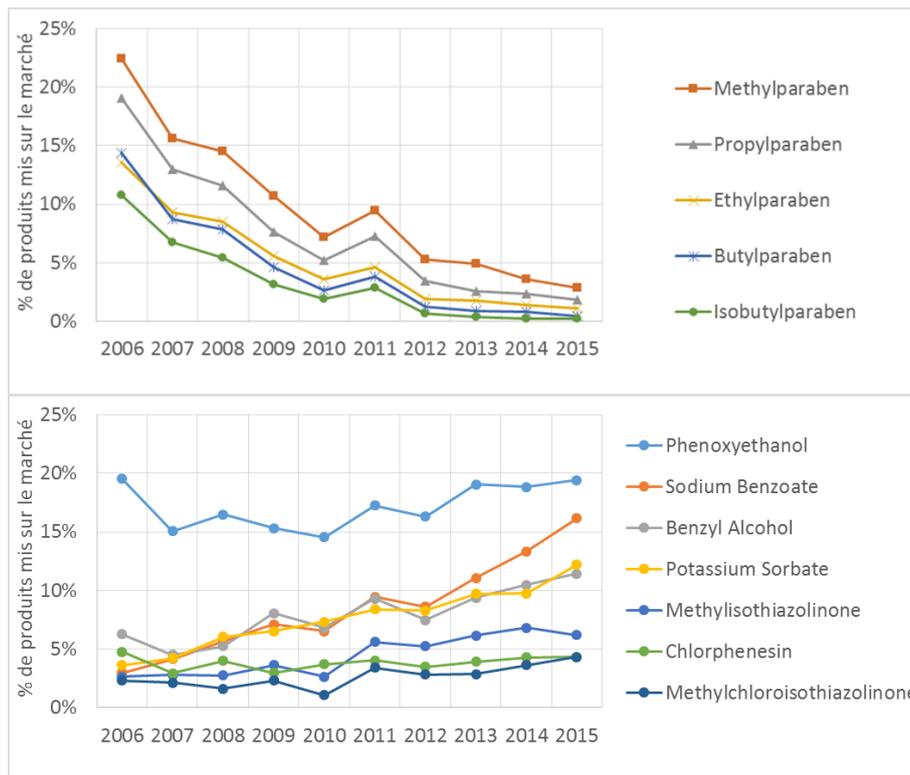


Figure 46 : Évolution du pourcentage de produits mis sur le marché contenant des parabènes (haut) et d'autres conservateurs (bas) [données issues de la base de données Mintel (Mintel database 2015)]

Les flux par équivalent.habitant transitant dans les eaux usées sont donnés dans le Tableau 23 et sont représentés Figure 47. La comparaison avec l'étude de 2010 (Geara-Matta, 2012) montre une diminution des flux d'un facteur 2,5 pour l'EtP et le PrP, d'un facteur 4 pour le MeP et d'un facteur supérieur à 10 pour le BuP et l'isoBuP. Ces diminutions des flux sont à mettre en lien avec la modification des formulations de cosmétiques (Figure 46), la source domestique de parabènes étant majoritairement les cosmétiques (Błędzka *et al.* 2014).

Les changements de formulation des cosmétiques expliquent très largement la diminution des concentrations. En effet, suite à l'émission télévisée Envoyé Spécial en mars 2005, les parabènes, utilisés comme conservateurs dans les cosmétiques, mais aussi dans les médicaments ou l'alimentaire, ont été identifiés comme précurseur de cancers du sein, créant un émoi chez les consommateurs de produits cosmétiques. Sans aucune pression des pouvoirs publics, les industriels du secteur ont proposé deux alternatives aux consommateurs : des gammes « bio » ou des gammes « sans parabène », dans ces dernières les parabènes ont été remplacés par d'autres conservateurs comme la méthylisothiazolinone, l'acide benzoïque ou l'alcool benzylique, par exemple. Le risque sanitaire et de nombreuses campagnes publicitaires, tous médias confondus, promouvant des produits sans parabène, ont poussé les consommateurs à se procurer ces nouvelles formulations, ce qui a contribué aux diminutions observées.

Tableau 23 : Flux médians dans la fraction totale (D+P) et (d10-d90) mesurés dans les eaux usées et comparaison avec les données de 2010 de Geara-Matta (2012)

µg/EH/j	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP
2010 (n=28, Geara-Matta, 2012)	3 040 (2 200 – 4 100)	750 (490 - 950)	710 (490 - 820)	30 (19 - 49)	180 (91 - 260)
2015-2017 (n=43, cette étude)	760 (440 – 1 400)	330 (200 - 650)	290 (210 - 560)	2.1 (1.8 – 5.0)	17 (4.1 - 38)

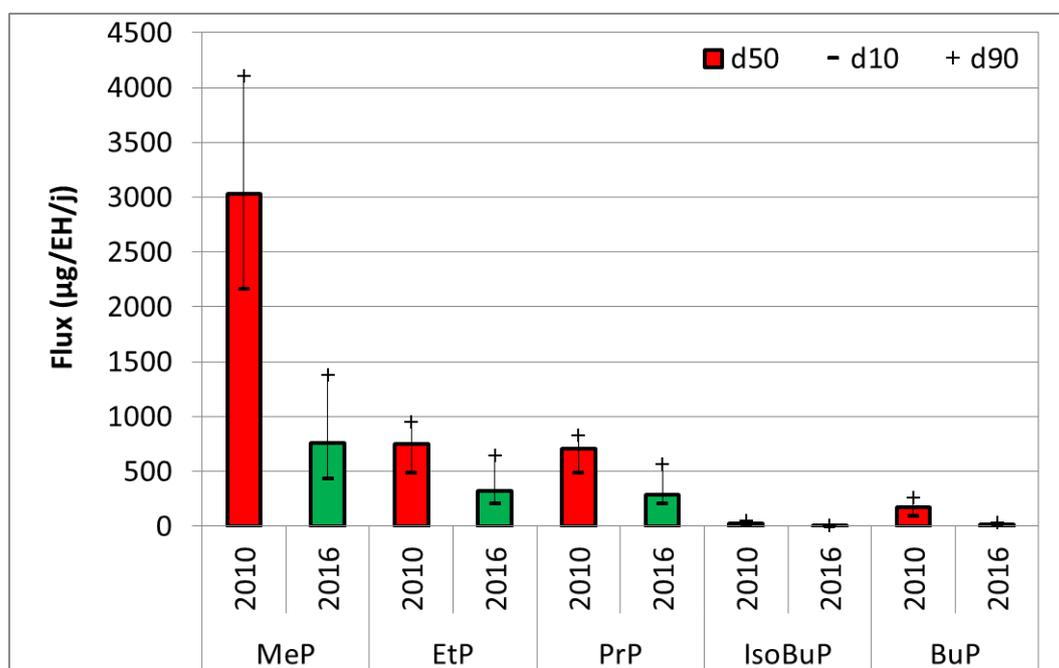


Figure 47 : Comparaison des flux (µg/EH/j) en parabènes transitant dans les eaux usées entre 2010 (n=28, Geara-Matta, 2012) et 2015-2017 (n=43, cette étude)

Conclusion : réflexion sur les leviers d'action pour réduire les flux de parabènes et triclosan

Ce livrable synthétise les résultats des analyses chimiques et écotoxicologiques réalisées dans le projet Cosmet'eau sur le continuum foyer-réseau d'assainissement-milieu récepteur. Il a montré l'ubiquité des substances étudiées à tous les niveaux du cycle urbain de l'eau, à des concentrations allant jusqu'à plusieurs dizaines de microgrammes par litre en amont des stations d'épuration et à quelques nanogrammes par litre dans les eaux de rivière. La contribution majoritaire des eaux usées d'origine domestique a été démontrée pour l'agglomération parisienne, agglomération urbaine dense et faiblement industrialisée, pour les parabènes et le triclosan. L'importance des sources domestiques souligne la nécessité d'intégrer des actions vers ces sources pour atteindre les objectifs nationaux de réduction pour 2021 rappelés dans la note technique du 12 août 2016. La réduction des flux domestiques nécessite de déployer des approches différentes pour lesquelles les collectivités ne sont pas toujours armées. Dans le cas des parabènes, les changements de pratiques, de formulation ou de consommation sont apparus comme un levier d'action efficace d'une réduction à la source des micropolluants. Mais à quelles conditions ? Les conditions de réussite d'une telle approche passent par la sensibilisation du grand public sur les liens entre activités domestiques, exposition à des substances et impact sur l'environnement. Les consommateurs doivent être alertés sur la complexité et l'instrumentalisation des changements de formulation : les substituants ne sont pas toujours la solution car certaines formulations ont montré des effets écotoxicologiques au même niveau que les anciennes. Deux projets lauréats de l'appel à projets « Micropolluants », REGARD, à Bordeaux, et LUMIEAU, à Strasbourg, ont lancé des initiatives dans cette optique afin de sensibiliser sur l'utilisation de produits du quotidien contenant des micropolluants. Bien qu'il soit encore trop tôt pour évaluer les impacts de ces démarches, leur objectif est de favoriser des changements de pratiques réduisant les émissions de micropolluants par les rejets domestiques.

Concernant l'approche chimique des changements de pratiques, des premières analyses de substituants aux parabènes ont été réalisées dans les eaux urbaines montrant leur présence dans la Seine. L'approche écotoxicologique des changements de pratiques, *via* des bioessais sur des eaux grises reconstituées, a montré que les eaux grises ont de forts impacts toxiques, mais n'a pas permis de distinguer les différentes pratiques de consommation. L'approche substances sur larves de « Zebra Fish » a permis de mesurer des DL₅₀ pour le MeP et certains de ses substituants. Ces concentrations correspondant à 1000 à 10000 fois la concentration environnementale mesurée pour les molécules, elles sont peu réalistes et informatives par rapport à celles mesurées dans l'environnement. Les résultats obtenus avec le test de stress lumière-obscure montre que ce test est sensible à des concentrations environnementales et permet de mettre en évidence un effet délétère des molécules sur le comportement des larves. Ces résultats montrent également que l'effet des combinaisons de ces mêmes molécules ne peut pas être anticipé, certains composants pouvant compenser l'effet d'un ou des autres. Ces différentes approches montrent l'importance d'étudier les effets et le devenir des substituants lorsqu'un changement de pratiques est observé.

Bibliographie

- Andersen, H. R., Lundsbye, M., Wedel, H. V., Eriksson, E., and Ledin, A. (2007). Estrogenic personal care products in a greywater reuse system. *Water Science and Technology* **56**, 45–49. doi:10.2166/wst.2007.821
- ANSES (2018). Évaluation des effets sensibilisants ou irritants cutanés des substances chimiques présentes dans les articles chaussants et textiles d'habillement.
- Bedoux, G., Roig, B., Thomas, O., Dupont, V., and Le Bot, B. (2012). Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research* **19**, 1044–1065. doi:10.1007/s11356-011-0632-z
- Błędzka, D., Gromadzińska, J., and Wąsowicz, W. (2014). Parabens. From environmental studies to human health. *Environment International* **67**, 27–42. doi:10.1016/j.envint.2014.02.007
- Bressy, A., Bonnaud, B., Garrigue-Antar, L., Marconi, A., Morin, C., Paulic, L., Waldman, P., Zedek, S., and Moilleron, R. (2017). Méthodologies chimiques et écotoxicologiques de surveillance des résidus de produits cosmétiques dans les milieux aquatiques. Livrable 2.1 du projet Cosmet'eau.
- Bressy, A., Carré, C., Deroubaix, J.-F., de Gouvello, Bernard, Le Roux, J., Marconi, A., Soyer, M., and Moilleron, R. (2015). État de l'art sur les résidus de cosmétiques dans les milieux aquatiques - Les changements de pratiques. Livrable 1.4 du projet Cosmet'eau. Livrable du projet Cosmet'eau.
- Choubert, J.-M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., and Coquery, M. (2011). Évaluer les rendements des stations d'épuration: Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences Méthodes*, 44–62. doi:10.1051/tsm/201101044
- Deroubaix, J.-F., Carré, C., Coulibali, L., de Gouvello, B., Neveu, P., Moilleron, R., and Bressy, A. (2018). Identification des mécanismes de changement de perceptions et de pratiques concernant les produits cosmétiques ? Livrable 4.1 du projet Cosmet'eau. Livrable du projet Cosmet'eau.
- Deshayes, S. (2015). Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination. Université Paris-Est.
- Deshayes, S., Bigourie, M., Eudes, V., Droguet, C., and Moilleron, R. (2015). Caractérisation des eaux grises (I). Cas des paramètres généraux S. Deshayes, M. Bigourie, V. Eudes, C. Droguet, R. Moilleron. *Techniques Sciences Méthodes*, 41–66. doi:http://dx.doi.org/10.1051/tsm/201512041
- Dodson, R. E., Nishioka, M., Standley, L. J., Perovich, L. J., Brody, J. G., and Rudel, R. A. (2012). Endocrine Disruptors and Asthma-Associated Chemicals in Consumer Products. *Environmental Health Perspectives* **120**, 935–943. doi:10.1289/ehp.1104052

- Eriksson, E. A. K. P. S. H. M. L. A. (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban Water, Vol. 4, No. 1, 2002, p. 85-104* **4**, 85–104.
- Eriksson, E., Andersen, H. R., and Ledin, A. (2008). Substance flow analysis of parabens in Denmark complemented with a survey of presence and frequency in various commodities. *J Hazard Mater* **156**, 240–59. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.022
- Eriksson, E., Andersen, H. R., Madsen, T. S., and Ledin, A. (2009). Greywater pollution variability and loadings. *Ecological Engineering* **35**, 661–669. doi:10.1016/j.ecoleng.2008.10.015
- Eriksson, E., Auffarth, K., Eilersen, A. M., Henze, M., and Ledin, A. (2003). Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. *Water Sa* **29**, 135–146.
- Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G., and Moilleron, R. (2014a). First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). *Science of The Total Environment* **493**, 854–861. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.079
- Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G., and Moilleron, R. (2014b). First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). *Science of The Total Environment* **493**, 854–861. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.079
- Geara-Matta, D. (2012). Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth. Université Paris-Est Champs-sur-Marne.
- Geara-Matta, D. Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses: comparaison entre Paris et Beyrouth. , 182.
- Gross, A., Azulai, N., Oron, G., Ronen, Z., Arnold, M., and Nejidat, A. (2005). Environmental impact and health risks associated with greywater irrigation: a case study. *Water Science and Technology* **52**, 161–169.
- Hill, A. J. (2005). Zebrafish as a Model Vertebrate for Investigating Chemical Toxicity. *Toxicological Sciences* **86**, 6–19. doi:10.1093/toxsci/kfi110
- Kimura, K., Kameda, Y., Yamamoto, H., Nakada, N., Tamura, I., Miyazaki, M., and Masunaga, S. (2014). Occurrence of preservatives and antimicrobials in Japanese rivers. *Chemosphere* **107**, 393–399. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.008
- Lee, H. B., Peart, T. E., and Svoboda, M. L. (2005). Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1094**, 122–129. doi:10.1016/j.chroma.2005.07.070

- Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J., and Cai, Y. (2015). Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* **300**, 29–38. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.06.060
- Lundov, M. D., Johansen, J. D., Zachariae, C., and Moesby, L. (2011). Low-level efficacy of cosmetic preservatives. *International Journal of Cosmetic Science* **33**, 190–196. doi:10.1111/j.1468-2494.2010.00619.x
- Marescaux, N. (2015). Rapport d'essai sur la comparaison interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau - Campagnes 2015 : 'Parabènes'. DRC-15-136908-10539A. Ineris.
- Mintel database (2015). Global market research and market insight. <http://www.mintel.com>.
- Paijens, C., Bressy, A., Frère, B., Caupos, É., and Moilleron, R. (2018). Detection of biocides at trace level in diverse water samples by UPLC-MS/MS. In 32nd International Symposium on Chromatography (ISC). (Cannes-Mandelieu.)
- Palmquist, H., and Hanaeus, J. (2005). Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. *Science of the Total Environment* **348**, 151–163. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.052
- Peng, X., Lin, J., Zhu, Y., Liu, X., Zhang, Y., Ji, Y., Yang, X., Zhang, Y., Guo, N., and Li, Q. (2016). Anxiety-related behavioral responses of pentylenetetrazole-treated zebrafish larvae to light-dark transitions. *Pharmacology Biochemistry and Behavior* **145**, 55–65. doi:10.1016/j.pbb.2016.03.010
- Rafoth, A., Gabriel, S., Sacher, F., and Brauch, H.-J. (2007). Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1164**, 74–81. doi:10.1016/j.chroma.2007.07.040
- Routledge, E. J., Parker, J., Odum, J., Ashby, J., and Sumpter, J. P. (1998). Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic. *Toxicology and Applied Pharmacology* **153**, 12–19. doi:10.1006/taap.1998.8544
- SIAAP (2014). Bilan exploitation 2014. Available at: http://www.siaap.fr/fileadmin/user_upload/siaap/Tableau_de_bord/RETREAUPECTI VE2014-00_bilan_exploitation.pdf [accessed 13 January 2016]
- Zedek, S. (2016). Dynamique de polluants émergents (parabènes, triclosan et triclocarban) dans le continuum eaux grises - milieu récepteur. Université Paris-Est Créteil.

Annexes

Annexe 1 Liste des échantillons du projet Cosmet'eau en dehors des eaux grises

Tableau S 1 : Synthèse des analyses réalisées sur les différents échantillons du projet Cosmet'eau (hors eaux grises)

Date	Nom	Type Campagne	Paramètres globaux	TC/PB		Bioessais
				Dissous	Particulaire	
20/07/2015	Rejet SAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
20/07/2015	EB Valenton	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
20/07/2015	EB SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
20/07/2015	EB MAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
20/07/2015	Émissaire SAN	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
20/07/2015	Émissaire CAB	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
16/09/2015	La Briche	DO	Oui	Oui	Oui	/
20/09/2015	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	Oui
20/09/2015	BV2 - Z.Flandres	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	Oui
21/09/2015	Hôpital	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	Oui
28/09/2015	Ablon/Seine	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
28/09/2015	Andrézy	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
28/09/2015	Bougival	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
12/10/2015	Rejet SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/10/2015	Rejet SAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/10/2015	Emissaire SAR	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/10/2015	EB Valenton	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/10/2015	EB SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/10/2015	EB MAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
13/10/2015	Coiffeur 19ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
13/10/2015	Coiffeur 11ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
13/10/2015	Salon 10ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
13/10/2015	Salon 15ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
16/11/2015	Ablon/Seine	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
16/11/2015	Andrézy	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
16/11/2015	Bougival	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
19/01/2016	Rejet SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
19/01/2016	Rejet SAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
19/01/2016	EB SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
19/01/2016	EB MAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
19/01/2016	EB SAM	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
17/02/2016	Coiffeur 11ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
17/02/2016	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
17/02/2016	BV2 - Z.Flandres	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
17/02/2016	Hôpital	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
29/02/2016	Ablon/Seine	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
29/02/2016	Andrézy	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
29/02/2016	Bougival	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui

03/03/2016	La Briche	DO	Oui	Oui	Oui	/
11/03/2016	La Briche	DO	Oui	Oui	Non	/
14/03/2016	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Non	Oui	Oui	/
16/03/2016	Salon 10ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
16/03/2016	Salon 15ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
16/03/2016	Coiffeur 11ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
16/03/2016	Hôpital	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
21/03/2016	BV2 - Z.Flandres	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
29/03/2016	La Briche	DO	Oui	Oui	Non	/
29/03/2016	Clichy	DO	Oui	Oui	Non	/
12/04/2016	Rejet SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/04/2016	Émissaire SAN	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/04/2016	EB SAM	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/04/2016	EB SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/04/2016	EB MAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/04/2016	Émissaire CAA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/04/2016	Émissaire SAR	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
12/04/2016	Émissaire CAB	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
09/05/2016	Ablon/Seine	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
09/05/2016	Andrésy	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
09/05/2016	Bougival	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
12/05/2016	La Briche	DO	Oui	Oui	Oui	/
12/05/2016	Clichy	DO	Oui	Oui	Oui	/
22/05/2016	La Briche	DO	Oui	Oui	Oui	/
22/05/2016	Clichy	DO	Oui	Oui	Oui	/
23/05/2016	La Briche	DO	Oui	Oui	Oui	/
23/05/2016	Clichy	DO	Oui	Oui	Oui	/
23/05/2016	Alma	DO	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	Rejet SAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	Rejet SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	EB SAM	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	EB MAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	EB SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	Émissaire SAN	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	Émissaire CAB	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	Émissaire SDA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
21/06/2016	Émissaire CAA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
22/06/2016	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
22/06/2016	BV2 - Z.Flandres	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
22/06/2016	Salon 10ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
22/06/2016	Salon 15ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
22/06/2016	Coiffeur 11ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
22/06/2016	Coiffeur 19ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
19/07/2016	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
19/07/2016	BV2 - Z.Flandres	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/

19/07/2016	Salon 10ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
19/07/2016	Salon 15ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
19/07/2016	Coiffeur 11ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
19/07/2016	Coiffeur 19ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
19/07/2016	Hôpital	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
13/09/2016	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
13/09/2016	Coiffeur 11ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
13/09/2016	Salon 10ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
13/09/2016	Salon 15ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
13/09/2016	Hôpital	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
10/10/2016	Rejet SAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
10/10/2016	Rejet SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
10/10/2016	EB SAM	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
10/10/2016	EB MAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
10/10/2016	EB SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
10/10/2016	Émissaire CAA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	/
10/10/2016	Émissaire CAB	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
10/10/2016	Émissaire SDA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
18/10/2016	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
18/10/2016	BV2 - Z.Flandres	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
18/10/2016	Salon 10ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
18/10/2016	Salon 15ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
18/10/2016	Coiffeur 11ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
18/10/2016	Coiffeur 19ème	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	/
16/11/2016	Ablon/Seine	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
16/11/2016	Andrézy	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
16/11/2016	Bougival	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
05/12/2016	Rejet SAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
05/12/2016	EB MAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
05/12/2016	EB SAM	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
05/12/2016	Émissaire CAA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
05/12/2016	Émissaire CAB	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
05/12/2016	Émissaire SDA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
11/12/2016	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	Oui
11/12/2016	BV2 - Z.Flandres	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	Oui
09/01/2017	Ablon/Seine	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
09/01/2017	Bougival	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
09/01/2017	Andrézy	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	Oui
22/01/2017	BV1 - V.Hugo	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	Oui
22/01/2017	BV2 - Z.Flandres	Eaux domestiques usées	Oui	Oui	Oui	Oui
06/02/2017	Rejet SAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
06/02/2017	Rejet SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
06/02/2017	EB SAM	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
06/02/2017	EB MAV	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
06/02/2017	EB SEC	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui

06/02/2017	Émissaire CAA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
06/02/2017	Émissaire CAB	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
06/02/2017	Émissaire SDA	Campagne SIAAP	Oui	Oui	Oui	Oui
27/02/17	La Briche	DO	Oui	Oui	Oui	/
01/03/2017	Clichy	DO	Oui	Oui	Oui	/
05/03/2017	Clichy	DO	Oui	Oui	Oui	/
06/03/2017	La Briche	DO	Oui	Oui	Oui	/
07/03/2017	Alma	DO	Oui	Oui	Oui	/
20/03/2017	Ablon/Seine	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
20/03/2017	Bougival	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
20/03/2017	Andrézy	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
22/05/2017	Ablon/Seine	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
22/05/2017	Bougival	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
22/05/2017	Andrézy	Campagne Seine	Oui	Oui	Oui	/
06/06/2017	P 208	DO	Oui	Oui	Oui	/
06/06/2017	P 209	DO	Oui	Oui	Oui	/
07/06/2017	P 208	DO	Oui	Oui	Oui	/
07/06/2017	P 209	DO	Oui	Oui	Oui	/
27/06/2017	P 208	DO	Oui	Oui	Non	/
27/06/2017	P 209	DO	Oui	Oui	Oui	/
Nombre d'échantillons			147	148	144	49