UNIVERSITÉ PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE : Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse de doctorat

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement
Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA-102

Solène GILBERT-PAWLIK

DEVENIR DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS DANS LES FILIERES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES.

Cas des fonctionnements optimisés par temps sec et dégradés par temps de pluie

Thèse dirigée par Johnny GASPÉRI et Ghassan CHEBBO

Soutenue le 22 novembre 2011 à l'Ecole des Ponts ParisTech

Jury :

A. HÉDUIT	Directeur de Recherche, CEMAGREF Antony	Rapporteur
D. PATUREAU	Directrice de Recherche, INRA Narbonne	Rapporteur
M. COQUERY	Directrice de Recherche, CEMAGREF Lyon	Président, examinateur
C. CREN	Chargée de Recherche, CNRS, SCA Solaize	Examinateur
V. ROCHER	Docteur, Ingénieur de Recherche, SIAAP	Examinateur
G. CHEBBO	Directeur de Recherche, Ecole des Ponts ParisTech	Directeur de thèse
J. GASPÉRI	Maître de Conférences, UPEC	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma gratitude à l'égard de Mme Patureau et M. Héduit qui ont accepté d'être rapporteurs de mon travail, de Mme Coquery, Mme Cren-Olivé et M. Rocher pour l'avoir examiné.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de mon comité de thèse pour s'être impliqués dans le suivi de mes travaux. Mme Coquery et Mme Pons ont émis des remarques et suggestions constructives qui m'ont permis d'avancer, j'espère, sur la bonne voie. M. Ravier s'est investi pour rendre l'installation de Sucy opérationnelle dans les plus brefs délais. Suite aux dysfonctionnements des sites d'études initialement retenus, M. Rocher s'est engagé à mes côtés pour définir de nouveaux objectifs de recherches. Il m'a permis de travailler sur les stations d'épuration du SIAAP. Je le remercie pour l'énergie qu'il m'a consacrée pendant ces trois années.

Je suis reconnaissante à Bruno Tassin, directeur du LEESU, de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Ghassan Chebbo a accepté d'être mon directeur de thèse : je lui suis reconnaissante d'être intervenu dans les moments les plus critiques pour me permettre de continuer ma thèse dans un environnement serein. Johnny Gaspéri a encadré mes recherches et je le remercie notamment pour la mise à disposition de sa voiture personnelle pour les campagnes de terrain. Je le remercie surtout pour sa disponibilité et sa réactivité. Je n'aurais pas pu avoir tous ces résultats sans la participation d'Alex sur le terrain, de Lila pour l'analyse des COP et de Mohammed pour les COD. Nos campagnes sur Seine-Amont ont été couplées avec celles de Françoise et Hazemi, sa stagiaire : leur aide sur le terrain m'a été très précieuse. Catherine et Annick, toujours aimables et coopératives, ont géré les aspects administratifs. De plus, Annick m'a débusqué le meilleur bureau duquel je pouvais rêver pour rédiger : qu'elle en soit remerciée infiniment. Patricia a toujours su rendre les pauses agréables au labo de Créteil : merci pour ces bouffées d'air ! Je suis également reconnaissante à Ali, toujours disponible pour m'aider sur les bugs informatiques et m'éclairer sur le traitement statistique. Enfin, c'est sans doute grâce à Nhung et à Darine que je suis allée jusqu'au terme de ces trois années : j'ai énormément apprécié de partager les repas et discussions du midi, les petits problèmes personnels ou gros tracas du labo. Aux côtés de Darine, grâce à nos échanges et confrontations de résultats, j'ai beaucoup appris sur la LC-MSMS et la validation des méthodes. Je la remercie pour cette coopération précieuse.

Du côté du SIAAP, Sabrina Guerin et Céline Briand ont beaucoup œuvré pour mettre en place les préleveurs, guetter le passage en configuration de temps de pluie de la station Seine-Centre et transporter les échantillons. Je leur en suis reconnaissante. Je remercie également M. Lebrun (société Degrémont) qui m'a permis de travailler sur l'usine de Seine-Amont.

Au cours de ces trois années, j'ai gardé le sourire grâce au soutien de mes amis et de ma famille. Je pense au club Mamies®, aux soirées escalade avec Maëlle (vive Escapade, le club qui grimpe), à Sarah et Aurélie, à mes parents qui m'ont beaucoup écoutée et conseillée, à mes sœurs et beaux-frères et mes quatre neveux et nièce plein de vie (avec une mention spéciale à Elodie et Stéphane pour leur relecture attentive de plusieurs chapitres de la thèse) et à Nicolas qui a supporté mes moments difficiles et le sacrifice financier de ces trois années. J'ai une pensée particulière pour les Professeurs JC. Chottard et JY. Wang qui m'ont encouragée à m'engager dans un doctorat et m'ont soutenue dans les moments difficiles, que ce soit à Paris ou à Singapour.

RESUME

Ce travail s'est focalisé sur le devenir des polybromodiphényléthers (PBDE) et des alkylphénols (AP) dans les filières de traitement des eaux usées des stations d'épuration Seine-Centre et Seine-Amont, en agglomération parisienne. Des prélèvements effectués par temps sec et par temps de pluie ont permis de déterminer la qualité des eaux brutes vis-à-vis des paramètres globaux, des PBDE et des AP, ainsi que l'efficacité des ouvrages de traitement primaire et secondaire.

Par temps sec, les concentrations dans les eaux brutes de Seine-Amont sont en moyenne 6 et 2 fois plus élevées pour $\sum_6$AP et $\sum_4$PBDE respectivement. Un bassin versant plus industrialisé sur Seine-Amont et une forte dilution dans le réseau de Seine-Centre expliquent ces différences. Par temps de pluie, la pollution est diluée sur Seine-Amont. A l'inverse, la pollution particulaire augmente sur Seine-Centre, à cause de l'érosion des dépôts présents dans le réseau.

En traitement primaire, la décantation physico-chimique lamellaire sur Seine-Centre favorise nettement l'abattement des pollutions particulaires et organiques. Ses performances sont stables et bien plus élevées que la décantation classique sur Seine-Amont. Par temps de pluie, les performances des deux ouvrages sont conservées, voire améliorées, malgré une hausse des charges polluantes et des vitesses ascensionnelles. Aucun de ces ouvrages n'est adapté au traitement de la pollution dissoute.

En traitement secondaire, des abattements élevés des polluants ont été obtenus par biofiltration et boues activées. Les traitements des deux stations étudiées conduisent à des effluents secondaires de qualité globalement similaire, même si les concentrations en pollution particulaire et en PBDE restent plus élevées sur Seine-Amont. Par temps de pluie, le 3ème étage de la biofiltration est dérivé et aéré sur Seine-Centre. Cette configuration impacte principalement les nitrates et le BDE-209. Sur Seine-Amont, les performances des boues activées sont légèrement affectées mais restent généralement supérieures à 80 %. Ceci conduit à des concentrations dans les effluents secondaires par temps de pluie 1,4 à 3 fois plus élevées en moyenne pour la pollution particulaire et les PBDE.

Mots-clés : Alkylphénols, biofiltration, boues activées, polybromodiphényléthers, temps de pluie.

ABSTRACT

This study investigates the fate of polybromodiphenylethers (PBDE) and alkylphenols (AP) within two sewage treatment plants, Seine-Centre and Seine-Amont, located in Paris conurbation. Samplings were performed under dry and wet-weather flows to determine the raw water quality and the performances of the primary and secondary treatment.

During dry-weather periods, mean concentrations of $\sum_6$AP and $\sum_4$PBDE in Seine-Amont raw sewage were respectively 6 times and twice higher. This is due to a highly industrialized watershed for Seine-Amont, and a strong dilution in Seine-Centre sewer network. Under wet-weather flows, the particulate pollution increases markedly in Seine-Centre raw sewage, due to the erosion of in-sewer deposits.

As a primary treatment, the physico-chemical lamella settler in Seine-Centre clearly improves the removal of particulate and organic pollutions. Its performances are constant and much higher than normal settling in Seine-Amont. Under wet-weather flows, the performances of both techniques are maintained or improved, despite higher pollutant loads and ascensional velocity. The dissolved pollution is not removed in the primary treatment, whatever the process.

In the secondary treatment, high removal of pollutant is obtained for both biofilters and activated sludge processes. Seine-Centre and Seine-Amont secondary effluents reach a similar quality, although particulate pollution and PBDE concentrations remain slightly higher in Seine-Amont. Under wet-weather flows, one stage of Seine-Centre biofiltration unit is derived and aerated. In these specific conditions, nitrates and BDE-209 removal is impacted. For activated sludge in Seine-Amont, performances are slightly decreased but remain over 80 % for most parameters. Hence, in Seine-Amont secondary effluents, PBDE pollution is from 1.4 to 3 times higher under wet-weather flows.

Key-words: Alkylphenols, biofiltration, activated sludge, polybromodiphenylethers, wet-weather flows

LISTE DES ABREVIATIONS

4-NP : Mélange de para-nonylphénols ramifiés
AMP : Aminopropyle
AP : Alkylphénols
APCI : Ionisation chimique à pression atmosphérique
APEC : Alkylphénols polyéthoxycarboxylés
APEO : Alkylphénols polyéthoxylés
ASE : Extraction accélérée par solvant
BDE : Bromodiphényléther
BPA : Bisphénol A
C18 : Octadécylsilane
CAPEC : Acide carboxylique d'alkylphénols polyéthoxycarboxylés
CI : Ionisation chimique
CMC : Concentration micellaire critique
DBO_5 : Demande biologique en oxygène à 5 jours
DCM : Dichlorométhane
DCO : Demande chimique en oxygène
Ecol : Energie de collision
EI : Etalon interne
EII : Ionisation par impact électronique
ESI : Ionisation par électrospray ou électronébulisation
EtAc : Acétate d'éthyle
eV : Electron-volt
GC : Chromatographie gazeuse
GCB : Noir de carbone (Graphitized Carbon Black)
HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
Hept : Heptane
LC : Chromatographie liquide
LD : Limite de détection
LL : Extraction liquide-liquide
LLE : Extraction liquide-liquide
LQ : Limite de quantification
M : Masse molaire
MAE : Extraction assistée par micro-ondes (Microwave Assisted Extraction)
MALDI : Désorption-Ionisation laser assistée par matrice
MES : Matières en suspension
MetOH : Méthanol
MRM : Multiple Reaction Monitoring
MS : Spectrométrie de masse
MSMS : Spectrométrie de masse en tandem
MVS : Matières volatiles en suspension
NH_4^+ : Ions ammoniums
n-NP : Para-nonylphénol linéaire
NO_2^- : Ions nitrites

NO_3^- : Ions nitrates
NP : Nonylphénol
NP1EC : Nonylphénol monoéthoxy-carboxylé (ou nonylphénoxy-carboxylé)
NP1EO : Nonylpyhénol-monoéthoxylé
NP2EC : Nonylphénol diéthoxy-carboxylé (ou nonylphénoxyéthoxy-carboxylé)
NP2EO : Nonylpyhénol-diéthoxylé
NPEO : Nonylpyhénols polyéthoxylés
NTK : azote Kjeldahl total
NVP : N-vinylpyrolidone
OP : 4-tert-octylphénol
OP : Octylphénol
OP1EO : Octylphénol monoéthoxylé
OP2EO : Ocylpyhénol-diéthoxylé
OPEO : Octylphénols polyéthoxylés
PBB : Polybromobiphényls
PBDE : Polybromodiphényléthers
PCB : Polychlorobiphényls
PLE : Extraction par liquide pressurisé
PO_4^{3-} : Ions orthophosphates
PSDVB : Polystyrène-divinylbenzène
PT : Phosphore total
Q injectée : Quantité injectée
RFB : Retardateurs de flammes bromés
RPS : Sorbant à phase inverse modifié avec des groupes d'acide sulfonique (Reversed Phase Sulfonate)
S-DVB : Styrenedivinylbenzene
SFE : Extraction par fluide supercritique
SIM : Single Ion Monitoring
SLE : Extraction solide-liquide
SPE : Extraction sur phase solide (Solid Phase Extraction)
STEP : Station d'épuration
TA : Tensio-actifs
TAC : Titre alcalimétrique complet
TP : Temps de pluie
Tr : Temps de rétention
TS : Temps sec

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS **3**
RESUME **4**
LISTE DES ABREVIATIONS **6**
TABLE DES MATIERES **8**
LISTE DES FIGURES **15**
LISTE DES TABLEAUX **20**
INTRODUCTION GENERALE **23**
PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **27**
CHAPITRE 1 : DESCRIPTION ET OCCURRENCES DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS **29**
1. DESCRIPTION ET OCCURRENCES DES PBDE **29**
1.1. FONCTIONNEMENT ET DESCRIPTION DES RETARDATEURS DE FLAMMES 29
1.1.1. MECANISMES D'ACTION DES RETARDATEURS DE FLAMMES 29
1.1.2. DIFFERENTES FAMILLES DE RETARDATEURS DE FLAMMES 30
1.1.2.1. RETARDATEURS DE FLAMMES INORGANIQUES OU MINERAUX 31
1.1.2.2. LES RETARDATEURS DE FLAMMES ORGANOPHOSPHORES 31
1.1.2.3. LES RETARDATEURS DE FLAMMES AZOTES 31
1.1.2.4. LES RETARDATEURS DE FLAMMES HALOGENES 31
1.2. DESCRIPTION DES PBDE 32
1.2.1. FORMULES ET STRUCTURES 32
1.2.2. COMPOSITION DES PRINCIPAUX MELANGES COMMERCIAUX 33
1.2.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES 34
1.2.3.1. QUELQUES RAPPELS DE DEFINITIONS 34
1.2.3.1.1. INDICATEUR DE L'HYDROPHOBICITE DES MOLECULES : KOW 34
1.2.3.1.2. BIOCONCENTRATION DANS LES ORGANISMES VIVANTS 35
1.2.3.1.3. AFFINITE DES MOLECULES AVEC LES PARTICULES : KD ET KOC 35
1.2.3.1.4. VOLATILISATION 35
1.2.3.2. LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PBDE 35
1.3. VOIES DE DEGRADATION 37
1.3.1. DEGRADATION BIOTIQUE 37
1.3.2. DEGRADATION ABIOTIQUE 37
1.4. TOXICOLOGIE 38
1.4.1. VOIES D'EXPOSITION 38
1.4.2. EFFETS TOXICOLOGIQUES 40
1.4.2.1. ALTERATION DE L'HOMEOSTASIE DES HORMONES THYROÏDIENNES 40
1.4.2.2. TROUBLES DU NEURODEVELOPPEMENT 41
1.4.2.3. AUTRES EFFETS TOXICOLOGIQUES 41
1.5. REGLEMENTATION, PRODUCTION ET APPLICATIONS 42
1.5.1. REGLEMENTATION 42
1.5.2. PRODUCTION ET APPLICATIONS 43
1.5.2.1. PENTA-BDE 44
1.5.2.2. OCTA-BDE 44
1.5.2.3. DECA-BDE 45
1.5.3. PRODUITS DE SUBSTITUTION 45
1.5.3.1. CAS GENERAL DES RETARDATEURS DE FLAMMES BROMES 46
1.5.3.2. CAS DU PENTA-MIX 46

1.5.3.3. CAS DE L'OCTA-MIX 47
1.5.3.4. CAS DU DECA-MIX 48
1.5.3.5. CONCLUSION SUR LES SUBSTITUTS 48
1.6. OCCURRENCE DES PBDE DANS L'ENVIRONNEMENT 49
1.6.1. PRESENCE DANS L'AIR 49
1.6.1.1. AIR INTERIEUR 49
1.6.1.2. AIR EXTERIEUR ET RETOMBEES ATMOSPHERIQUES 50
1.6.2. PRESENCE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT 51
1.6.3. PRESENCE DANS LES EAUX DE SURFACE 51
1.6.4. PRESENCE DANS LES SEDIMENTS 52
1.6.5. BIOACCUMULATION DES PBDE CHEZ LES ANIMAUX ET LES HUMAINS 53
1.6.5.1. BIOACCUMULATION CHEZ LES OISEAUX ET LES MAMMIFERES TERRESTRES ET MARINS 53
1.6.5.2. BIOACCUMULATION CHEZ LES HUMAINS 54
1.6.6. CONCLUSIONS SUR LES OCCURRENCES DES PBDE DANS L'ENVIRONNEMENT 55

2. DESCRIPTION ET OCCURRENCES DES ALKYLPHENOLS 56

2.1. DESCRIPTION DES ALKYLPHENOLS POLYETHOXYLES ET DE LEURS PROPRIETES TENSIO-ACTIVES 56
2.1.1. DESCRIPTION DES ALKYLPHENOLS 56
2.1.2. DESCRIPTION DES ALKYLPHENOLS POLYETHOXYLES 56
2.1.3. PROPRIETES TENSIO-ACTIVES 57
2.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES 58
2.3. MECANISMES DE BIODEGRADATION 59
2.4. TOXICOLOGIE 61
2.4.1. PERTURBATEURS ENDOCRINIENS 61
2.4.2. ETUDES TOXICOLOGIQUES 62
2.5. PRODUCTION, UTILISATION ET REGLEMENTATION 63
2.5.1. PRODUCTION ET UTILISATION 63
2.5.1.1. NONYLPHENOL ET ETHOXYLATES DE NONYLPHENOL 63
2.5.1.2. OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES D'OCTYLPHENOLS 65
2.5.2. REGLEMENTATION 65
2.6. OCCURRENCE DES ALKYLPHENOLS ETHOXYLES ET DE LEURS METABOLITES DANS L'ENVIRONNEMENT 67
2.6.1. PRESENCE DANS L'ATMOSPHERE 67
2.6.1.1. AIR EXTERIEUR : PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE 67
2.6.1.2. DEPOTS ATMOSPHERIQUES ET EAUX METEORIQUES 68
2.6.2. PRESENCE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT 68
2.6.3. PRESENCE DANS LES EAUX DE SURFACE 69
2.6.4. PRESENCE DANS LES SEDIMENTS 71
2.6.5. BIOACCUMULATION DES AP CHEZ LES HUMAINS 72
2.6.6. CONCLUSIONS SUR LES OCCURRENCES DES AP DANS L'ENVIRONNEMENT 72

CHAPITRE 2 : DEVENIR DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS EN ASSAINISSEMENT 73

1. QUALITE DES EAUX USEES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE 73

1.1. PARAMETRES GLOBAUX DANS LES EAUX BRUTES ET LES RUTP 73
1.2. PBDE DANS LES EAUX BRUTES ET LES RUTP 75
1.3. ALKYLPHENOLS DANS LES EAUX BRUTES ET LES RUTP 77

2. LES OUVRAGES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES EN RESEAU UNITAIRE 80

2.1. TRAITEMENT PRIMAIRE 80
2.1.1. DECANTATION SIMPLE 80
2.1.2. DECANTATION LAMELLAIRE 80
2.1.3. DECANTATION PHYSICO-CHIMIQUE 81
2.2. TRAITEMENT SECONDAIRE 82
2.2.1. BOUES ACTIVEES 82
2.2.2. BIOFILTRATION 83

3. DEVENIR DES PBDE ET DES AP DANS LES STEP 85

3.1. FILIERE EAU 85
3.1.1. DEVENIR DES PBDE DANS LA FILIERE EAU 85
3.1.1.1. EFFLUENTS PRIMAIRES 85
3.1.1.2. EFFLUENTS SECONDAIRES 85

3.1.1.3. Bilans et voies de transfert 87
3.1.2. Devenir des AP dans la filiere eau 87
3.1.2.1. Effluents primaires 87
3.1.2.2. Effluents secondaires 88
3.1.2.3. Abattements 90
3.1.2.4. Bilans massiques sur les STEP et voies de transfert 94
3.2. Filiere boues 95
3.2.1. Occurrences des PBDE dans les boues 95
3.2.2. Occurrences des AP dans les boues 98

CHAPITRE 3 : ANALYSE DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS DANS LA LITTERATURE 101

1. ANALYSE DES POLLUANTS PAR CHROMATOGRAPHIE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE 101

1.1. Rappels sur les techniques de separation par chromatographie 101
1.1.1. Description de la chromatographie gazeuse 101
1.1.2. Description de la chromatographie liquide 102
1.2. Rappels sur les techniques de detection par spectrometrie de masse 103
1.2.1. La source d'ions 103
1.2.1.1. Ionisation par impact electronique (EII) 103
1.2.1.2. Ionisation chimique 104
1.2.1.3. Ionisation par electrospray ou electronebulisation (ESI) 104
1.2.2. L'analyseur 105
1.2.2.1. Analyseurs quadripoles 105
1.2.2.2. Analyseurs quadripoles couples ou LC-MSMS 106
1.2.3. Le detecteur 106
1.2.4. Modes d'acquisition 106
1.3. effets de matrice et methodes de quantification 107
1.3.1. Effets de matrice 107
1.3.2. Etalonnage externe 108
1.3.3. Etalonnage interne 108
1.4. analyse chromatographique des PBDE dans la litterature 109
1.4.1. Analyse des PBDE par GC-MS 109
1.4.2. Colonnes chromatographiques 109
1.4.3. Injecteurs 109
1.4.4. Etalons internes pour la quantification des PBDE 110
1.5. analyse chromatographique des AP dans la litterature 111
1.5.1. Analyse des AP par GC-MS, LC-MS ou LC-MSMS 111
1.5.2. Colonnes chromatographiques 111
1.5.3. Phases mobiles pour la LC 112
1.5.4. Etalons internes pour la quantification des AP 112

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS 113

2.1. Separation des phases dissoutes et particulaires 113
2.2. Techniques d'extraction de la phase dissoute 115
2.2.1. Extraction liquide-liquide (LLE) 115
2.2.2. Extraction sur phase solide (SPE) 115
2.2.2.1. Protocoles d'extraction SPE pour les PBDE 116
2.2.2.1.1. Variete des cartouches 116
2.2.2.1.2. Volume extrait 117
2.2.2.2. Protocoles d'extraction SPE pour les AP 117
2.2.2.2.1. Variete des cartouches 117
2.2.2.2.2. Vitesse de chargement de la cartouche et volume extrait 118
2.2.2.2.3. Conditions pH 119
2.2.2.2.4. Salinite 119
2.2.2.2.5. Lavage 119
2.2.2.2.6. Solvant d'elution (composition et volume) 120
2.3. Techniques d'extraction de la phase particulaire 120
2.3.1. Extraction par agitation 120
2.3.2. Extraction solide-liquide, type Soxhlet 120
2.3.3. Extraction par liquide pressurise (PLE) 121

2.3.4. EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE (SFE) 121
2.3.5. EXTRACTION ASSISTEE PAR MICRO-ONDES (MAE) 121
2.4. TECHNIQUES DE PURIFICATION 122

CONCLUSIONS SUR LA SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 124

PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES 125

CHAPITRE 4 : DESCRIPTION DES SITES ET DES CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE 127

1. PRESENTATION GENERALE DES SITES D'ETUDE 127

2. STATION D'EPURATION SEINE-CENTRE 128

2.1. FONCTIONNEMENT ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-CENTRE PAR TEMPS SEC 128
2.1.1. DESCRIPTION DES PROCEDES DE SEINE-CENTRE PAR TEMPS SEC 128
2.1.2. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA STATION SEINE-CENTRE PAR TEMPS SEC 130
2.1.2.1. VARIABILITE DES DEBITS TRAITES 130
2.1.2.2. VARIABILITE DES PARAMETRES GLOBAUX 131
2.1.2.3. CONDUCTIVITE DE TEMPS SEC 132
2.1.3. ECHANTILLONNAGE ET CARACTERISTIQUES DES CAMPAGNES SUR SEINE-CENTRE PAR TEMPS SEC 132
2.2. FONCTIONNEMENT ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-CENTRE PAR TEMPS DE PLUIE 134
2.2.1. DESCRIPTION DES PROCEDES DE SEINE-CENTRE PAR TEMPS DE PLUIE 134
2.2.2. CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-CENTRE PAR TEMPS DE PLUIE 134

3. STATION D'EPURATION SEINE-AMONT 137

3.1. FONCTIONNEMENT ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-AMONT PAR TEMPS SEC 137
3.1.1. DESCRIPTION DES PROCEDES DE SEINE-AMONT PAR TEMPS SEC 137
3.1.2. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA STATION SEINE-AMONT PAR TEMPS SEC 139
3.1.2.1. VARIABILITE DES DEBITS TRAITES 139
3.1.2.2. TEMPS DE SEJOUR HYDRAULIQUE DANS LES OUVRAGES 140
3.1.2.3. TAUX D'AERATION 141
3.1.2.4. INJECTION DE CHLORURE FERRIQUE ($FeCl_3$) 141
3.1.2.5. CONDUCTIVITE DE TEMPS SEC 141
3.1.3. ECHANTILLONNAGE ET CARACTERISTIQUES DES CAMPAGNES SUR SEINE-AMONT PAR TEMPS SEC 142
3.2. FONCTIONNEMENT ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-AMONT PAR TEMPS DE PLUIE 143
3.2.1. DESCRIPTION DES PROCEDES DE SEINE-AMONT PAR TEMPS DE PLUIE 143
3.2.2. CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-AMONT PAR TEMPS DE PLUIE 144

CHAPITRE 5 : ANALYSE DES PARAMETRES GLOBAUX 149

1. PROTOCOLE D'ANALYSE DES MES 149

2. PROTOCOLE D'ANALYSE DU COD 149

3. PROTOCOLE D'ANALYSE DU COP 150

4. PARAMETRES GLOBAUX ANALYSES PAR LE SIAAP 151

CHAPITRE 6 : ANALYSE DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS 153

1. PRECAUTIONS DE MANIPULATION, MATERIELS ET REACTIFS 153

2. QUANTIFICATION PAR ETALONNAGE INTERNE 154

2.1. ETALONS INTERNES DES PBDE 154
2.2. ETALONS INTERNES DES AP 154
2.2.1. ETALONS INTERNES D'EXTRACTION 155
2.2.2. ETALONS INTERNES D'INJECTION 155

3. PARAMETRES CHROMATOGRAPHIQUES, QUANTIFICATION DES PBDE ET DES AP 155

3.1. ANALYSE DES PBDE PAR GC-MS 155
3.1.1. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA GC 155
3.1.2. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA MASSE COUPLEE A LA GC 156
3.1.3. GAMMES ET LIMITES DE QUANTIFICATION INSTRUMENTALES DES PBDE 156
3.2. ANALYSE DES AP PAR LC-MSMS 158
3.2.1. PHASE MOBILE ET PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA LC 158
3.2.2. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA MASSE COUPLEE A LA LC 158
3.2.3. GAMMES ET LIMITES DE QUANTIFICATION INSTRUMENTALES DES AP 159

4. PREPARATION DES ECHANTILLONS ; OPTIMISATION ET VALIDATION DES PROTOCOLES 160

4.1. FILTRATION ... 160
4.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS : PHASE PARTICULAIRE ... 161
4.2.1. PROTOCOLE D'EXTRACTION MULTIWAVE POUR LES PBDE ET LES AP ... 161
4.2.2. PBDE EN PHASE PARTICULAIRE : OPTIMISATION DU PROTOCOLE ... 162
4.2.2.1. PROTOCOLE INITIAL APPLIQUE AUX SEDIMENTS ... 162
4.2.2.2. ANALYSE DE SEDIMENTS CERTIFIES ... 162
4.2.2.3. OPTIMISATION DE LA QUANTIFICATION DU BDE-209 ET ASSURANCE QUALITE ... 163
4.2.2.4. APPLICATION DU PROTOCOLE A DES MES D'EAUX USEES ... 164
4.2.3. AP EN PHASE PARTICULAIRE : MISE EN PLACE DU PROTOCOLE ... 165
4.2.3.1. PROTOCOLE INITIAL ... 165
4.2.3.2. OPTIMISATION DU SOLVANT D'ELUTION ... 165
4.2.3.3. APPLICATION SUR MATRICE REELLE ET DILUTION DES ECHANTILLONS ... 167
4.2.4. PBDE ET AP EN PHASE PARTICULAIRE : PROTOCOLE FINAL RETENU ... 169
4.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS EN PHASE DISSOUTE ... 169
4.3.1. PBDE EN PHASE DISSOUTE : VALIDATION DU PROTOCOLE ... 170
4.3.1.1. TRANSPOSITION DU PROTOCOLE AU NOUVEL APPAREILLAGE ... 170
4.3.1.2. VALIDATION DE L'EXTRACTION DISSOUTE PAR DOPAGE DE MATRICES D'EAUX USEES ... 170
4.3.2. AP EN PHASE DISSOUTE : MISE AU POINT DU PROTOCOLE ... 171
4.3.2.1. OPTIMISATION DE LA SPE POUR LES AP ... 171
4.3.2.1.1. CHOIX DE LA CARTOUCHE ... 171
4.3.2.1.2. VITESSE DE CHARGEMENT DE LA CARTOUCHE ET VOLUME EXTRAIT ... 171
4.3.2.1.3. CHOIX DU SOLVANT D'ELUTION (COMPOSITION ET VOLUME) ... 172
4.3.2.1.4. CONDITIONS PH ... 172
4.3.2.2. VALIDATION DU PROTOCOLE SUR MATRICES REELLES DOPEES ... 173
4.3.2.2.1. RENDEMENT DE L'EXTRACTION SPE ... 173
4.3.2.2.2. RENDEMENT DE L'ANALYSE COMPLETE AVEC AJOUT D'UNE ETAPE DE PURIFICATION ... 174
4.3.3. AP ET PBDE EN PHASE DISSOUTE : PROTOCOLE FINAL RETENU ... 176

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION ... 177

CHAPITRE 7 : METHODOLOGIE DE TRAITEMENT DES DONNEES ANALYTIQUES ... 179

1. MISE A L'ECART DES VALEURS ABERRANTES ... 179

2. CONCENTRATIONS TOTALES EN MICROPOLLUANTS ... 179

3. REPARTITION DISSOUS/PARTICULAIRE ... 180

4. SOMME DE CONGENERES ... 181

5. CALCUL DES ABATTEMENTS ... 181

6. CALCUL DES MOYENNES ... 182

7. CALCUL DE FLUX JOURNALIERS PAR EQUIVALENT-HABITANT ... 182

CHAPITRE 8 : QUALITE DES EAUX BRUTES ... 185

1. PARAMETRES GLOBAUX DANS LES EAUX BRUTES ... 185

1.1. EAUX USEES DE TEMPS SEC ... 185
1.2. EAUX USEES DE TEMPS DE PLUIE ... 187
1.2.1. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-CENTRE ... 187
1.2.2. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-AMONT ... 188
1.2.3. SIMILITUDES ET DIFFERENCES ENTRE SEINE-CENTRE ET SEINE-AMONT ... 189

2. PBDE DANS LES EAUX BRUTES ... 191

2.1. FREQUENCES DE QUANTIFICATION ... 191
2.2. EAUX USEES DE TEMPS SEC ... 191
2.2.1. CONCENTRATIONS TOTALES ET CONGENERES PREDOMINANTS ... 191
2.2.2. FLUX DE PBDE PAR EQUIVALENT HABITANT PAR TEMPS SEC ... 194
2.2.3. REPARTITION DISSOUS/PARTICULAIRE, TENEURS DANS LES MES ET CONCENTRATIONS DISSOUTES ... 194
2.3. EAUX USEES DE TEMPS DE PLUIE ... 195
2.3.1. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-CENTRE ... 195
2.3.2. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-AMONT ... 197
2.3.3. SIMILITUDES ET DIFFERENCES ENTRE SEINE-CENTRE ET SEINE-AMONT ... 198

3. AP DANS LES EAUX BRUTES 200

3.1. EAUX USEES DE TEMPS SEC 200
3.1.1. CONCENTRATIONS TOTALES ET CONGENERES PREDOMINANTS 200
3.1.2. FLUX D'AP PAR EQUIVALENT HABITANT PAR TEMPS SEC 203
3.1.3. REPARTITION DISSOUS/PARTICULAIRE, TENEURS DANS LES MES ET CONCENTRATIONS DISSOUTES 204
3.2. EAUX USEES DE TEMPS DE PLUIE 205
3.2.1. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-CENTRE 205
3.2.2. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-AMONT 207
3.2.3. SIMILITUDES ET DIFFERENCES ENTRE SEINE-CENTRE ET SEINE-AMONT 208

CONCLUSIONS SUR QUALITE DES EAUX BRUTES 211

CHAPITRE 9 : EFFICACITE DU TRAITEMENT PRIMAIRE 213

1. TRAITEMENT DES PARAMETRES GLOBAUX PAR DECANTATION 213

1.1. TRAITEMENT DES PARAMETRES GLOBAUX PAR DECANTATION PHYSICO-CHIMIQUE SUR SEINE-CENTRE 213
1.2. TRAITEMENT DES PARAMETRES GLOBAUX PAR DECANTATION CLASSIQUE SUR SEINE-AMONT 215
1.3. PARAMETRES GLOBAUX : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS PRIMAIRES 216

2. TRAITEMENT DES PBDE PAR DECANTATION 218

2.1. TRAITEMENT DES PBDE PAR DECANTATION PHYSICO-CHIMIQUE 218
2.1.1. FRACTION TOTALE DES PBDE 218
2.1.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES PBDE 220
2.2. TRAITEMENT DES PBDE PAR DECANTATION CLASSIQUE 221
2.2.1. FRACTION TOTALE DES PBDE 221
2.2.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES PBDE 223
2.3. PBDE : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS PRIMAIRES 224

3. TRAITEMENT DES AP PAR DECANTATION 227

3.1. TRAITEMENT DES AP PAR DECANTATION PHYSICO-CHIMIQUE 227
3.1.1. FRACTION TOTALE DES AP 227
3.1.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES AP 228
3.2. TRAITEMENT DES AP PAR DECANTATION CLASSIQUE 230
3.2.1. FRACTION TOTALE DES AP 230
3.2.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES AP 231
3.3. AP : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS PRIMAIRES 233

CONCLUSIONS SUR LE TRAITEMENT PRIMAIRE 236

CHAPITRE 10 : EFFICACITE DU TRAITEMENT SECONDAIRE 239

1. PARAMETRES GLOBAUX EN TRAITEMENT BIOLOGIQUE 239

1.1. TRAITEMENT PAR BIOFILTRATION SUR SEINE-CENTRE 239
1.2. TRAITEMENT PAR BOUES ACTIVEES SUR SEINE-AMONT 241
1.3. PARAMETRES GLOBAUX : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS SECONDAIRES 243

2. PBDE EN TRAITEMENT BIOLOGIQUE 245

2.1. TRAITEMENT DES PBDE PAR BIOFILTRATION SUR SEINE-CENTRE 245
2.2. TRAITEMENT DES PBDE PAR BOUES ACTIVEES SUR SEINE-AMONT 247
2.3. PBDE : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS SECONDAIRES 249

3. AP EN TRAITEMENT BIOLOGIQUE 251

3.1. TRAITEMENT DES AP PAR BIOFILTRATION 251
3.1.1. FRACTION TOTALE DES AP SUR SEINE-CENTRE 251
3.1.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES AP SUR SEINE-CENTRE 252
3.2. TRAITEMENT DES AP PAR BOUES ACTIVEES 254
3.2.1. FRACTION TOTALE DES AP SUR SEINE-AMONT 254
3.2.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES AP SUR SEINE-AMONT 255
3.3. AP : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS SECONDAIRES 258

CONCLUSIONS SUR LE TRAITEMENT SECONDAIRE 260

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 263

1. PRINCIPAUX RESULTATS 263
2. AXES DE RECHERCHE A DEVELOPPER 265
3. RETOMBEES OPERATIONNELLES 267
ANNEXES 269
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 281
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS 297

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Réactions mises en jeu dans l'inhibition de la propagation de la combustion 30
Figure 2 : Répartition des quatre grandes familles de retardateurs de flammes au niveau de la production mondiale (UNEP, 2008c) 31
Figure 3 : Formules topologiques des principaux RFB 32
Figure 4 : Formule générale des PBDE 32
Figure 5 : Formules topologiques des PBDE étudiés dans cette thèse, et classés par degré de bromation 33
Figure 6 : Composition des mélanges commerciaux, d'après La Guardia *et al.* (2006) et Sjödin *et al.* (1998) 34
Figure 7 : Thermolyse des PBDE et formation de PBDF et PBDD (Rahman *et al*., 2001; ECB, 2002) 38
Figure 8 : Différentes voies d'exposition de l'homme aux PBDE (Frederiksen *et al.*, 2009) 38
Figure 9 : Contribution des voies d'exposition chez les adultes et les bébés en fonction de deux estimations d'ingestion de poussières (Harrad *et al.*, 2006) 39
Figure 10 : Similarité de structure entre les PBDE, leurs métabolites et l'hormone T4 (McDonald, 2002) 40
Figure 11 : Tonnage de PBDE produits dans le monde en 1999 (ECB, 2002) 44
Figure 12 : Evolution des RFB commercialisés entre les années 1970 et 2000 49
Figure 13 : Teneur en PBDE dans les graisses de phoques, d'après Ikonomou *et al.* (2002) 53
Figure 14 : Evolution entre 1972 et 1997 des PBDE dans le lait maternel (Norén *et al.*, 2000) 54
Figure 15 : Evolution entre 1980 et 2004 des BDE-47 et BDE-153 dans le lait maternel (Fangstrom *et al.*, 2008) 55
Figure 16 : Formules topologiques d'alkylphénols 56
Figure 17 : Formule topologique des alkylphénols polyéthoxylés 57
Figure 18 : Formule topologique d'alkylphénols polyéthoxycarboxylés 59
Figure 19 : Schéma de biodégradation des NPEO 60
Figure 20 : Structures d'hormones naturelles comparées à plusieurs isomères de 4-NP 61
Figure 21 : Répartition des différentes utilisations des NPEO (OSPAR, 2001) 64
Figure 22 : Applications industrielles des OP utilisés dans la fabrication des résines phénoliques ou de formaldéhyde (INERIS 2006) 65
Figure 23 : Répartition des AP en entrée de STEP 78
Figure 24 : Principe de la décantation lamellaire (Boeglin, 2002) 81
Figure 25 : Décanteur lamellaire Densadeg ® Degrémont (Boeglin, 2002) 81
Figure 26 : Schéma de principe de traitement par boues activées (Gaïd, 2008). 82
Figure 27 : Répartition des AP dans les effluents primaires 88
Figure 28 : Répartition des AP dans les effluents secondaires 89
Figure 29 : Répartition des différentes voies de transfert des AP en STEP (écart-types entre parenthèses) 94
Figure 30 : Principaux organes en GC 101
Figure 31 : Principe de l'ionisation par ESI (Cech *et al.*, 2001) 105
Figure 32 : Fonctionnement d'un analyseur quadripôle (Gates, 2005) 105
Figure 33 : Principe de la spectrométrie de masse en tandem (Bouchoux *et al.*, 2005) 106
Figure 34 : Différents liners dans le cas d'injecteurs « splitless » (Muresan, 2008) 110
Figure 35 : Carte des bassins versants des usines du SIAAP 127
Figure 36 : Carte des secteurs d'apports et du type de réseaux alimentant les usines du SIAAP 127
Figure 37 : Fonctionnement de la station Seine-Centre par temps sec (Rocher *et al.*, 2006) 129
Figure 38 : Principaux ouvrages de la station Seine-Centre 130
Figure 39 : Débits journaliers par temps sec en entrée de Seine-Centre en fonction du jour de la semaine 130
Figure 40 : Débits horaires par temps sec en entrée de Seine-Centre 131
Figure 41 : Pollutogramme MES, DCO, DBO_5, NTK, NH_4^+, Ptot et PO_4^{3-} en entrée de Seine-Centre par temps sec (du 1er au 2 avril 2009) 131
Figure 42 : Conductivité des eaux brutes sur Seine-Centre 132
Figure 43 : Concentrations en AP dans le blanc « préleveur » 132
Figure 44 : Débits horaires en entrée de Seine-Centre lors des campagnes réalisées par temps sec 133
Figure 45 : Fonctionnement de la station Seine-Centre par temps de pluie 134
Figure 46 : Débit en entrée de Seine-Centre lors des campagnes de temps de pluie du 9 juin et du 15 septembre 2010 137
Figure 47 : Fonctionnement de la file 2 de la station Seine-Amont en configuration temps sec (SIAAP, 2002) 138
Figure 48 : Configuration du traitement biologique à boues activées, file 2 de Seine-Amont (Rechdaoui, 2011) 138

Figure 49 : Principaux ouvrages de la station Seine-Amont 139
Figure 50 : Débits journaliers par temps sec en entrée de Seine-Amont en fonction du jour de la semaine 140
Figure 51 : Débits horaires par temps sec en entrée de Seine-Amont 140
Figure 52 : TSH dans le décanteur 5 en fonction du débit en entrée de la file 2 141
Figure 53 : TSH dans le bassin d'aération et le clarificateur en fonction du débit en entrée de la file 2-5 141
Figure 54 : Conductivité des eaux brutes et des eaux traitées par temps sec sur Seine-Amont 142
Figure 55 : Dispositif de prélèvement des eaux brutes, en amont du décanteur 5 sur Seine-Amont 142
Figure 56 : Débits horaires en entrée de la file 2-6 de Seine-Amont lors des campagnes réalisées par temps sec 143
Figure 57 : Fonctionnement de la file 1 de la station Seine-Amont en configuration temps de pluie 144
Figure 58 : Schématisation du bassin d'aération et de son fonctionnement (SIAAP, 2002) 145
Figure 59 : TSH dans le traitement secondaire de la file 2-5 pour des conductivités inférieures à 1 000 µS/cm 145
Figure 60 : Débit en entrée de la file 2-6 de Seine-Amont lors des campagnes de temps de pluie du 8 et du 13 novembre 2010 147
Figure 61 : Conductivité des eaux brutes et des eaux traitées par temps de pluie sur Seine-Amont 147
Figure 62 : Programmation du four sur colonne capillaire RTX5-MS (Muresan, 2008) 156
Figure 63 : Exemple d'une gamme basse (a) et d'une gamme haute (b) pour le BDE-100 157
Figure 64 : Exemple d'une gamme basse (a) et d'une gamme haute (b) pour l'OP2EO 159
Figure 65 : Système d'extraction par micro-ondes 161
Figure 66 : Remplissage des bombes, filtration après extraction et récupération dans un ballon 161
Figure 67 : Dispositif de purification sur colonne de silice 162
Figure 68 : Teneurs en BDE-183 et BDE-209 (moyenne ± écart-type) dans le sédiment 1944a 163
Figure 69 : Teneurs en tri-heptaBDE (a) et décaBDE (b) dans le sédiment Broc2 (moyenne ± écart-type) 163
Figure 70 : Teneurs (moyenne ± écart-type) en tri-heptaBDE et décaBDE dans le sédiment Broc2 164
Figure 71 : Taux de récupération des AP après purification en fonction du solvant d'élution 166
Figure 72 : Teneurs en AP (moyenne ± écart-type) dans le sédiment 1944a (n=7) 168
Figure 73 : Protocole final pour l'analyse des AP et des PBDE en phase particulaire 169
Figure 74 : Appareil d'extraction sur phase solide 169
Figure 75 : Rendement des PBDE sur matrice dopée d'eaux usées (moyenne ± écart-type) 171
Figure 76 : Comparaison des cartouches Oasis HLB 200 mg et 500 mg 171
Figure 77 : Comparaison de deux débits de chargement 172
Figure 78 : Influence du pH sur l'analyse des AP (moyenne normalisée par rapport au pH naturel ± écart-type) 173
Figure 79 : Rendement de l'extraction SPE (moyenne ± écart-type) 174
Figure 80 : Rendement de l'analyse complète, avec ou sans purification 175
Figure 81 : Rendement des étalons internes d'injection et d'extraction des AP, avec ou sans purification 175
Figure 82 : Protocole pour l'extraction SPE des PBDE (a) et des AP (b) 176
Figure 83 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont 185
Figure 84 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont, normalisées par rapport à la concentration en ammonium 186
Figure 85 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux usées de Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie 187
Figure 86 : Corrélation entre la concentration en matières oxydables et la proportion d'eaux pluviales sur Seine-Centre 188
Figure 87 : Corrélation entre la concentration en pollution dissoute et la proportion d'eaux pluviales sur Seine-Centre 188
Figure 88 : Concentrations en paramètres globaux (a) et teneurs en COP (b) dans les eaux usées de Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 189
Figure 89 : Rapport entre les concentrations des paramètres globaux par temps de pluie et la moyenne par temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont 189
Figure 90 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux usées de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont 190
Figure 91 : Concentrations totales en PBDE dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type) 192
Figure 92 : Concentrations totales en PBDE dans les effluents de temps sec de Seine-Centre et Seine-Amont, normalisées par rapport à l'ammonium 193
Figure 93 : Concentrations en PBDE en phase dissoute (a) et teneurs dans les MES (b) des eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont 195
Figure 94 : Concentrations totales en PBDE dans les eaux usées de Seine-Centre par temps sec et temps de pluie 195
Figure 95 : Concentrations des PBDE en phase particulaire en fonction de la proportion d'eaux pluviales sur Seine-Centre 196
Figure 96 : Teneurs des MES en PBDE en fonction de la proportion d'eaux pluviales sur Seine-Centre 196

Figure 97 : Teneurs dans les MES (a) et concentrations en phase dissoute (b) des PBDE dans les eaux usées brutes de Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie 197
Figure 98 : Concentrations totales (a) et teneurs dans les MES (b) en PBDE dans les eaux usées de Seine-Amont par temps sec et par temps de pluie 197
Figure 99 : Concentrations des PBDE en phase dissoute sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 198
Figure 100 : Rapport entre les concentrations des PBDE par temps de pluie sur les moyennes de temps sec, sur Seine-Centre et Seine-Amont 198
Figure 101 : Concentrations en PBDE totales (a) et dissoutes (b) dans les eaux usées de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont 199
Figure 102 : Concentrations totales pour $\sum_6$AP dans les eaux usées de temps de sec (n=5) sur Seine-Centre et Seine-Amont 200
Figure 103 : Concentrations totales en AP dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont 201
Figure 104 : Répartition des composés octyl- (a) et nonylphénoliques (b) dans les eaux usées du collecteur d'Athis-Mons et sur Seine-Amont 202
Figure 105 : Distribution moyenne des AP et APEO dans les eaux brutes de Seine-Centre (a) et Seine-Amont (b) par temps sec 202
Figure 106 : Concentrations totales en AP dans les effluents de temps sec, normalisées par rapport à l'ammonium 203
Figure 107 : Répartition dissous/particulaire des AP dans les eaux brutes par temps sec, sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type) 204
Figure 108 : Teneurs en AP dans les MES d'eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type) 204
Figure 109 : Concentrations dissoutes en AP dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type) 205
Figure 110 : Concentrations (totales, dissoutes et particulaires) en AP dans les eaux usées de Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie 206
Figure 111 : Teneurs en AP dans les MES d'eaux usées de Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie 206
Figure 112 : Concentrations (totales, particulaires et dissoutes) en composés nonylphénoliques dans les eaux usées de Seine-Amont par temps sec et par temps de pluie 207
Figure 113 : Teneurs en AP dans les MES d'eaux usées de Seine-Amont par temps sec et par temps de pluie 208
Figure 114 : Rapport entre les concentrations totales de temps de pluie et les concentrations moyennes de temps sec des AP sur Seine-Centre et Seine-Amont 208
Figure 115 : Concentrations en AP dans les eaux usées de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont 209
Figure 116 : Répartition dissous/particulaire des AP dans les effluents de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type) 209
Figure 117 : Concentrations dissoutes en AP (a) et teneurs dans les MES (b) des eaux usées de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont 209
Figure 118 : Abattements des paramètres globaux en traitement primaire sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 213
Figure 119 : Vitesses ascensionnelles et doses de réactifs dans les décanteurs lamellaires physico-chimiques de Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 214
Figure 120 : Concentrations en paramètres globaux (moyenne ± écart-type) dans les eaux décantées sur Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie 215
Figure 121 : Abattements des paramètres globaux en traitement primaire sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 215
Figure 122 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux décantées sur Seine-Amont par temps sec et par temps de pluie 216
Figure 123 : Abattements des paramètres globaux en traitement primaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d) 217
Figure 124 : Abattements des PBDE (fraction totale) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 218
Figure 125 : Relation entre l'abattement des MES et l'abattement du BDE-99 (a) et du BDE-209 (b) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre 219
Figure 126 : Concentrations en PBDE (fraction totale) dans les eaux décantées sur Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type) 219
Figure 127 : Abattements des PBDE (fractions dissoute et particulaire) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 220
Figure 128 : Phase particulaire des PBDE dans les eaux brutes et les eaux décantées de temps sec sur Seine-Centre (moyenne ± écart-type) 221
Figure 129 : Teneurs en PBDE dans les MES d'eaux brutes et d'eaux décantées par temps sec sur Seine-Centre (moyenne ± écart-type) 221
Figure 130 : Abattements des PBDE (fraction totale) par décantation classique sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 222

Figure 131 : Concentrations en PBDE (fraction totale) dans les eaux décantées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)..... 222
Figure 132 : Abattements des PBDE (fractions dissoute et particulaire) par décantation classique sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 223
Figure 133 : Répartition dissous/particulaire des PBDE dans les eaux brutes et les eaux décantées par temps sec sur Seine-Amont (moyenne ± écart-type)..... 224
Figure 134 : Teneurs en PBDE dans les MES d'eaux brutes et d'eaux décantées par temps de pluie sur Seine-Amont (moyenne ± écart-type)..... 224
Figure 135 : Abattements des PBDE (fraction totale) et des MES en traitement primaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d)..... 225
Figure 136 : Abattement des BDE-209 (a) et BDE-99 (b) en fonction de l'abattement des MES par traitement primaire sur Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie..... 225
Figure 137 : Concentrations totales des PBDE (moyenne ± écart-type) dans les eaux décantées de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b) 226
Figure 138 : Abattements des AP (fraction totale) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie..... 227
Figure 139 : Concentrations en AP (fraction totale) dans les eaux décantées sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type) 228
Figure 140 : Abattements des AP (fractions dissoute et particulaire) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 229
Figure 141 : Proportion des AP en phase particulaire dans les eaux décantées sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie..... 230
Figure 142 : Abattements des AP (fraction totale) par décantation classique sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie..... 230
Figure 143 : Concentrations en AP (fraction totale) dans les eaux décantées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)..... 231
Figure 144 : Abattements des AP (fractions dissoute et particulaire) par décantation classique sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 232
Figure 145 : Abattement par décantation classique et par temps de pluie du 4-NP en phase particulaire en fonction de l'abattement des MES et du COP 232
Figure 146 : Proportion des AP en phase particulaire dans les eaux décantées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie..... 233
Figure 147 : Abattements des AP (fraction totale) en traitement primaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d) 234
Figure 148 : Concentrations totales des AP (moyenne ± écart-type) dans les eaux décantées de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b) 235
Figure 149 : Abattements des paramètres globaux en traitement secondaire sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 239
Figure 150 : Concentrations en paramètres globaux dans les effluents secondaires de Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie..... 240
Figure 151 : Influence de la configuration de Seine-Centre sur la concentration en nitrates dans les eaux traitées..... 241
Figure 152 : Abattements des paramètres globaux en traitement secondaire sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 241
Figure 153 : Concentrations en paramètres globaux dans les effluents secondaires de Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie..... 242
Figure 154 : Abattements des paramètres globaux en traitement secondaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d) 243
Figure 155 : Concentrations en paramètres globaux (moyenne ± écart-type) dans les effluents secondaires de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b)..... 244
Figure 156 : Abattements des PBDE (fraction particulaire) par biofiltration sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 245
Figure 157 : Teneurs (moyenne ± écart-type) en PBDE sur Seine-Centre dans les MES des eaux décantées et des effluents secondaires par temps sec et par temps de pluie..... 246
Figure 158 : Concentrations des PBDE en phase particulaire dans les effluents secondaires sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)..... 246
Figure 159 : Abattements des PBDE (fraction particulaire) par boues activées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie..... 247
Figure 160 : Concentrations des PBDE en phase particulaire dans les effluents secondaires sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)..... 248
Figure 161 : Teneurs (moyenne ± écart-type) en PBDE sur Seine-Amont dans les MES des eaux décantées et des effluents secondaires par temps sec et par temps de pluie..... 249

Figure 162 : Abattements des PBDE (fraction particulaire) et des MES en traitement secondaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d) 249
Figure 163 : Concentrations des PBDE en phase particulaire (moyenne ± écart-type) dans les effluents secondaires de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b) 250
Figure 164 : Abattements des AP (fraction totale) par biofiltration sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 251
Figure 165 : Concentrations en AP (fraction totale) dans les effluents secondaires sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 252
Figure 166 : Abattements des AP en phases dissoute (a) et particulaire (b) par biofiltration sur Seine-Centre, ... 253
Figure 167 : Proportion des AP en phase particulaire dans les effluents secondaires de Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie 253
Figure 168 : Abattements des AP (fraction totale) par boues activées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 254
Figure 169 : Concentrations en AP (fraction totale) dans les effluents secondaires sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 255
Figure 170 : Abattements des AP en phases dissoute (a) et particulaire (b) par boues activées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 256
Figure 171 : Proportion des AP en phase particulaire dans les effluents secondaires sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 256
Figure 172 : Teneurs des AP dans les MES des eaux décantées et des effluents secondaires de Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie 257
Figure 173 : Abattements des AP (fraction totale) en traitement secondaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d) 258
Figure 174 : Concentrations totales des AP (moyenne ± écart-type) dans les effluents secondaires de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b) 259

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Potentiel d'adsorption des composés selon la valeur de Log Kow (Rogers, 1995) 34
Tableau 2 : Niveau de mobilité des composés selon la valeur du Log Koc (FAO, 2000) 35
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques de quelques PBDE et de mélanges commerciaux 36
Tableau 4 : LOAEL et LD-50 des PBDE (Darnerud, 2003) 41
Tableau 5 : Substituts chimiques non halogénés pour les RFB (Danish_EPA, 1999) 46
Tableau 6 : Substituts du penta-BDE utilisés dans l'industrie, d'après UNEP (2007c) 47
Tableau 7 : Potentiels substituts de l'octa-BDE, d'après INERIS (2006a) et RPA (2002) 48
Tableau 8 : Niveaux de contamination de l'air intérieur de divers environnements par les PBDE 49
Tableau 9 : Niveaux de contamination de l'air extérieur en PBDE et flux dans les dépôts atmosphériques 50
Tableau 10 : Concentrations des PBDE dans des eaux de surface (valeurs min-max et moyenne) 52
Tableau 11 : Teneurs des PBDE dans les matières en suspension des eaux de surface (enmg/kg) 52
Tableau 12 : Teneurs des PBDE dans les sédiments (en mg/kg) 52
Tableau 13 : Contamination en PBDE de mammifères terrestres et marins d'après de Wit *et al.* (2006) 53
Tableau 14 : CMC de quelques APEO (Ying, 2006) 57
Tableau 15 : Applications des NPnEO en fonction du degré d'éthoxylation moyen n (Thoumelin, 1995) 58
Tableau 16 : Propriétés physico-chimiques de certains AP et APEO 58
Tableau 17 : Solubilité dans l'eau des AP et des APEO (Ahel *et al.*, 1993a) 59
Tableau 18 : Pouvoir œstrogène des AP, APEO et APEC par rapport au 17 β-oestradiol (Warhurst, 1995) 62
Tableau 19 : Valeurs de LC_{50} et de EC_{50} du NP pour les poissons, invertébrés et algues (OMS, 2002) 62
Tableau 20 : Différentes applications des NPEO ; réglementation et substitution (INERIS, 2005a) 66
Tableau 21 : Niveaux de contamination de l'air extérieur en AP 67
Tableau 22 : Concentrations des AP dans les dépôts atmosphériques secs (mg/kg) et totaux (ng/L) en milieu urbain 68
Tableau 23 : Concentrations en OP et en 4-NP (ng/L) dans les eaux de ruissellement 69
Tableau 24 : Concentrations des APEO et de leurs métabolites dans les eaux de surface (en ng/L) 70
Tableau 25 : Teneurs en composés nonylphénoliques dans les sédiments (en mg/kg) 71
Tableau 26 : Concentrations des paramètres globaux dans les eaux usées de temps sec et de temps de pluie 74
Tableau 27 : Concentrations des PBDE (ng/L) en entrée de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type) 75
Tableau 28 : Concentrations des AP (ng/L) en entrée de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type) 77
Tableau 29 : Concentrations des AP et APEO en entrée de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type) 78
Tableau 30 : Concentrations en OP et en 4-NP (ng/L) dans les effluents de temps de pluie en France 79
Tableau 31 : Avantages et inconvénients de la biofiltration (Jaillet *et al.*, 2003) 83
Tableau 32 : Concentrations des PBDE (ng/L) dans les effluents primaires (valeurs min-max, moyenne ± écart-type) 85
Tableau 33 : Concentrations des PBDE (ng/L) en sortie de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type) 86
Tableau 34 : Transfert des PBDE dans les boues par passage en STEP 87
Tableau 35 : Concentrations moyennes des alkylphénols dans les effluents primaires 88
Tableau 36 : Concentrations des alkylphénols (ng/L) dans les effluents secondaires ou en sortie de STEP 90
Tableau 37 : Concentrations des OPEO et autres AP en sortie de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type) 90
Tableau 38 : Abattement des APEO et de leurs métabolites sur la filière eau après passage en STEP 92
Tableau 39 : Teneurs des PBDE (mg/kg) dans les boues de STEP 97
Tableau 40 : Teneurs des AP (mg/kg) dans les boues de STEP (min-max, moyenne ± écart-type) 98
Tableau 41 : Formation des radicaux et fragments ionisés par impact électronique 103
Tableau 42 : Formation des radicaux et fragments ionisés par ionisation chimique 104
Tableau 43 : Etalons internes d'extraction et d'injection utilisés pour la quantification des PBDE 111
Tableau 44 : Etalons internes d'extraction et d'injection utilisés pour la quantification des AP 112
Tableau 45 : Fraction analysée pour les PBDE et les AP : échantilon total, dissous et/ou particulaire 113
Tableau 46 : Méthode d'analyse recommandée, selon la matrice et les familles de polluants (Zgheib, 2009) 114
Tableau 47 : Différents types d'adsorbants pour SPE (Chapuis *et al.,* 2005; Martinez *et al.,* 2008) 116
Tableau 48 : Rendement des PBDE sur différents supports SPE (Pepich *et al.,* 2005; Sánchez-Avila *et al.,* 2009) 117
Tableau 49 : Rendement des AP sur différentes cartouches SPE 118
Tableau 50 : Campagnes de temps sec sur la station Seine-Centre 133
Tableau 51 : Caractéristiques des prélèvements de temps de pluie sur la station Seine-Centre 136

Tableau 52 : Caractéristiques des événements pluvieux lors des campagnes de temps de pluie sur Seine-Centre 136
Tableau 53 : Campagnes de temps sec sur la station Seine-Amont 143
Tableau 54 : Caractéristiques des prélèvements de temps de pluie sur la station Seine-Amont 146
Tableau 55 : Caractéristiques des événements pluvieux lors des campagnes de temps de pluie sur Seine-Amont 146
Tableau 56 : Normes suivies par le laboratoire d'analyses du SIAAP 151
Tableau 57 : Ions spécifiques en mode SIM pour les PBDE 156
Tableau 58 : Domaines d'utilisation des gammes d'étalonnage des PBDE et LQ instrumentales 158
Tableau 59 : Programmation du gradient d'élution de la phase mobile pour l'analyse des AP en LC-MSMS 158
Tableau 60 : Transitions MRM pour les AP et APEO 159
Tableau 61 : Domaines d'utilisation des gammes d'étalonnage des AP et LQ instrumentales 160
Tableau 62 : Teneurs en PBDE dans deux sédiments de référence 162
Tableau 63 : LQ des PBDE dans les échantillons en phases dissoute et particulaire 165
Tableau 64 : Combinaisons de solvants testées pour optimiser l'élution des composés alkylphénoliques 166
Tableau 65 : LQ des AP dans les échantillons en phases dissoute et particulaire 168
Tableau 66 : Combinaisons des solvants d'élution testées pour l'analyse des AP/APEO en phase dissoute 172
Tableau 67 : Calcul du nombre d'équivalents habitants sur les stations Seine-Centre et Seine-Amont, selon différentes approches 183
Tableau 68 : Fréquence de quantification des PBDE dans les eaux usées brutes de Seine-Centre et Seine-Amont 191
Tableau 69 : Flux total de PBDE en µg/j/EH dans les eaux brutes de Seine-Centre et Seine-Amont par temps sec 194
Tableau 70 : Concentrations des alkylphénols (ng/L) en entrée de STEP dans la littérature et dans notre étude 201
Tableau 71 : Flux total d'AP en µg/j/EH dans les eaux brutes de Seine-Centre et Seine-Amont par temps sec 203
Tableau 72 : Concentrations en paramètres globaux, PBDE et AP dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont 211
Tableau 73 : Charges polluantes par temps sec et par temps de pluie appliquées en entrée de Seine-Centre, en kg/m^2/j 214
Tableau 74 : Concentrations des AP en phases dissoute et particulaire dans les eaux décantées de Seine-Centre 229
Tableau 75 : Concentrations des AP en phases dissoute et particulaire dans les eaux décantées de Seine-Amont 233
Tableau 76 : Domaine d'abattements des paramètres globaux, des AP et des PBDE par décantation physico-chimique (Seine-Centre) et par décantation classique (Seine-Amont), par temps sec et par temps de pluie 236
Tableau 77 : Concentrations des paramètres globaux en mg/L, des AP en ng/L et des PBDE en ng/L (fraction totale) dans les eaux décantées, par temps sec et par temps de pluie 237
Tableau 78 : Concentrations des AP en phases dissoute et particulaire dans les effluents secondaires de Seine-centre (moyenne ± écart-type) 254
Tableau 79 : Concentrations des AP en phases dissoute et particulaire dans les effluents secondaires de Seine-Amont (moyenne ± écart-type) 256
Tableau 80 : Teneurs des AP dans les MES des effluents secondaires en mg/kg, dans la littérature et sur Seine-Amont 257
Tableau 81 : Domaine d'abattements des paramètres globaux, des AP et des PBDE par biofiltration (Seine-Centre) et par boues activées (Seine-Amont), par temps sec et par temps de pluie 260
Tableau 82 : Concentrations des paramètres globaux en mg/L, des AP en ng/L (fraction totale) et des PBDE en ng/L (fraction particulaire) dans les effluents secondaires, par temps sec et par temps de pluie 261

INTRODUCTION GENERALE

A l'échelle Européenne, la Directive 2000/60/CE, dite Directive Cadre sur l'Eau (DCE), établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Elle impose notamment aux Etats membres des objectifs de retour au bon état écologique et chimique des masses d'eau (souterraines et en surface) d'ici à 2015. L'évaluation du bon état chimique repose, entre autres, sur le suivi d'une liste de 33 substances dites « prioritaires » pour lesquelles des objectifs de réduction sont fixés d'ici à 2015. Parmi ces substances, 13 sont dites « dangereuses prioritaires » : ces substances doivent être réduites de 50 % des masses d'eau d'ici à 2015 et doivent être éliminées d'ici à 2020 (2028 pour les substances dont la priorisation a été décidée récemment).

En mars 2010, la France a rendu compte à la Commission européenne de la mise en œuvre de la DCE. Les données transmises incluaient notamment une évaluation de l'état des eaux en 2009, l'affectation à chaque masse d'eau d'un objectif et une estimation détaillée par bassin du coût des actions nécessaires pour l'atteinte de ces objectifs. Selon ce rapport, en 2009, 45 % des eaux de surface étaient en bon état chimique, 21 % ne l'étaient pas et 34 % étaient indéterminées. Pour 2015, l'objectif vise à atteindre 83 % de masses d'eau en bon état chimique. Dans ce but, l'acquisition de connaissances tout au long de la mise en œuvre de la DCE est indispensable pour que les acteurs agissent ensuite ensemble dans l'objectif du bon état des eaux.

Les 33 substances répertoriées dans l'annexe 10 de la DCE incluent 10 pesticides, 4 métaux et d'autres substances organiques parmi lesquelles des polybromodiphényléthers (PBDE, retardateurs de flammes) et des alkylphénols (AP, détergents). Les PBDE sont des retardateurs de flamme très présents dans les mousses polyuréthanes et divers plastiques composant les équipements électriques et électroniques. Les AP sont principalement issus de la biodégradation des alkylphénols éthoxylés, qui comprennent les nonylphénols polyéthoxylés et les octylphénols polyéthoxylés. Ces molécules ont été massivement utilisées dans les détergents et en tant qu'additif ou agent émulsifiant dans de nombreux matériaux. Ces deux familles sont largement disséminées dans les environnements urbains et sont reconnues comme étant des perturbateurs endocriniens. Plusieurs études ont démontré leur potentiel toxique vis-à-vis de certains organismes ou micro-organismes. Pour ces substances, des normes de qualité environnementale (NQE) qui définissent des seuils à ne pas dépasser dans le milieu naturel ont été fixées. Pour les PBDE, la NQE en valeur moyenne annuelle est de 0,5 ng/L pour les eaux de surface intérieures. Elle s'applique à la somme de 6 congénères. Pour le nonylphénol, cette NQE est de 300 ng/L ; elle est de 100 ng/L pour l'octylphénol.

Si des données sur ces composés dans les milieux aquatiques commencent à être collectées, les informations concernant les différentes sources de pollution (apports atmosphériques, rejets de station d'épuration, eaux de ruissellement, apports industriels) sont trop limitées pour définir des actions prioritaires de réduction. Parmi les sources de contamination, les stations d'épuration (STEP) sont souvent considérées comme vecteur de ces polluants dans le milieu naturel. En effet, conçus initialement pour éliminer les pollutions carbonées, azotées et phosphorées, les ouvrages de traitement des eaux usées ne sont pas forcément adaptés aux micropolluants organiques.

A l'heure actuelle, les études sur le devenir des alkylphénols en station d'épuration sont relativement nombreuses mais la plupart sont dédiées au traitement par boues activées (Ahel *et al.*,

1994; Cespedes *et al.*, 2006; Lian *et al.*, 2009; Pothitou *et al.*, 2008; Stasinakis *et al.*, 2008). Quelques données concernent d'autres procédés, tels que les bioréacteurs à membranes ou les lits bactériens (Bertanza *et al.*, 2011; Clara *et al.*, 2007; González *et al.*, 2007; Koh, 2008; Martin-Ruel *et al.*, 2010; Terzic *et al.*, 2005) mais les études sur des procédés de traitement compacts tels que la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration sont inexistantes.

Pour les PBDE, les études en station d'épuration sont plus rares et sont focalisées sur la décantation classique et le traitement par boues activées (Rayne *et al.*, 2005; Anderson *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2009; Ricklund *et al.*, 2009; Clarke *et al.*, 2010). Les résultats sur l'élimination des PBDE en STEP sont parfois contradictoires, certaines équipes évoquant le rôle décisif du traitement primaire et d'autres du traitement secondaire. Aucune étude sur les PBDE n'est dédiée à des procédés de traitements compacts et modernes, tels que la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration, à l'exception du projet AMPERES. Ce projet mené en France de 2006 à 2009 fournit une quantité importante de données sur plus d'une centaine de molécules, y compris les PBDE et les AP. Une quinzaine d'ouvrages de traitements primaires et secondaires sont représentés. Cependant, étant donné l'ampleur de cette étude, il est difficile d'avoir des données précises sur la filière de décantation physico-chimique et de biofiltration en particulier.

Pourtant, dans un contexte fortement urbanisé comme celui de l'agglomération parisienne, les procédés compacts tels que la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration sont de plus en plus développés. Grâce à leur efficacité et leur compacité, ils ne cessent d'être implantés au sein des STEP urbaines pour lesquelles la pression foncière est importante. Si ces procédés ont montré leur efficacité vis-à-vis des pollutions carbonées, phosphorées ou azotées, il n'y a pas de données existantes sur le traitement des micropolluants organiques, notamment les PBDE et les AP, au sein de ces ouvrages. Conscients du manque de données, il nous a donc paru intéressant d'étudier ces contaminants dans ce type de procédés et de comparer ces résultats à des ouvrages plus classiques. Pour ce faire, les usines de Seine-Centre (Colombes, 92) et de Seine-Amont (Valenton, 94) ont été retenues. Ces deux sites sont gérés par le SIAAP (Service public de l'assainissement francilien). Le traitement de Seine-Centre repose sur une décantation physico-chimique lamellaire et une unité de biofiltration ; le traitement de Seine-Amont comprend une décantation simple et un procédé à boues activées.

Parmi les autres voies d'introduction de micropolluants dans le milieu naturel, les rejets urbains de temps de pluie sont parfois cités. En effet, en réseau unitaire, les STEP sont soumises à de fortes variations de débits et de charges polluantes lors des épisodes pluvieux. Des surverses vers le milieu peuvent être opérées lorsque les capacités des systèmes de traitement des eaux usées sont atteintes. Pour y remédier, plusieurs solutions techniques ont été élaborées. La première solution consiste à construire des bassins de stockage et de traitement, visant à réduire et à décaler le pic hydraulique. La seconde approche, plus récemment développée par les gestionnaires, consiste à essayer de traiter un maximum d'effluents de temps de pluie au sein-même des stations d'épuration.

Cette approche peut être appliquée à des stations d'épuration non modulables (cas de la plupart des STEP boues activées en France). Elle peut aussi et surtout s'appliquer à des stations qui ont la capacité de modifier et/ou d'adapter rapidement leur fonctionnement, afin de traiter des débits plus importants. A ce jour, aucune étude n'est disponible sur l'efficacité de ce type d'approche, que ce soit pour les paramètres usuels ou pour les molécules ciblées. L'originalité de cette thèse a donc consisté à étudier le fonctionnement de plusieurs ouvrages en fonctionnement dégradé par temps de pluie. L'usine de Seine-Centre présente une forte modularité pour faire face aux événements pluvieux, avec notamment un nombre d'ouvrages en fonctionnement plus important. A l'inverse, l'usine de Seine-Amont conserve le même fonctionnement que par temps sec.

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre du programme de recherche OPUR (Observatoire des Polluants Urbains), coordonné par le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU). Il s'agit d'un site atelier situé en Ile-de-France, initié en 1994, qui vise à améliorer les connaissances concernant la production et le transfert des polluants dans les eaux urbaines. La troisième phase de ce programme a démarré en 2007 et s'articule autour de cinq thèmes. L'objectif général du thème 4, coordonné par Johnny Gasperi et Françoise Lucas, est de mieux cerner le comportement des micropolluants chimiques et microbiologiques dans les filières de traitement des eaux résiduaires urbaines (filières de temps sec ou de temps de pluie). Au sein du thème 4, les objectifs de ce travail de thèse visaient à répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la qualité des eaux usées en réseau unitaire par temps sec, en termes de contamination en PBDE et en AP ? Varie-t-elle par temps de pluie ?

Excepté le projet AMPERES, il n'y a pas de données en France sur la contamination des eaux usées en PBDE et en AP. Il semblait donc intéressant d'analyser des effluents de temps sec issus de deux bassins versants distincts en Ile-de-France. Par temps de pluie, les principaux travaux du programme OPUR se sont focalisés sur les paramètres conventionnels (matières en suspension, demande chimique en oxygène, etc.), les métaux et certains polluants organiques classiques, tels que les hydrocarbures polycycliques aromatiques (Gasperi *et al.*, 2006; Kafi-Benyahia, 2006). Quelques données récentes sur les AP dans les rejets urbains par temps de pluie en réseau unitaire ont été publiées (Zgheib, 2009; Becouze, 2010) mais aucune de ces études ne fournit de résultats sur les PBDE. Les PBDE et les AP ont été recherchés dans les eaux usées des stations Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie. Les paramètres conventionnels ont également été analysés de façon systématique.

- Quelle est l'efficacité des traitements primaires vis-à-vis des PBDE et des AP, par temps sec et par temps de pluie ?

Les traitements primaires sont connus pour éliminer la pollution particulaire et notamment les matières en suspension. Qu'en est-il des polluants organiques hydrophobes (PBDE) et amphiphiles (AP) ? Se comportent-ils de la même façon que les paramètres conventionnels ? Les performances de ces ouvrages sont-elles conservées au cours des événements pluvieux ? Pour répondre à ces questions, les PBDE et les AP ont été suivis dans un ouvrage de décantation lamellaire physico-chimique (sur Seine-Centre) et de décantation classique (sur Seine-Amont).

- Quelle est l'efficacité des traitements secondaires vis-à-vis des PBDE et des AP, par temps sec et par temps de pluie ?

Quelques études sont disponibles dans la littérature sur le devenir des PBDE et des AP dans les ouvrages de traitement secondaire par boues activées. Cependant, un manque de données concernant la biofiltration a été constaté. Ce travail visait donc à donner les premières informations sur l'efficacité de ce traitement vis-à-vis de ces molécules. De plus, l'originalité de cette étude est d'étudier les STEP en fonctionnement dégradé, au cours d'événements pluvieux.

Ce manuscrit comprend trois parties :

- La première partie présente la synthèse bibliographique. Le chapitre 1 décrit de façon détaillée les molécules étudiées (PBDE et AP). Le chapitre 2 fait la synthèse des travaux publiés sur leur présence dans les eaux usées et leur devenir en STEP, après un bref rappel du fonctionnement des principaux ouvrages de traitement. Le chapitre 3 récapitule les protocoles d'analyses de ces molécules décrits dans la littérature.

- La deuxième partie décrit les aspects expérimentaux mis en place au cours de cette thèse. Le chapitre 4 décrit le fonctionnement des deux stations, Seine-Centre et Seine-Amont. Les stratégies d'échantillonnage retenues sont également expliquées. Le chapitre 5 donne brièvement les protocoles utilisés pour l'analyse des paramètres globaux. Le chapitre 6 expose le développement et la validation des protocoles analytiques pour l'analyse des PBDE et des AP en phases dissoute et particulaire des eaux usées.

- La troisième partie est consacrée aux résultats et à la discussion. Le chapitre 7 expose brièvement la méthodologie suivie pour le traitement des données analytiques. Le chapitre 8 présente les résultats obtenus sur la qualité des eaux brutes. Les résultats sur les traitements primaire et secondaire sont examinés respectivement dans les chapitres 9 et 10.

Il se termine par une synthèse des principaux apports de ce travail, ainsi que les perspectives qui se dessinent pour de futures recherches.

PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les polybromodiphényléthers (PBDE) et les alkylphénols (AP) sont des molécules classées comme dangereuses dans la DCE. Le chapitre 1 fait une description détaillée de chacune de ces familles de molécules. Les propriétés physico-chimiques sont récapitulées, ainsi que leurs différentes voies de dégradation. Après une synthèse des effets toxicologiques de ces polluants, un historique des différentes réglementations qui les concernent est donné. Des informations sur leurs applications, notamment industrielles, permettent de mieux comprendre leur présence dans l'environnement. Leurs occurrences et leur niveau de contamination dans l'air, l'eau, les sédiments et chez les animaux et les humains sont ensuite présentés.

Le chapitre 2 cible plus particulièrement les eaux usées et les stations d'épuration. Une revue des données de la littérature sur les paramètres globaux, les PBDE et les AP dans les eaux usées de temps sec et dans les rejets urbains par temps de pluie est tout d'abord présentée. Le fonctionnement d'ouvrages de traitements primaire et secondaire est ensuite brièvement rappelé mais ces informations étant facilement disponibles, cette partie n'a pas été très développée. Une synthèse bibliographique sur le devenir des PBDE et des AP en STEP est ensuite exposée. Elle comprend la filière eau (eaux décantées et effluents secondaires) mais elle inclut également les occurrences dans les boues.

Le chapitre 3 est consacré aux méthodes analytiques des PBDE et des AP détaillées dans la littérature. La première partie est dédiée aux conditions chromatographiques (colonnes utilisées, gaz vecteur ou phase mobile, méthode d'étalonnage, transitions, etc.). La deuxième partie cible la préparation des échantillons et notamment l'extraction des phases dissoute et particulaire. Les différents paramètres à ajuster (volume extrait, type de cartouches, pH, etc.) sont listés d'après les articles publiés dans la littérature. Ce chapitre a été utilisé pour la mise au point des méthodes analytiques au LEESU.

CHAPITRE 1 : DESCRIPTION ET OCCURRENCES DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS

1. DESCRIPTION ET OCCURRENCES DES PBDE

Les polybromodiphényléthers (PDBE) sont des molécules chimiques de synthèse utilisées à partir des années soixante pour leurs propriétés ignifuges. En effet, à cette époque, les polymères de synthèse se sont largement développés. Les matériaux plastiques et textiles synthétiques présentent de bonnes propriétés mécaniques, une faible masse et un coût modéré, ce qui justifie leur essor dans de très nombreuses applications (industrie automobile, bâtiment, génie électrique et électronique, alimentaire, ameublement, matériel sportif, etc.). Ils présentent toutefois un gros défaut lié à leur haute inflammabilité. Pour limiter les risques d'incendies, des composés chimiques sont ajoutés à ces matériaux afin de leur conférer des propriétés ignifuges. Ceci permet de ralentir les vitesses de combustion et de propagation des flammes. Les PBDE font partie des additifs utilisés à cet effet. Cependant, les PBDE sont aujourd'hui réglementés, du fait de leur persistance, de leur bioaccumulation, de leur capacité à se déplacer sur de courtes ou de longues distances et de leur toxicité démontrée.

1.1.FONCTIONNEMENT ET DESCRIPTION DES RETARDATEURS DE FLAMMES

1.1.1. MECANISMES D'ACTION DES RETARDATEURS DE FLAMMES

Les retardateurs de flammes interviennent au cours de l'une des quatre étapes de la combustion : échauffement ou préchauffage, volatilisation/décomposition, combustion et propagation (Alaee *et al.*, 2003). Ils peuvent agir par voie physique ou par voie chimique.

Par voie physique, trois modes d'actions sont possibles (WHO/ICPS, 1997; Kinani, 2007) :

- Par refroidissement : des réactions endothermiques ont lieu et permettent d'abaisser la température du matériau en-dessous de la température de maintien du phénomène de combustion.
- Par formation d'une couche protectrice en surface qui empêche le contact avec l'oxygène et qui isole le matériau de la chaleur.
- Par dilution : la substance libère des gaz inertes qui provoquent la dilution du combustible. Les conditions d'inflammabilité (zone comprise entre la limite inférieure et supérieure d'inflammabilité) ne sont plus réunies.

La voie chimique est toutefois plus efficace que la voie physique. Les réactions mises en jeu peuvent avoir lieu en phase solide (avec par exemple la formation d'une couche de carbone à la surface du matériau) ou plus généralement en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, le retardateur de flammes empêche la formation de radicaux libres de très haute énergie qui sont très réactifs.

C'est ainsi qu'agissent les retardateurs de flammes halogénés, desquels font partie les PBDE. Les radicaux énergétiques H° et OH° formés lors des réactions de propagation de la combustion sont neutralisés par les hydrures d'halogène HX et sont remplacés par des radicaux X° de plus faible énergie (Brossas, 1999; Kinani, 2007). Les réactions chimiques mises en jeu sont détaillées dans la Figure 1.

Etape de génération des espèces actives X° :

$$RX \rightarrow R^\circ + X^\circ$$

Réactions de propagation de la combustion (formation de radicaux libres très énergétiques) :

$$O_2 + H^\circ \rightarrow {}^\circ OH + {}^\circ O^\circ$$

$$^\circ O^\circ + H_2 \rightarrow {}^\circ OH + H^\circ$$

Transfert de la combustion au polymère RH :

$$RH + {}^\circ O^\circ \rightarrow R^\circ + {}^\circ OH$$

Réactions d'inhibition de ces radicaux très réactifs :

$$HX + {}^\circ OH \rightarrow H_2O + X^\circ$$

$$HX + H^\circ \rightarrow H_2 + X^\circ$$

Figure 1 : Réactions mises en jeu dans l'inhibition de la propagation de la combustion

Les hydrures d'halogène consomment donc les radicaux H° nécessaires à la réaction de formation des radicaux péroxy °OH. La propagation de la combustion est ainsi ralentie. L'efficacité des réactions d'inhibition augmente avec la capacité des hydrures d'halogène à capter les radicaux libres et donc à céder leur H°. Cette capacité augmente avec la taille de l'atome : I > Br > Cl > F (Alaee *et al.*, 2003). Les composés fluorés sont très stables, y compris à haute température. Ils se décomposent à des températures tellement élevées qu'ils sont inadaptés pour une utilisation de retardateur de flammes. Inversement, les composés iodés sont très réactifs et se décomposent à des températures trop faibles. Par conséquent, seuls les composés chlorés et bromés peuvent être utilisés pour retarder la propagation de la combustion. Les bromés se décomposent à des températures légèrement inférieures à celles des chlorés et ils assurent un meilleur piégeage des radicaux libres (Brossas, 1999). Ils sont de loin les halogénés les plus utilisés.

1.1.2. DIFFERENTES FAMILLES DE RETARDATEURS DE FLAMMES

Une première distinction entre les différents retardateurs de flammes porte sur le processus de fabrication. On distingue les retardateurs réactifs des retardateurs additifs. Dans le premier cas, les molécules sont incorporées dans le matériau au cours de la polymérisation, ce qui conduit à la formation d'un copolymère. Ils sont chimiquement liés au polymère, ce qui les empêche de migrer hors du matériau et de conserver des propriétés ignifuges au fil du temps. Au contraire, les retardateurs de flammes additifs sont des monomères qui sont ajoutés le plus souvent après la polymérisation et qui ne se lient pas chimiquement au polymère (WHO/ICPS, 1997; Brossas, 1999). Ils peuvent donc être relargués du matériau au cours de son cycle de vie et contribuer aux rejets des retardateurs de flammes dans l'environnement.

Dans les deux cas, les retardateurs de flammes peuvent sensiblement altérer les propriétés mécaniques des polymères. Les principaux critères pour utiliser un composé en tant que retardateur de flammes sont à la fois sa stabilité dans le temps mais aussi, et surtout, la compatibilité avec le polymère dans lequel il est utilisé. Ainsi, il existe environ 350 substances chimiques ignifuges réparties entre quatre familles de retardateurs de flammes : halogénés, organophosphorés, azotés et

inorganiques ou minéraux. Le pourcentage de chacune de ces familles par rapport au volume de la production mondiale est indiqué sur la Figure 2.

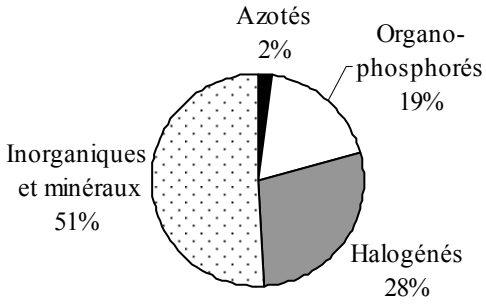


Figure 2 : Répartition des quatre grandes familles de retardateurs de flammes au niveau de la production mondiale (UNEP, 2008c)

1.1.2.1. Retardateurs de flammes inorganiques ou minéraux

Ils représentent environ 50 % en volume de la production mondiale de retardateurs de flammes (WHO/ICPS, 1997; UNEP, 2008c). Ils sont à base d'hydroxydes métalliques (hydroxyde d'aluminium, de magnésium, etc.), de polyphosphates d'ammonium, de sels de bore, d'antimoine inorganique, etc. A la différence des autres composés, le trioxyde d'antimoine n'est efficace que s'il est associé à des retardateurs de flammes halogénés ; il a alors un effet synergique. Le retardateur de flammes inorganique le plus utilisé est le trihydroxyde d'aluminium (ou trihydrate d'alumine), notamment dans les PVC et polyoléfines pour les câbles électriques.

1.1.2.2. Les retardateurs de flammes organophosphorés

Il s'agit principalement d'esters phosphoriques aliphatiques (ex : trialkylphosphate) ou aromatiques (ex : triphénylphosphate - TPP) qui peuvent être également bromés ou chlorés (ex : tris(1-chloro-2-propyl)phosphate - TCPP). Ils représentent environ 20 % du volume total de la production mondiale et sont largement utilisés dans les résines thermoplastiques et thermodurcissables, les mousses de polyuréthane et les fibres cellulosiques textiles (WHO/ICPS, 1997; UNEP, 2008c).

1.1.2.3. Les retardateurs de flammes azotés

Les substances les plus utilisées sont la mélamine et ses dérivés qui ont une application majeure dans des polymères contenant de l'azote comme, par exemple, le polyuréthane et le polyamide.

1.1.2.4. Les retardateurs de flammes halogénés

Comme précisé dans le paragraphe précédent, les halogènes concernés sont le chlore et le brome. Ils représentent, en volume, près de 30 % de la production mondiale (WHO/ICPS, 1997; UNEP, 2008c). Environ 38 % de la production mondiale du brome est destinée à la fabrication des retardateurs de flammes bromés (RFB), famille qui comprend plus de 75 molécules (Alaee *et al.*, 2003).

Parmi ces composés, le plus utilisé est le tétrabromobisphénol A (TBBPA). Il sert à 90 % d'intermédiaire dans la synthèse de résines époxy et de polycarbonates, eux-mêmes utilisés dans les circuits imprimés. Le TBBPA n'est pas réglementé mais il a fait l'objet d'une étude de risques au

niveau de l'Union Européenne (ECB, 2006) du fait de la similitude entre sa structure et celle de la thyroxine (hormone thyroïdienne). Les résultats ne montrent pas de risque pour la santé humaine. En revanche, l'étude doit encore être complétée par une évaluation des risques sur l'environnement.

Les PBDE représentent la deuxième plus grosse production de RFB. Il existe 209 congénères mais seulement trois mélanges commerciaux : le penta-mix, l'octa-mix et le déca-mix. Ce dernier est le mélange de PBDE le plus utilisé ; sa principale application se trouve dans les boîtiers de télévisions et les câbles et fils électriques.

Les polybromobiphényles (PBB) ont été beaucoup utilisés dans les années 1970 mais, répandus accidentellement dans de l'alimentation pour bétail aux Etats-Unis en 1973, ils ont été retirés progressivement du marché mondial (Riu, 2006). Interdit dès 1979 aux Etats-Unis, le déca-BB a toutefois été produit en France jusqu'en 2000 (Alaee *et al.*, 2003).

L'hexabromocylododécane (HBCD) est le troisième RFB le plus utilisé actuellement, principalement dans les mousses de polystyrène destinées à l'industrie du bâtiment et de l'automobile (UNEP, 2008a). Il a récemment été l'objet d'une évaluation des risques au niveau de l'Union Européenne (ECB, 2008) et la version finale du rapport souligne qu'il répond à trois critères sur quatre des polluants organiques persistants (bioaccumulation, toxicité et transport sur de longues distances). Le comité des polluants organiques persistants a ainsi proposé d'inscrire le HBCDD à l'annexe A de la Convention de Stockholm (UNEP, 2008a).

Quelques unes de ces molécules sont présentées Figure 3.

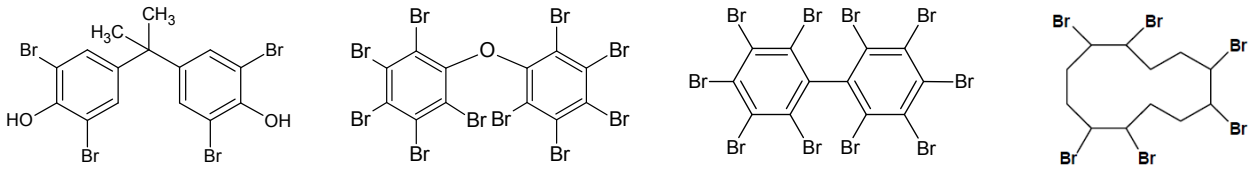


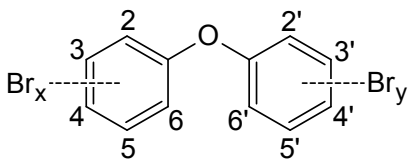
Figure 3 : Formules topologiques des principaux RFB

Les PBDE sont les seuls retardateurs de flammes étudiés dans le cadre de ce travail. Ce groupe de molécules est présenté de façon plus détaillée par la suite.

1.2.DESCRIPTION DES PBDE

1.2.1. FORMULES ET STRUCTURES

Les PBDE sont composés de deux cycles benzéniques pontés par une fonction éther et substitués par plusieurs atomes de brome (5 au maximum par cycle), comme illustré Figure 4.



Avec x et y le nombre d'atomes de brome (x + y ≤ 10)

Figure 4 : Formule générale des PBDE

Le nombre total d'atomes de brome sur la molécule détermine la sous-classe à laquelle cette molécule appartient (di-, tri-, tétra-, hepta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et déca-BDE). Il existe 209 combinaisons possibles dans la répartition des atomes de brome sur la molécule, soit 209 congénères. Pour simplifier la nomenclature classique du système IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), une autre nomenclature est généralement adoptée : elle désigne chaque congénère par un numéro, à l'image de la classification usuelle des PCB (Polychlorobiphényles). L'Annexe 1 récapitule le numéro attribué à chacun des 209 congénères selon le degré de bromation et le positionnement des atomes substitués sur les groupes benzéniques. La Figure 5 regroupe les PBDE étudiés dans le cadre de ce travail.

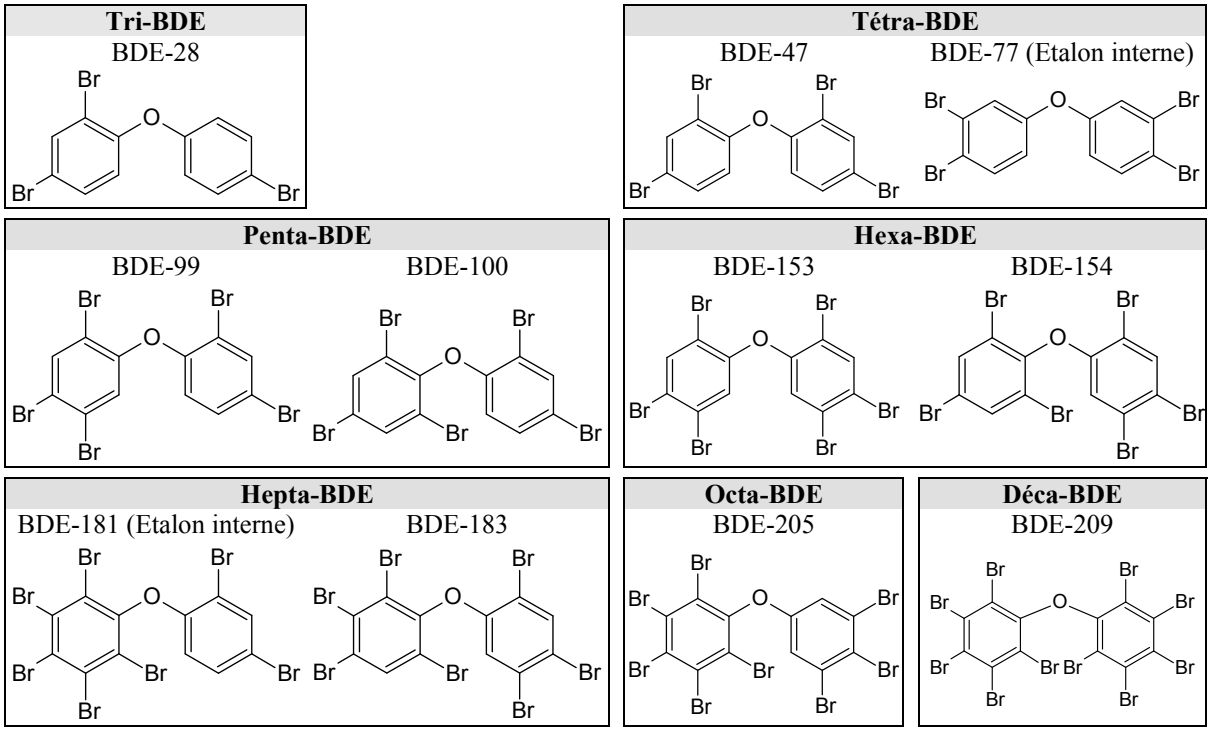


Figure 5 : Formules topologiques des PBDE étudiés dans cette thèse, et classés par degré de bromation

1.2.2. COMPOSITION DES PRINCIPAUX MELANGES COMMERCIAUX

Les PBDE sont produits par bromation du diphényléther par la réaction de Friedel-Craft en présence du catalyseur $AlCl_3$ (Alaee *et al.*, 2003). Cette synthèse n'est pas spécifique et le produit obtenu est un mélange de congénères. Cependant, selon les conditions opératoires, il est possible de favoriser la formation de certains congénères. Seuls trois mélanges de PBDE sont commercialisés : il s'agit du penta-mix, de l'octa-mix et du déca-mix. Le penta-mix comprend majoritairement des tétra-BDE et penta-BDE ; l'octa-mix contient principalement des hepta-BDE, octa-BDE et nona-BDE ; enfin, le déca-mix se compose de nona-BDE et à plus de 90 % de déca-BDE. La composition exacte des mélanges varie d'un fabricant à un autre, ce qui est illustré sur la Figure 6.

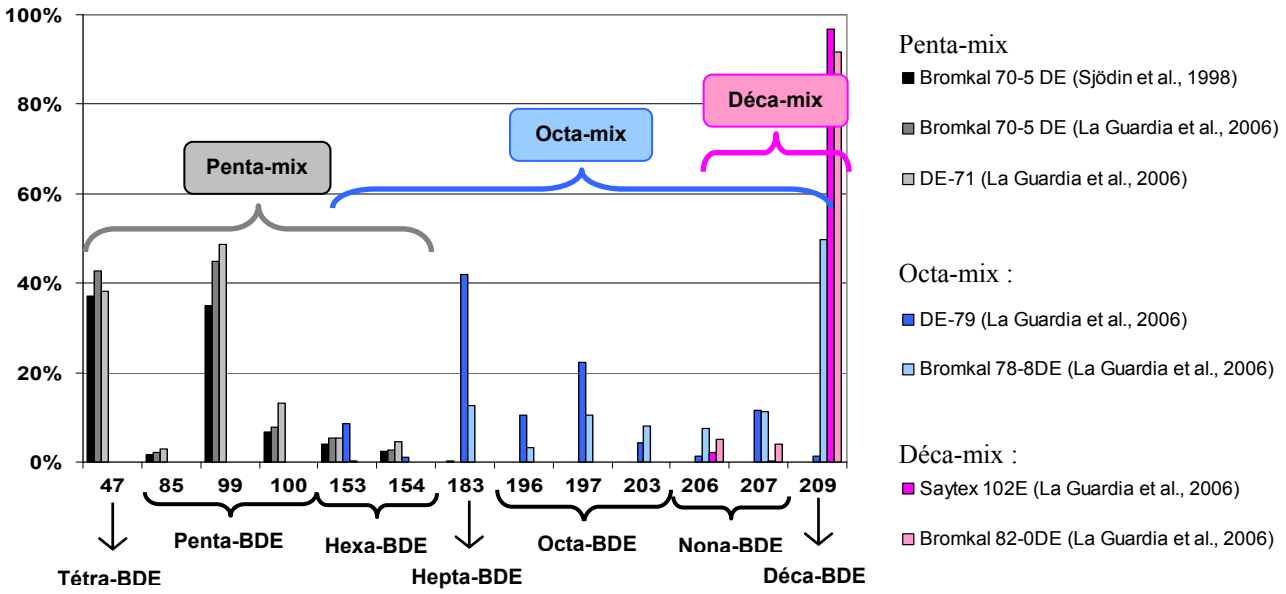


Figure 6 : Composition des mélanges commerciaux, d'après La Guardia *et al.* (2006) et Sjödin *et al.* (1998)

Les congénères présents à l'état de trace ne sont pas mentionnés sur cette figure (congénères 17, 28, 49, 66, 97, 102, 126, 138, 139, 140, 144, 171, 175, 180, 181, 191, 201, 205, 208) ; ils ont néanmoins été rapportés dans la littérature lors d'études portant sur l'analyse de mélanges commerciaux (Korytár *et al.*, 2005; La Guardia *et al.*, 2006; Sjodin *et al.*, 1998).

1.2.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

1.2.3.1. Quelques rappels de définitions

Plusieurs grandeurs calculées ou mesurées permettent de caractériser les propriétés physico-chimiques des molécules.

1.2.3.1.1. Indicateur de l'hydrophobicité des molécules : Kow

L'hydrophobie d'une molécule organique peut être caractérisée par son coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (Kow), rapport des concentrations du composé à saturation et à l'équilibre dans le n-octanol et dans l'eau. Les molécules ayant un Kow élevé sont apolaires et peu solubles dans l'eau : elles s'associent préférentiellement aux particules du milieu. Rogers (1995) a établi une classification du potentiel d'adsorption des composés en fonction de la valeur de leur Kow, reproduite Tableau 1.

Tableau 1 : Potentiel d'adsorption des composés selon la valeur de Log Kow (Rogers, 1995)

Log Kow	Classification
Log Kow < 2,5	Faible potentiel d'adsorption
2,5 < Log Kow < 4	Potentiel d'adsorption modéré
Log Kow > 4	Fort potentiel d'adsorption

De plus, le n-octanol est considéré comme étant un bon représentant des tissus lipidiques et de la matière organique (Braekevelt *et al.*, 2003). Aussi, le Kow fournit également une indication sur la tendance d'une molécule à se concentrer dans les tissus lipidiques des organismes vivants.

1.2.3.1.2. Bioconcentration dans les organismes vivants

Le facteur de bioconcentration (BCF) est défini par le rapport, à l'équilibre, entre la concentration d'un composé dans un tissu et celle du même composé dans l'eau ; il est exprimé en L/Kg.

1.2.3.1.3. Affinité des molécules avec les particules : Kd et Koc

Pour évaluer l'affinité d'un composé aves les particules, il est possible de déterminer le coefficient de partage solide-eau, noté Kd et défini par l'Équation 1 :

$$Kd = \frac{Cs}{Cl}$$ avec Cs : teneur du composé en phase solide (mg/kg) ; Cl : concentration du composé en phase liquide (mg/L) **Équation 1**

Le coefficient de partage eau-carbone organique, noté Koc, correspond au Kd normalisé par la matière organique. Il est défini par l'Équation 2 :

$$Koc = foc \times Kd$$ avec foc : fraction de carbone organique dans la phase solide **Équation 2**

Cela revient à considérer le partage du composé entre une phase aqueuse et une phase organique constituée par la matière organique des sédiments. Plus le coefficient Koc est grand, plus le composé est lié aux particules du sol, moins il a tendance à être dissous dans l'eau et moins il est mobile. Ceci est illustré dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Niveau de mobilité des composés selon la valeur du Log Koc (FAO, 2000)

Log Koc	Classification
< 1	Très mobile
1-2	Mobile
2-3	Assez mobile
3-4	Faiblement mobile

1.2.3.1.4. Volatilisation

La volatilisation d'un composé se détermine à partir de la constante de Henry (Hc), rapport entre la pression de vapeur saturante du composé et sa solubilité dans l'eau. La constante de Henry permet d'évaluer la tendance d'un composé à passer dans l'atmosphère gazeuse à partir d'une phase aqueuse. Rogers (1995) sépare les composés en deux catégories définies empiriquement :

- ceux à fort potentiel de volatilisation : Hc > 10,13 Pa.m^3/mol
- ceux à faible potentiel de volatilisation : Hc < 10,13 Pa.m^3/mol

1.2.3.2.Les propriétés physico-chimiques des PBDE

Le Tableau 3 récapitule pour chacun des congénères étudiés certaines propriétés physico-chimiques.

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques de quelques PBDE et de mélanges commerciaux

Famille	Formule ou n° CAS	M (g/mol)	Composé	LogKow	Solubilité dans l'eau (µg/L, à 25°C)	P_L vap sat. (Pa, à 25 °C)	Constante de Henry ($Pa.m^3$/mol, à 25°C)
DiBDE	$C_{12}H_8Br_20$	328		5,03 (j)		0,013 - 0,019 (j)	
TriBDE	$C_{12}H_7Br_30$	407	BDE-28	5,94 ± 0,22 (a) 5,98 (h)	71,5 (i) 70±1 (h)	$1,7.10^{-4}$ (g) $2,19.10^{-3}$ (h)	0,96 (i) 4,83 (b) 5,10 (h)
TétraBDE	$C_{12}H_6Br_40$	486	BDE-47	6,19 (i) 6,55 (h) 6,81 ± 0,08 (a)	15,3 (i) 15±2 (h)	$2,1.10^{-5}$ (g) $1,86.10^{-4}$ (h)	0,67 (i) 0,85 (b) 1,50 (h)
			BDE-77	6,96 (h)	6±0,1 (h)	$8,0.10^{-5}$ (i) $6,79.10^{-5}$ (h)	1,2 (h)
PentaBDE	$C_{12}H_5Br_50$	565	BDE-99	6,53 (i) 7,13 (h) 7,32 ± 0,14 (a)	9,4±0,8 (h)	$1,2.10^{-5}$ (g) $1,76.10^{-5}$ (h)	0,60 (b) 0,23 (h)
			BDE-100	6,30 (i) 6,86 (h) 7,24 ± 0,16 (a)	400±100 (h)	$3,6.10^{-5}$ (i) $2,86.10^{-5}$ (h)	0,24 (b) 0,067(h)
PentaMix	32534-81-9	564,7	Mix	6,57 (c)	13,3 (c)	$4,69.10^{-5}$ à 21°C (c)	
HexaBDE	$C_{12}H_4Br_60$	644	BDE-153	6,87 (i) 7,62 (h) 7,90 ± 0,14 (a)	0,87±0,06 (h)	$5,5.10^{-6}$ (i) $2,09.10^{-6}$ (h)	0,26 (b) 0,067 (h)
			BDE-154	6,97 (i) 7,39 (h) 7,82 ± 0,26 (a)	8,71.10-1 (i) 0,87±0,09 (h)	$2,9.10^{-6}$ (i) $3,80.10^{-6}$ (h)	2,14 (i) 0,08 (b) 0,24 (h)
HeptaBDE	$C_{12}H_3Br_70$	723	BDE-183	7,14 (i) 8,27 ± 0,26 (a)	1,98 (i) 1,5±0,3 (h)	$6,2.10^{-7}$ (i) $4,68.10^{-7}$ (h)	0,23 (i) 0,0074 (h)
OctaBDE	$C_{12}H_2Br_80$	802	BDE-205	8,35 - 8,9 (j) 10,3 (f)	20-300 (f)	$1,2.10^{-7}$ - $2,3.10^{-7}$ (j)	
OctaMix	32536-52-0	801,38	Mix	6,29 (e)	0,5 (e)	$6,59.10^{-6}$ à 21°C (e)	
NonaBDE	$C_{12}HBr_90$	881					
DécaBDE	$C_{12}Br_{10}O$	960	BDE-209	9,97 (j) 12,8 (f)	<10,6 (f)		0,04 (b)
DécaMix	1163-19-5	959,2	Mix	8,63 (j) 6,27 (d)	<0,1(d)	$4,63.10^{-6}$ à 21°C (d)	

(a) : (Braekevelt *et al.*, 2003) ; (b) : (Cetin *et al.*, 2005) ; (c) : (ECB, 2000) ; (d) : (ECB, 2002) ; (e) : (ECB, 2003) ; (f) : (Langford *et al.*, 2005) ; (g) : (Tittlemier *et al.*, 2001) ; (h) : (Tittlemier *et al.*, 2002) ; (i) : (Tomy *et al.*, 2001) ; (j) : (Watanabe *et al.*, 1989)

La principale caractéristique des PBDE est un Log Kow très élevé (compris entre 5 et 12), qui augmente avec le nombre d'atomes de brome. Ainsi, le déca-BDE a un Log Kow compris entre 9,97 et 12,8 selon les sources, tandis que celui du di-BDE (BDE-328) s'élève à 5,03. Les PBDE présentent donc un très fort potentiel d'adsorption aux particules, sols, sédiments et boues.

A l'inverse, les PBDE sont très peu solubles, voire non solubles dans l'eau. En effet, bien que les valeurs de solubilité soient très variables pour un même congénère, elles ne dépassent pas 0,4 mg/L (valeur maximale donnée pour le BDE-100).

Les PBDE sont également peu volatils : leur pression de vapeur saturante est relativement faible et elle diminue avec le nombre de bromes (ECB, 2000; Tittlemier *et al.*, 2002). Cependant, leur solubilité dans l'eau étant aussi très faible, il peut y avoir une faible volatilisation à la surface de l'eau. Les valeurs des constantes de Henry pour les congénères étudiés sont comprises entre 0,0074 $Pa.m^3$/mol (BDE-183) et 5,10 $Pa.m^3$/mol (BDE-28). Elles tendent à diminuer avec le

nombre d'atomes de brome (Tittlemier *et al.*, 2002). Les PBDE sont donc peu volatils mais s'ils atteignent l'atmosphère, ils ont de fortes chances de s'adsorber sur les particules et d'être transportés sur de longues distances par les retombées atmosphériques sèches ou humides (ECB, 2000; Tittlemier *et al.*, 2002).

Enfin, il existe peu de données sur la bioaccumulation et la bioconcentration des PBDE. Le facteur de bioconcentration du penta-mix a été estimé à 14 350 L/kg (ECB, 2000), ce qui représente un fort pouvoir de bioconcentration et potentiellement de bioaccumulation. Le déca-BDE devrait lui aussi être fortement bioaccumulable, étant donné son Log Kow très élevé. Pourtant, les rares études sur ce sujet montrent au contraire une bioaccumulation relativement faible dans les organismes aquatiques (ECB, 2002). Toutefois, il est possible que ce résultat soit dû à la durée trop courte des études (6 semaines maximum) pour pouvoir atteindre l'équilibre de partage entre les deux phases.

1.3.VOIES DE DEGRADATION

1.3.1. DEGRADATION BIOTIQUE

La biodégradation n'est pas significative pour les PBDE (Rahman *et al.*, 2001). Les différents mélanges commerciaux sont difficilement biodégradables en conditions aérobies. Un test de biodégradation aérobie sur l'octa-BDE n'a montré aucune biodégradation après 28 jours (ECB, 2003). Peu de tests ont été réalisés en conditions anaérobies mais il semblerait que des congénères de degré de bromation inférieur soient formés. Une étude suisse a montré la dégradation du déca-BDE en nona et octa-BDE sous conditions anaérobies avec incubation à partir de boues activées de station d'épuration (Gerecke *et al.*, 2005).

1.3.2. DEGRADATION ABIOTIQUE

Il y a peu de données sur la dégradation abiotique des PBDE. Les données recensées dans cette synthèse proviennent des rapports européens sur l'évaluation des risques des différents mélanges commerciaux des PBDE (ECB, 2000, 2002, 2003).

Il est supposé que l'hydrolyse ne joue pas un rôle prépondérant dans leur dégradation. En revanche, sous l'action de la lumière, il est possible que les PBDE se dégradent dans l'eau (en composés moins bromés) et dans l'atmosphère (réactions avec les radicaux hydroxyles présents dans l'atmosphère). Ainsi, le temps de demi-vie du penta-mix dans l'atmosphère est estimé à 12,6 jours, celui de l'octa-mix à 76 jours et celui du déca-mix à 94 jours. Les résultats des tests de photo-dégradation des PBDE en milieu aqueux montrent qu'une faible fraction des PBDE se décompose en composés moins bromés. Cependant, ces résultats sont très variables selon les conditions opératoires utilisées et sont difficiles à exploiter car non représentatifs de ce qui se passe dans l'environnement. En effet, ces tests sont réalisés en milieu fermé (ajout discontinu de PBDE), dans des mélanges de solvants organiques et en l'absence de particules (surfaces adsorbantes).

Sous hautes températures (plusieurs centaines de degrés), les PBDE peuvent se décomposer par mécanisme radicalaire en composés plus toxiques (Figure 7) : polybromo dibenzofuranes (PBDF) et, dans une moindre mesure, polybromo dibenzo-p-dioxines (PBDD).

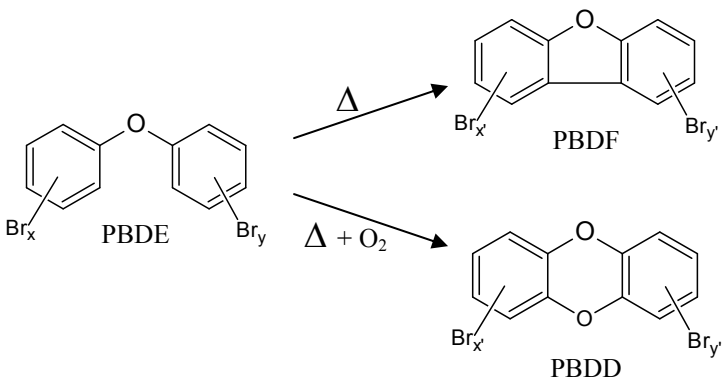


Figure 7 : Thermolyse des PBDE et formation de PBDF et PBDD (Rahman *et al.*, 2001; ECB, 2002)

La formation de ces molécules est plus importante avec l'octa-BDE qu'avec le déca-BDE. Ces réactions ont lieu notamment dans les incinérateurs et lors d'incendies.

1.4.TOXICOLOGIE

1.4.1. VOIES D'EXPOSITION

Les PBDE sont principalement utilisés comme retardateurs de flammes additifs dans les plastiques. Ils ne sont pas chimiquement liés au matériau. Par conséquent, ils peuvent être facilement relargués dans l'environnement tout au long de leur cycle de vie, c'est-à-dire, lors de la phase initiale de production de ces composés, lors de leur incorporation dans les produits manufacturés, pendant l'utilisation, l'usure ou la dégradation de ces produits, et lors de leur élimination ou de leur recyclage (Oram *et al.*, 2008).

Une fois disséminés dans l'environnement, ils se retrouvent dans tous les compartiments environnementaux et notamment dans l'air, l'eau, le biote et les sédiments. L'homme peut donc être exposé aux PBDE par les différentes voies illustrées sur la Figure 8.

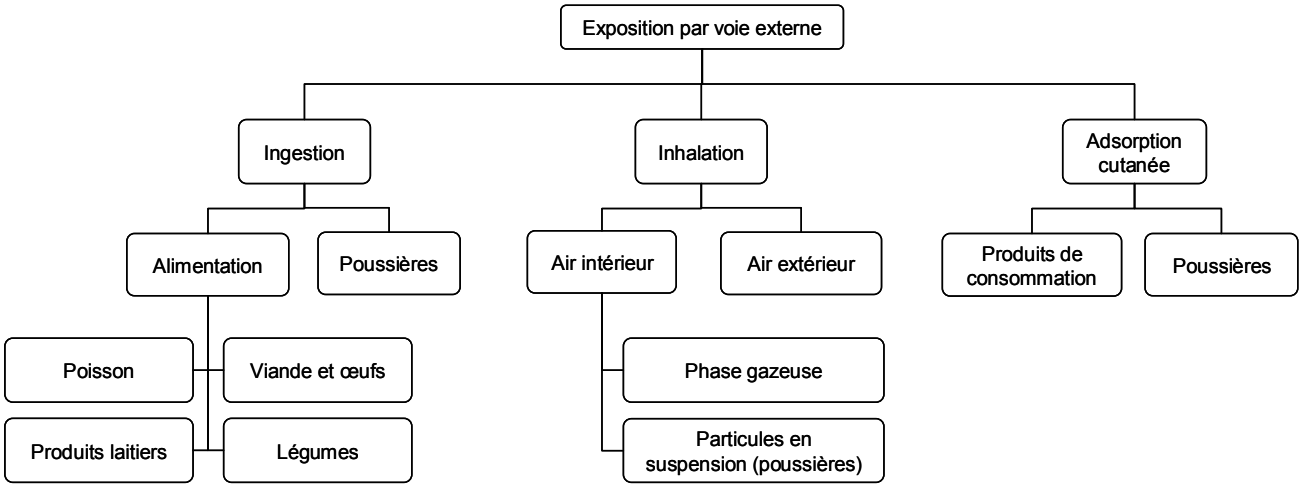


Figure 8 : Différentes voies d'exposition de l'homme aux PBDE (Frederiksen *et al.*, 2009)

La contribution de chacune de ces voies n'est pas connue précisément. Elle peut dépendre du congénère mais aussi de la région géographique, de la catégorie de personnes (nouveau-nés, enfants ou adultes), du régime alimentaire et de l'activité professionnelle.

Concernant les aliments, ce sont les produits à forte teneur en lipides (poisson, viande grasse et huile) qui présentent les concentrations en PBDE les plus élevées. Le niveau de contamination suivant est généralement observé : poisson > viande > produits laitiers >> légumes (Frederiksen *et al.*, 2009). L'importance de l'exposition aux PBDE par la voie alimentaire dépend donc du régime alimentaire et en particulier de la part de poisson dans ce régime.

L'exposition aux PBDE par ingestion de poussières a fait l'objet de plusieurs études récentes. L'analyse de poussières de sacs d'aspirateurs de particuliers dans quatre pays (Allemagne, Grande-Bretagne, Etats-Unis et Australie) a permis d'estimer l'apport journalier par ingestion de poussières de 7 congénères (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 et BDE-209) en distinguant trois catégories de personnes (enfants de 2 ans et demi, enfants de 6 ans et adultes). Il s'avère que les poussières domestiques aux Etats-Unis présentent les teneurs les plus importantes pour tous les congénères analysés sauf le BDE-209, encore plus présent en Grande-Bretagne à cause de la réglementation stricte contre les incendies (10 mg/kg en Grande-Bretagne contre 2 mg/kg aux Etats-Unis). Les enfants les plus jeunes et habitant aux Etats-Unis ou en Grande-Bretagne sont les plus concernés par l'exposition des PBDE via l'ingestion de poussières (Sjödin *et al.*, 2008). En effet, les calculs sont fondés sur une estimation d'ingestion de poussières de 50 à 100 mg/jour pour les enfants de deux ans et demi, de 3 mg/jour pour les enfants de 6 ans et de 0,56 à 110 mg/jour pour les adultes.

Une étude en Allemagne sur la contribution des différentes voies d'exposition comprenait l'air intérieur, des poussières de sacs d'aspirateur et des repas. Il en est ressorti qu'en Allemagne, l'alimentation demeure la voie majoritaire, représentant 95 à 97 % de l'apport en PBDE pour les adultes (Fromme *et al.*, 2009). Les auteurs soulignent néanmoins la nécessité d'études complémentaires pour des habitacles spécifiques tels que les bureaux, les cabines d'avions ou les véhicules, où les concentrations en PBDE sont bien plus élevées.

Cette tendance pour les adultes est également retrouvée dans les travaux de Harrad *et al.* (2006) qui se fondent sur deux estimations, haute et basse, d'ingestion de poussières pour les adultes (4,16 et 100 mg/jour, respectivement) et pour les bébés entre 6 et 24 mois (55 et 200 mg/jour, respectivement). Ces deux scénarios conduisent aux répartitions illustrées Figure 9 :

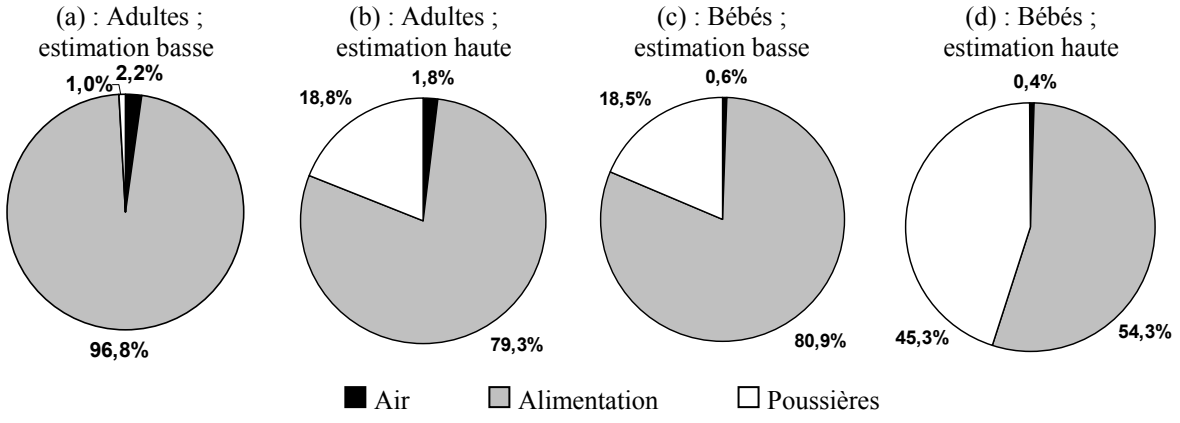


Figure 9 : Contribution des voies d'exposition chez les adultes et les bébés en fonction de deux estimations d'ingestion de poussières (Harrad *et al.*, 2006)

Si l'alimentation est largement majoritaire pour les adultes, l'ingestion de poussières est une voie d'exposition importante pour les enfants en bas âge.

Outre l'inhalation et l'ingestion de poussières, la contamination peut avoir lieu par adsorption cutanée au contact des ameublements, textiles, équipements électroniques ou poussières. Cette voie pourrait être responsable de 10 % et 35 % de l'exposition totale aux PBDE pour les adultes et les enfants respectivement (Frederiksen *et al.*, 2009). Cependant, très peu de données existent sur l'exposition aux PBDE par adsorption cutanée.

Enfin, la voie d'exposition majoritaire pour les bébés reste le lait maternel. Ce dernier représenterait jusqu'à 92 % de l'apport en PBDE tandis que le reste proviendrait de l'ingestion de poussières (Frederiksen *et al.*, 2009).

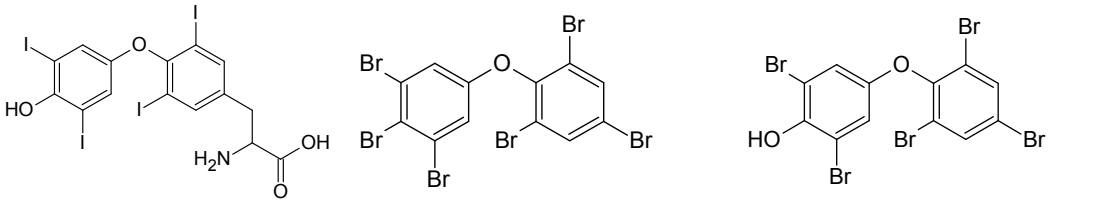
Il est difficile de savoir si ces niveaux d'exposition représentent un risque pour la santé. Cependant, des études toxicologiques ont montré que les PBDE pouvaient causer des dysfonctionnements dont certains sont décrits ci-après.

1.4.2. EFFETS TOXICOLOGIQUES

La quasi-totalité des études toxicologiques est issue d'expériences sur les animaux. Aussi, il est difficile de connaître précisément les risques pour l'homme. Cependant, deux effets toxiques des PBDE sont couramment mentionnés et détaillés dans la littérature : il s'agit de l'altération de l'homéostasie des hormones thyroïdiennes et de troubles du neurodéveloppement.

1.4.2.1. Altération de l'homéostasie des hormones thyroïdiennes

Les hormones thyroïdiennes sont des diphényléthers hydroxylés et halogénés (iodés). La thyroxine (T4) présentée Figure 10 représente environ 90 % de ces hormones. Elle présente des similarités de structure avec certains métabolites hydroxylés des PBDE.



Thyroxine (T4) BDE-168 2,6-dibromo-4-(2,4,6-tribromophenoxy) phenol (hydroxy-PBDE)

Figure 10 : Similarité de structure entre les PBDE, leurs métabolites et l'hormone T4 (McDonald, 2002)

L'origine des PBDE hydroxylés et méthoxylés n'est pas élucidée : ces composés pourraient être présents à l'état naturel et/ou pourraient provenir du métabolisme des PBDE par les organismes vivants. Toutefois, il a clairement été établi que le métabolisme du BDE-42 (tétra-BDE) par les rongeurs a conduit à la production de 5 métabolites tétra-BDE hydroxylés (McDonald, 2002). In vitro, ces métabolites se lient fortement avec la transthyrétine (protéine de transport de T4) ainsi qu'à des récepteurs de T4. Des effets sur l'homéostasie des hormones thyroïdiennes sont observés sur la souris dès 0,8 mg/kg de masse corporelle (Darnerud, 2003). Les LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level ; plus faible dose avec effet nocif observé) et LD-50 (dose létale administrée en une seule fois causant la mort de 50 % d'un groupe d'animaux d'essai) pour différents animaux sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : LOAEL et LD-50 des PBDE (Darnerud, 2003)

	LOAEL	LD-50	
		Orale	De contact
Penta-BDE	0,6 - 0,8 mg/kg (souris)	0,5 - 5 g/kg (rat)	
Octa-BDE	2 mg/kg (lapin)	> 28 g/kg (rat)	> 2 g/kg (lapin)
Déca-BDE	80 mg/kg (rat)	2 g/kg	5 g/kg

Tous les PBDE commerciaux altèrent le bilan de l'hormone T4. Toutefois, le déca-BDE semble avoir des effets limités. Etant donné qu'il est peu absorbé et rapidement éliminé, il est probablement faiblement actif biologiquement.

Les mécanismes impliqués dans la perturbation ne sont pas élucidés. Ceci peut être dû à une altération directe de la glande thyroïdienne ; à une altération du métabolisme des hormones thyroïdiennes ou à une altération lors de son transport jusqu'aux tissus cibles (Mikula *et al.*, 2006).

1.4.2.2.Troubles du neurodéveloppement

L'équipe d'Eriksson a publié de nombreux travaux sur les troubles de comportements liés à l'exposition néonatale de souris aux PBDE, et qui s'aggravent à l'âge adulte. Par exemple, l'exposition orale néonatale (J+10) de BDE-153 sur des souris, à raison de doses comprises entre 0,45 et 9 mg/kg de corpulence, conduit, entre autres, à une hyperactivité et à des troubles de l'apprentissage et de la mémoire (Viberg *et al.*, 2003).

Les hormones thyroïdiennes citées précédemment régulent le développement cérébral, notamment pendant les périodes fœtale et néonatale. Une faible diminution de l'hormone T4 dans le sérum maternel peut avoir des répercussions sur les capacités psychomotrices et l'intelligence de la progéniture. Ainsi, une déficience en hormone T4 pendant les 2 premiers trimestres de la grossesse a conduit à une réduction de l'intelligence de la progéniture (McDonald, 2002).

1.4.2.3.Autres effets toxicologiques

D'autres effets de perturbation endocrinienne sont cités dans la littérature. Ainsi, certains PBDE, et notamment les métabolites hydroxylés, peuvent se lier aux récepteurs des œstrogènes (Mikula *et al.*, 2006). Parmi les PBDE étudiés, le BDE-100, très répandu, se lie facilement à ces récepteurs.

Le mélange commercial penta-BDE présente également un possible effet anti-androgène. Des tests in-vitro sur des rats mâles à partir de penta-mix ont conduit à un retard de la puberté et à l'absence de croissance de tissus androgéno-dépendants, tels que la prostate ventrale et les vésicules séminales (Mikula *et al.*, 2006).

Le BDE-99 altère la spermatogenèse des rongeurs : l'exposition d'une rate pendant la grossesse à 0,06 - 0,30 mg/kg de BDE-99 provoque une diminution du nombre de spermatozoïdes chez la progéniture mâle (Mikula *et al.*, 2006).

Des effets morphologiques chez les rats (changement de la taille du foie et de la thyroïde) ont également été observés à partir de 10 mg/kg (Darnerud, 2003).

Sur l'aspect cancérogène, le déca-mix ne semble pas présenter de risques aux concentrations retrouvées (McDonald, 2002). La molécule est peu adsorbée (0,3 %) et rapidement dégradée. A

l'inverse, les penta et octa-mix sont presque complètement absorbés et sont très lentement éliminés. Des études sur l'effet cancérogène de ces mélanges sont donc nécessaires.

1.5.REGLEMENTATION, PRODUCTION ET APPLICATIONS

1.5.1. REGLEMENTATION

Les PBDE ont été détectés dans l'environnement pour la première fois en 1979 par De Carlo (Riu, 2006). Depuis, les études sur la présence de ces molécules dans les différentes matrices environnementales ont été multipliées, notamment dans les pays scandinaves et au Canada. Face à l'ubiquité de ces composés, plusieurs gouvernements ont pris des initiatives contre la commercialisation de certains PBDE. Ainsi, dès 1989, l'association allemande de l'industrie chimique et l'association des fabricants de plastiques en Allemagne s'entendent sur un accord volontaire pour arrêter la production et l'utilisation des PBDE et des PBB en Allemagne (Kemmlein *et al.*, 2003a). Dès le début des années 1990, le gouvernement suédois décide d'interdire les RDF bromés les plus dangereux. En 1999, l'Inspection suédoise des produits chimiques (KemI) propose l'interdiction de commercialiser les produits contenant des PBDE et des PBB. Cette recommandation n'est pas appliquée mais la Suède se montre active pour renforcer la réglementation au niveau européen (Kemmlein *et al.*, 2003a).

Parallèlement, des initiatives ont été prises à l'échelle internationale. Les PBDE ont été inscrits dès 1988 sur la liste des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires par la commission OSPAR. La Suède demande l'interdiction des retardateurs de flammes bromés dès 1994 dans le cadre de cette Commission (RPA, 2000; Kemmlein *et al.*, 2003a). Lors de la quatrième conférence des parties à la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP) qui a eu lieu en mai 2009 à Genève, il a été proposé et adopté d'inscrire les penta, hexa, hepta et octaBDE à l'annexe A de la convention de Stockholm. En effet, ces molécules remplissent les quatre critères des POP : le transport atmosphérique sur de longues distances, la persistance dans l'eau, le sol et les sédiments, la bioaccumulation et la toxicité (ou écotoxicité). Cette inscription qui a pris effet en août 2010 implique l'interdiction, dans les pays signataires de la convention, de la production, l'utilisation, l'exportation et l'importation de ces molécules. Les activités de recyclage et d'élimination sont néanmoins exemptées (UNEP, 2009).

Au niveau de l'Union Européenne, plusieurs directives récentes limitent l'utilisation des PBDE. Dans la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE, l'octaBDE est classé sur la liste des substances prioritaires tandis que le penta-BDE fait partie de la liste des substances dangereuses prioritaires (EU, 2001). La directive fille 2008/105/CE établit des normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau (seuils de concentrations à ne pas dépasser). Six congénères sont concernés par ces NQE (28, 47, 99, 100, 153 et 154) avec des valeurs moyennes annuelles fixées à 0,5 ng/L dans les eaux de surface intérieures (rivières, lacs et masses d'eau artificielles) et à 0,2 ng/L pour les autres eaux de surface. L'arrêté du 25/01/10 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface spécifie clairement que ces NQE s'appliquent à la somme des six congénères.

Les PBDE sont également impliqués dans la directive 2002/95/CE, dite Rohs, relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Elle interdit notamment la commercialisation de tels équipements qui contiendraient des PBB et/ou des PBDE (EU, 2003a). Une exemption était initialement prévue pour le déca-BDE mais celle-ci a été annulée par la Cour européenne de Justice dans un arrêt rendu le 1er avril 2008

(affaire C-14/06), suite à un recours déposé par le Danemark et le Parlement européen. Ainsi, à compter du 1er juillet 2008, les équipements électriques et électroniques mis sur le marché pour la première fois ne doivent plus contenir de déca-BDE (Ricklund *et al.*, 2009). La Suède avait déjà mis en place une interdiction du déca-BDE pour les applications dans les textiles, l'ameublement et les câbles électriques. La Norvège avait également interdit l'utilisation de ce composé pour toutes les applications depuis le 1er avril 2008 (EBFRIP, 2009). Les PBDE (penta et octa-BDE) sont également concernés par la Directive 2003/11/CE relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses. Les produits ne peuvent être mis sur le marché s'ils contiennent ces substances à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse (EU, 2003b). Cette directive est reprise par le nouveau règlement européen n° 1907/2006 appelé communément REACH (EU, 2006) qui concerne l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances.

Des dispositions similaires pour le penta et l'octa-BDE ont été prises au Canada et aux Etats-Unis. En 2009, un accord volontaire de cessation de production et d'utilisation du déca-BDE a été signé entre l'EPA et les principaux fabricants et importateurs aux Etats-Unis. Cet accord prévoit l'arrêt des principales applications du déca-BDE fin 2012, à l'exception des secteurs militaires et automobiles pour lesquels la date de fin est fixée au 31 décembre 2013. La Chine interdit également certaines applications du penta et de l'octa-BDE (La_Gazette_du_Canada, 2009).

Il est donc clair que la tendance actuelle est la limitation de l'utilisation du déca-BDE et l'interdiction totale des deux autres mélanges, penta et octa-BDE.

1.5.2. PRODUCTION ET APPLICATIONS

Etant donné les récentes réglementations, la production de PBDE a probablement diminué ces dernières années. Cependant, il semble très difficile d'obtenir les données de production et d'utilisation des PBDE dans le monde (Rahman *et al*., 2001; ECB, 2002). Le Comité d'étude des POP évoque dans son rapport du 18 juillet 2008 les difficultés à obtenir des informations fiables, notamment en Israël et en Europe de l'Est (hors UE), malgré des contacts directs avec l'industrie (UNEP, 2008c). Des données couramment rapportées dans la littérature ou dans les rapports de l'UE proviennent du site internet BSEF (Bromine Science and Environmental Forum) des producteurs de brome, données qui ne sont plus accessibles. Stéphane Horel, journaliste documentariste, incrimine les producteurs qui refusent de répondre à la question du tonnage produit, prétendant que les statistiques de 2004 sont toujours valables (Horel, 2008). Par conséquent, les données présentées par la suite concernant la production et les applications sont des données anciennes ou des estimations, qui ne reflètent pas la situation exacte actuelle. De plus, ces données peuvent varier sensiblement selon les sources.

En 1994, le bureau suédois d'inspection des substances chimiques (KEMI) a réalisé une étude sur les PBDE (ECB, 2002). Selon cette source, il y avait 40 000 t/an de PBDE produites dans le monde en 1994, dont 30 000 t/an de déca-BDE, 6 000 t/an d'octa-BDE et 4 000 t/an de penta-BDE. Cette répartition, reprise dans les diverses évaluations des risques réalisées dans le cadre de l'Union Européenne, est illustrée Figure 11.

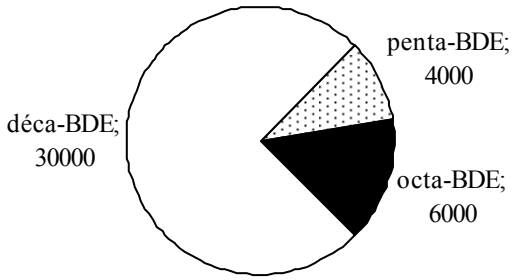


Figure 11 : Tonnage de PBDE produits dans le monde en 1999 (ECB, 2002)

Cependant, il semblerait que la production des PBDE soit en croissance, avec plus de 67 000 tonnes produites en 2001, mais que la répartition évolue sensiblement, avec 11 % de penta-BDE, 6 % d'octa-BDE et 83 % de déca-BDE (INERIS, 2006a). En 1999, Le déca-BDE représentait même 92 % du marché européen des PBDE, reflétant la tendance de remplacer le penta et l'octa-BDE par du déca-BDE (ECB, 2002).

1.5.2.1.Penta-BDE

La production dans le monde de penta-BDE s'élevait à 4 000 t/an en 1994 (KEMI, 1994). L'Europe, qui a cessé sa production en 1997, en consommait environ 500 t/an en 1997 mais, selon les producteurs, ce chiffre serait passé en-dessous de 150 tonnes en 1999. Cependant, la présence de penta-BDE en Europe est surtout due aux apports liés à l'importation de produits étrangers transformés et manufacturés. Ces apports indirects sont estimés à 1 100 t/an (ECB, 2000).

Les Etats-Unis ont cessé leur production en 2005 (Wang *et al.*, 2007a) mais ils représentaient 98 % de la consommation mondiale des penta-BDE en 1999 (North, 2004). La Chine, quant à elle, n'est pas concernée par la production et la consommation de penta-BDE.

Le penta-BDE a été majoritairement utilisé comme retardateur de flammes dans les mousses de polyuréthane (PUR). Les mousses rigides de PUR se retrouvent dans les isolants utilisés dans l'industrie du bâtiment, les coques d'appareils bureautiques, les sièges de bureau, etc. Les mousses souples de PUR ont servi au rembourrage des sièges et des matelas, ainsi qu'au garnissage des sièges et des appuie-têtes de voiture (INERIS, 2005b). Parmi les utilisations en Europe des mousses de polyuréthane, les matelas et l'ameublement comptent pour 23 %, le secteur du bâtiment représente 22 % et l'industrie automobile 16 %. Le penta-BDE a également été utilisé comme retardateur de flammes dans des résines époxy, des résines phénoliques, des polyesters insaturés, dans des peintures et dans l'industrie textile (ECB, 2000).

1.5.2.2.Octa-BDE

Le mélange octa-BDE représentait environ 15 % des PBDE produits dans le monde, soit 6 000 t/an en 1994 (KEMI, 1994). La consommation de l'octa-BDE en Europe s'élevait à 1 650 t/an en 1994 selon la même source. Cependant, ce chiffre serait tombé à 420 t/an en 1999 (ECB, 2003), conformément à la tendance de réduction de l'utilisation des penta et octa-BDE.

L'octa-BDE est principalement utilisé dans l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), à hauteur de 12 à 18 % en masse dans le polymère final (ECB, 2003; INERIS, 2005b). Cette application représente 95 % de l'utilisation de l'octa-BDE en Europe. Les 5 % restants concernent d'autres polymères dont le polystyrène haute densité (PS-HD), le polybutylène térephtalate (PBT) et des polymères polyamides utilisés dans des boîtiers d'équipement bureautiques (ECB, 2003). Ces

produits manufacturés représenteraient une part importante de l'importation d'octa-BDE en Europe, autour de 1 350 t/an en 1999 (ECB, 2003).

1.5.2.3.Déca-BDE

Le déca-BDE est un retardateur de flammes additif utilisé dans les polymères, les plastiques et le textile, à hauteur de 15 - 30 % en masse selon les industriels. La production mondiale était estimée à 56 100 t/an en 2001 et la consommation en Europe s'élèverait à 7 600 t/an (ECB, 2007). Cependant, il est très probable que l'utilisation du déca-BDE progresse étant donné l'interdiction des penta et octa-BDE (INERIS, 2005b). La Chine, premier producteur de déca-BDE, a d'ailleurs augmenté sa production de 200 % entre 2000 et 2005, en passant de 10 000 à 30 000 tonnes produites (Peng *et al.*, 2009). L'Asie représenterait 42 % de la demande en déca-BDE et à elle seule, la Corée du Sud aurait consommé 12 324 tonnes de déca-BDE en 2002 (Wang *et al.*, 2007a).

Les polymères et les plastiques représenteraient 70 à 82 % (ECB, 2007) de la consommation du déca-BDE en Europe. C'est surtout dans le polystyrène haute densité (PS-HD) qu'il est ajouté, pour une utilisation dans les téléviseurs et autres équipements électriques et électroniques (imprimantes, scanners, fax, etc.). Les autres applications sont dans le polypropylène (PP), les résines polyesters (PE), les copolymères d'acétate (EVA, EPDM) et les élastomères thermoplastiques pour les ordinateurs, connecteurs, boîtiers électriques, câbles et fils électriques (ECB, 2007). Aucune donnée sur la répartition du déca-BDE entre ces différentes applications n'est disponible.

Le textile représenterait 18 à 30 % (ECB, 2007) de la consommation du déca-BDE en Europe. Il est utilisé pour le rembourrage des meubles et le tissu d'ameublement en polypropylène mais aussi dans certains tapis synthétiques. En revanche, il n'est pas utilisé dans les tissus pour vêtements. Au Royaume-Uni, l'application textile représente environ 50 % du déca-BDE consommé. Ceci est dû à la réglementation plus stricte sur la sécurité incendie du mobilier (ECB, 2002).

L'importation du déca-BDE en Europe, via les importations de produits manufacturés, est estimée à 1 300 t/an. Cette estimation comprend 400 t/an contenues dans les téléviseurs produits en Asie, 500 t/an dans les appareils électroniques produits en Asie hors téléviseurs et 400 t/an dans le polystyrène produit hors de l'Europe (ECB, 2007). Inversement, il y a une importante entrée de PBDE en Asie via l'importation de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) depuis les pays industrialisés. Les sites de démantèlement de ces déchets sont concentrés dans la province de Guangdong, où 145 millions de DEEE ont été importés en 2002, ce qui pourrait représenter 261 000 tonnes de PBDE (Martin *et al.*, 2004).

En résumé, il existe de fortes disparités géographiques sur la consommation des différents mélanges de PBDE. Le penta-BDE a été très répandu aux Etats-Unis ; en revanche, il est quasiment absent en Asie. Aujourd'hui cependant, la Chine concentre la grande majorité des PBDE (principalement du déca-BDE), aussi bien au niveau de la production que des activités de démantèlement des équipements électriques et électroniques en fin de vie.

1.5.3. PRODUITS DE SUBSTITUTION

Le produit de substitution doit conférer au matériau des propriétés ignifuges sans toutefois altérer ses propriétés mécaniques. Selon le matériau et son application, il convient d'envisager différentes stratégies pour remplacer les PBDE. Outre les substituts chimiques, il est possible d'utiliser d'autres techniques d'ignifugation telle que la mousse imprégnée de graphite et le traitement de surface

(UNEP, 2007a). Il est également important d'étudier d'autres solutions dès la conception d'un produit : vérifier pour les meubles la nécessité d'ajouter un matériau de rembourrage, remplacer un matériau plastique par un autre, maintenir une distance de sécurité ou introduire une barrière physique entre les équipements haute tension et les pièces inflammables, etc.

1.5.3.1.Cas général des retardateurs de flammes bromés

L'agence danoise pour la protection de l'environnement a publié un rapport en 1999 sur les retardateurs de flammes bromés dans lequel un chapitre est consacré aux substituts non halogénés. 11 substituts sont présentés, parmi lesquels des organophosphorés (TPP, Resorcinol bis(diphenylphosphate), etc.), des inorganiques (trihydroxyde d'aluminium, hydroxyde de magnésium, polyphosphates d'ammonium, etc) et des azotés (mélamine). Le rapport contient des informations succinctes sur les risques sur la santé et l'environnement. Toutefois, il n'existe pas pour ces composés d'évaluations des risques aussi complètes que pour les PBDE. Le Tableau 5 récapitule les substituts non halogénés proposés, ainsi que leurs applications.

Tableau 5 : Substituts chimiques non halogénés pour les RFB (Danish_EPA, 1999)

Substitut	Matériau*	Applications
Polyphosphate d'ammonium	Epoxy	Cartes de circuits imprimés, encapsulation de composants électroniques
	PE insaturés	Pièces en plastique dans l'industrie automobile
	PP	feuilles de toiture
	Mousse PU rigide	Isolants
	Mousse PU souple	Ameublement, Industrie automobile
	Textiles en coton	Ameublement, Industrie automobile
Trihydroxyde d'aluminium	Epoxy	Cartes de circuits imprimés, encapsulation de composants électroniques
	Résines phénoliques	Cartes de circuits imprimés
	PE insaturés	Pièces en plastique dans les moyens de transport
Organophosphorés	PS choc	Boîtier des produits électroniques
	PC	Pièces d'équipements électriques et électroniques
Hydroxyde de magnésium	PA	Pièces d'équipements électriques et électroniques
Phosphore rouge	PA	Pièces d'équipements électriques et électroniques
	Mousse PU rigide	Isolants
Mélamine	PA	Pièces d'équipements électriques et électroniques
	Mousse PU souple	Ameublement, Industrie automobile

* PE : polyester ; PP : polypropylène ; PU : polyuréthane ; PS : polystyrène ; PA : polyamide ; PC : polycarbonates

Pour l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), principalement utilisé dans les boîtiers d'équipements électroniques, le PS expansé et l'alliage PBT/PET (mélange de polyéthylène et de polybutylène térephtalate), aucun substitut non halogéné n'a pu être identifié. Pour l'ABS, la solution généralement adoptée est son remplacement par des alliages PC/ABS ou PPS/PS (mélange de polysulfure de phénylène et de polystyrène), associés à des retardateurs de flammes organophosphorés (Danish_EPA, 1999).

1.5.3.2.Cas du penta-mix

Des produits de remplacement du penta-BDE ont été identifiés lors d'une enquête régionale effectuée dans l'Etat de Washington en 2006 (UNEP, 2007a) (Tableau 6).

Tableau 6 : Substituts du penta-BDE utilisés dans l'industrie, d'après UNEP (2007c)

Substitut	Matériau	Applications
Polyphosphates d'aluminium	Mousse PUR souple	Ameublement, industrie automobile
	Mousse PUR rigide	Isolants
	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
	Epoxy	Cartes de circuits imprimés, composants électroniques encapsulés, stratifié
Trihydroxyde d'aluminium	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
	Epoxy	Cartes de circuits imprimés, composants électroniques encapsulés, stratifié
TBBPA*	Epoxy	Cartes de circuits imprimés, composants électroniques encapsulés, stratifié
Dibromostyrène	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
Diester diol d'anhydride tétrabromophtalique	Adhésifs	
	Revêtement	
	Mousse PUR rigide	Isolants
	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
Mélamine	Mousse PUR souple	Ameublement, industrie automobile
HBCD*	Adhésifs	
	Revêtement	
Bis(tribromophénoxy)éthane	Adhésifs	
	Revêtement	
	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
Triarylphosphate	Revêtement	
Biphosphate	Mousse PUR souple	Ameublement, industrie automobile
	Mousse PUR rigide	Isolants

*TBBPA : tétrabromobisphénol A ; HBCD : hexabromocyclododecane

Cependant, plusieurs de ces composés ont un impact négatif sur l'environnement ou la santé. C'est notamment le cas de l'hexabromocyclododecane (HBCD), substitut utilisé dans les peintures et les adhésifs, qui répond aux critères de bioaccumulation, toxicité et transport sur de longues distances (ECB, 2008). Cette molécule a été inscrite à l'annexe XIV du règlement Reach (liste des molécules soumises à la procédure d'autorisation). Selon le rapport commandité par le gouvernement britannique à l'agence Risk & Policy Analysts Limited (RPA, 2000), les substituts acceptables pour le penta-BDE sont le tétrabromobenzoate (TBBE), utilisé en tant qu'additif pour les mousses PUR souples exclusivement (meubles et automobiles) et les esters alkyl phosphoriques chlorés, en particulier le tri (2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP). Cependant, ces molécules comportent des risques de toxicité : le TCPP a été inscrit sur la quatrième liste prioritaire et fait d'ailleurs l'objet d'une évaluation des risques au niveau de l'UE. La mélamine et le polyphosphate d'ammonium sont également cités comme remplaçants du penta-BDE dans les mousses de PUR (UNEP, 2007b).

1.5.3.3.Cas de l'octa-mix

Pour l'octa-BDE, les industriels ont déjà trouvé des solutions de remplacement puisque l'interdiction en Europe de son utilisation à plus de 0,1 % en masse est effective depuis août 2004. Ainsi, Dell, LG Electronics, IBM, Ericsson, Apple et d'autres sociétés ont banni les PBDE de tous leurs produits (UNEP, 2008b). Les substituts utilisés ne sont pas toujours connus. Cependant, un rapport édité par le Royaume-Uni (RPA, 2002) en énumère un certain nombre (Tableau 7).

Tableau 7 : Potentiels substituts de l'octa-BDE, d'après INERIS (2006a) et RPA (2002)

Substitut	Applications	Risques pour l'environnement
TTBPA	ABS, PC, PS choc	Potentiellement très toxique pour les organismes aquatiques (liste prioritaire OSPAR)
1,2-bis(pentabromophenoxy)ethane	ABS, PC, PS choc	Persistance, bioaccumulation et toxicité moindres que l'octa-BDE
1,2-bis(tribromophenoxy)ethane	ABS, PS choc	Très peu de données
TPP	Alliage PC/ABS	Forte toxicité et potentiellement bioaccumulable mais facilement biodégradable
Resourcinol bis (diphenylphosphate)	Alliage PC/ABS, PS choc	Très toxique mais biodégradable
Polystyrène bromés	PC, PE, PA	Pas de donnée

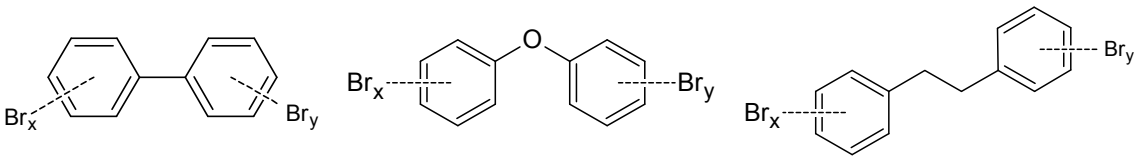
L'HBCD est également mentionné comme substitut de l'octa-BDE dans les textiles synthétiques (UNEP, 2008b). Les composés retenus ne sont malheureusement pas exempts d'impact sur l'environnement. D'autres solutions permettent d'éviter d'avoir recours aux retardateurs de flammes : respecter une certaine distance entre les pièces haute tension et les boîtiers ; employer des matériaux à faible taux de combustion, séparer le boîtier des composants internes avec du métal ; utiliser des plastiques ayant une température d'ignition plus importante, etc. (RPA, 2002).

1.5.3.4.Cas du déca-mix

Concernant le déca-BDE, plusieurs fabricants l'avaient déjà banni de la composition de leurs produits, avant même la fin de son exemption dans la directive Rohs décidée le 1er avril 2008. C'est le cas de Sony, Epson, Intel, Ericsson, Electrolux et d'autres. Cependant, rares sont les fabricants qui communiquent clairement sur les solutions de remplacement retenues. 27 substituts ont été identifiés, parmi lesquels 16 halogénés et 11 non-halogénés mais seuls quelques uns de ces composés ont fait l'objet d'une évaluation des risques poussée. Le TBBPA, l'HBCD et les paraffines chlorées à chaînes moyennes sont l'objet d'une évaluation des risques au niveau de l'UE. D'autres composés ont fait l'objet d'évaluation des risques au niveau du Royaume-Uni, entre autres, le décabromobiphényléthane, le resorcinol bis (diphénylphosphate) et le triphényl phosphates (TPP). De façon générale, les producteurs soulignent la difficulté de remplacer le déca-BDE dans le PS choc, l'ABS et le PBT (ECB, 2007).

1.5.3.5.Conclusion sur les substituts

Quels que soient les substituts retenus, il est important que leur impact sur la santé et sur l'environnement fasse l'objet d'une évaluation complète, afin que les PBDE ne soient pas remplacés par des composés tout aussi toxiques. En effet, les PBB, interdits pour la plupart dans le courant des années 1970, ont été remplacés par les PBDE. Aujourd'hui, les PBDE sont également interdits. Le décabromodiphényléthane (décaBBéthane), commercialisé au milieu des années 1980, a connu un essor au début des années 1990, notamment en remplacement du déca-BDE. Il est fortement présent en Allemagne et au Japon (Kierkegaard *et al.*, 2009). Sa structure est similaire à celle du déca-BDE, comme l'illustre la Figure 12.



PBB PBDE PBDéthane

Figure 12 : Evolution des RFB commercialisés entre les années 1970 et 2000

Cependant, des questions se posent sur l'éventuelle toxicité du décabromodiphényléthane, qui a un comportement dans l'environnement similaire à celui du déca-BDE (Ricklund *et al.*, 2008). Des études de toxicité des potentiels substituts sont donc indispensables, afin de ne pas reproduire les erreurs du passé.

1.6.OCCURRENCE DES PBDE DANS L'ENVIRONNEMENT

Les RDF bromés ont été détectés pour la première fois dans des sédiments et des poissons en aval d'usines de plastique et d'usines de textile en Suède (Andersson *et al.*, 1981). Depuis, leur ubiquité dans les différents compartiments environnementaux a été démontrée, y compris dans les endroits les plus reculés. Des revues ont d'ailleurs été consacrées à la présence des RDF en arctique (de Wit *et al.*, 2006; de Wit *et al.*, 2009).

1.6.1. PRESENCE DANS L'AIR

1.6.1.1.Air intérieur

Les PBDE ont été recherchés dans l'air intérieur des habitations mais également dans les bureaux ou encore dans l'habitacle des véhicules. En effet, les divers produits hi-fi et les matériaux de garnissage (siège automobile, repose-tête, chaise de bureau, etc.) peuvent être à l'origine de la présence des PBDE dans ces environnements spécifiques. Ces molécules sont retrouvées à des niveaux de plusieurs milliers de mg/kg pour les poussières et de plusieurs centaines de pg/m^3 dans l'air (Tableau 8), ce qui peut présenter un risque pour la santé humaine (notamment par ingestion de poussières ou par inhalation).

Tableau 8 : Niveaux de contamination de l'air intérieur de divers environnements par les PBDE

Environnement	Pays	Référence	Nombre de PBDE	Poussières (mg/kg)*	Air (pg/m^3)*
Habitacle de véhicules	Grèce	(Mandalakis *et al.*, 2008)	$\sum_{19}$		0,4-2 644 [201]
	Etats-Unis	(Lagalante *et al.*, 2009)	BDE-209	4,4-3 570 [48,1]	
	Royaume-Uni	(Harrad *et al.*, 2008)	$\sum_{13}$	0,14-2 600 [57]	
Habitat	Royaume-Uni	(Harrad *et al.*, 2008)	$\sum_{13}$	0,012-2 200 [8,5]	
	Allemagne	(Fromme *et al.*, 2009)	$\sum_{16}$	0,037-1,6 [0,39]	8,24-477 [37,8]
Bureaux	Royaume-Uni	(Harrad *et al.*, 2008)	$\sum_{13}$	0,79-280 [7,4]	

* Valeurs min-max et [médianes]

Les congénères prédominants dans ces études sont les BDE-47, BDE-99 et BDE-209. Ces trois molécules représentent 70 % des 19 PBDE dans l'étude de Mandalakis *et al.* (2008) ; le BDE-209 compte pour plus de 90 % selon les résultats de Lagalante *et al.* (2009) et Fromme *et al.* (2009).

Les voitures représentent l'environnement le plus contaminé, devant les bureaux et les logements (Harrad *et al.*, 2008). Etant donné le peu de temps passé dans cet environnement (estimation moyenne de 55 min/j), le risque sanitaire représenté par l'air intérieur des automobiles est faible pour les PBDE légers ; seul le BDE-209 peut représenter un risque du fait de sa teneur très élevée (Lagalante *et al.*, 2009).

1.6.1.2.Air extérieur et retombées atmosphériques

Les PBDE sont répartis dans l'atmosphère entre la phase gazeuse et la phase particulaire (aérosols) ; ils sont déposés sur le sol ou dans l'eau via les retombées atmosphériques (sèches et humides). Les PBDE ont été recherchés dans l'air et les dépôts atmosphériques à la fois en milieux urbains, ruraux et dans des milieux reculés. Quelques niveaux de contamination issus de la littérature sont reportés Tableau 9.

Tableau 9 : Niveaux de contamination de l'air extérieur en PBDE et flux dans les dépôts atmosphériques

Milieu	Pays	Référence	Nombre de PBDE	Air (pg/m^3)*		Dépôt atmosphérique (ng/m^2/j)*	
				Gazeux	Particulaire	Total	Humide
Urbain	France	(Muresan *et al.*, 2010)	$\sum_8$	(21)	(34)	(292)	(9)
	France	(Tlili *et al.*, 2009)	$\sum_8$	[11]	[12]	(18)	(8,5)
	Corée du Sud	(Moon *et al.*, 2007)	$\sum_{20}$	-	-	(136)	-
	Suède	(Agrell *et al.*, 2004; ter Schure *et al.*, 2004a)	$\sum_8$	[3,5]		[7]	-
Périurbain	Corée du Sud	(Moon *et al.*, 2007)	$\sum_{20}$	-	-	(61)	-
	Italie	(Mariani *et al.*, 2008)	$\sum_8$	(77)	(29)	(18)	-
Rural	Corée du Sud	(Moon *et al.*, 2007)	$\sum_{20}$	-	-	(48)	-
	Suède	(ter Schure *et al.*, 2004a)	$\sum_9$	-	-	[0,8]	-
Reculé	Mer Baltique	(ter Schure *et al.*, 2004b)	$\sum_{10}$	[8,6]		-	-

* (moyenne) ou [médiane]

Les concentrations des PBDE dans l'air sont relativement homogènes d'un site à un autre, les niveaux variant globalement entre 3 et 80 pg/m^3. Les congénères majoritaires sont les BDE-47, BDE-99 et BDE-209, lesquels représentent 50 à 80 % du flux total selon Muresan *et al.* (2010). Dans les travaux de Moon *et al.* (2007), le BDE-209 compte pour 93 % de la concentration totale. L'analyse séparée des phases gazeuse et particulaire montre que les PBDE légers sont davantage présents sous forme gazeuse tandis que les PBDE lourds sont majoritairement associés aux aérosols solides (Mariani *et al.*, 2008; Moreau-Guigon *et al.*, 2010; Tlili *et al.*, 2009).

Dans le cadre du programme de recherche PIREN-Seine, les concentrations moyennes en PBDE ($\sum_8$) dans l'air mesurées à Paris intra-muros ont été supérieures à celles obtenues en forêt de Fontainebleau (20 et 10 pg/m^3 respectivement) (Moreau-Guigon *et al.*, 2010). De même, une variation spatiale en fonction de l'occupation du territoire a été observée au niveau des flux de PBDE dans les dépôts atmosphériques : les sites urbanisés présentent des flux supérieurs à ceux obtenus dans des sites périurbains ou ruraux (Moon *et al.*, 2007; ter Schure *et al.*, 2004a). De plus, le suivi mensuel des PBDE dans l'air sur une période d'un an a mis en évidence une variabilité temporelle pour les PBDE légers ($\sum_7$) : leur concentration augmente avec la température extérieure (Moreau-Guigon *et al.*, 2010).

Plusieurs équipes ont mené des analyses des PBDE dans la phase dissoute des dépôts atmosphériques humides. Les concentrations ne dépassent pas 6 ng/L pour la somme de 8 à 9 congénères (Mariani *et al.*, 2008; Muresan *et al.*, 2010; ter Schure *et al.*, 2002). De plus, selon Moreau-Guignon *et al.* (2010), les dépôts humides en milieu urbain (Paris intra-muros : 0,83-7,29 ng/L pour $\sum_8$PBDE) sont plus contaminés qu'en milieu forestier (forêt de Fontainebleau : 0,16-1,72 ng/L).

1.6.2. PRESENCE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT

Les PBDE ont été recherché récemment dans des eaux de ruissellement en milieu urbain en Grande-Bretagne (Rule *et al.*, 2006) et dans des eaux pluviales collectées en réseau séparatif en milieu urbain en France (Zgheib, 2009). Dans les deux cas, des limites de détection élevées, de 50 000 ng/L pour Rule *et al.* (2006) et de 8 ng/L pour Zgheib (2009), ne permettent pas de quantifier les PBDE. A notre connaissance, une seule étude rapporte des concentrations en PBDE dans les eaux de ruissellement, à hauteur d'environ 100 ng/L en phase dissoute (Muresan *et al.*, 2010). Il est probable que les eaux de ruissellement soient davantage contaminées que les eaux de pluie, du fait de l'entraînement de dépôts secs, de l'érosion éventuelle et du lessivage de certains matériaux de génie civil contenant des PBDE (tels que les isolants ou les câbles et fils électriques).

1.6.3. PRESENCE DANS LES EAUX DE SURFACE

Les études sur les PBDE dans les eaux de surface sont peu nombreuses : du fait de leur grande affinité avec les matières solides ou particulaires et de leur faible solubilité, les PBDE sont plus généralement analysés dans les matrices solides, telles que les sols ou les sédiments. Selon les études disponibles (Tableau 10), les concentrations en PBDE dans les eaux de surface sont faibles, de la dizaine de pg/L à quelques µg/L, ce qui rend leur analyse d'autant plus difficile (Labadie *et al.*, 2010b). Afin de quantifier au mieux les PBDE dans les matrices aqueuses, l'analyse séparée des phases dissoute et particulaire d'un échantillon aqueux est recommandée (se reporter au chapitre 3, paragraphe 2.1).

Alors que les PBDE sont connus pour avoir un caractère hydrophobe très marqué, il est surprenant de constater que la phase dissoute des échantillons aqueux représente de 32 à 40 % selon les congénères (Labadie *et al.*, 2010b). La phase dissoute peut être surestimée du fait qu'elle inclut des colloïdes (qui passent à travers les filtres), lesquels sont enrichis en PBDE. D'ailleurs, le calcul de la répartition des PBDE en phase dissoute entre les fractions labile et colloïdale conduit à plus de 70 % des PBDE associés aux colloïdes, à l'exception du BDE-28 qui est présent à 95 % sous forme labile (Guan *et al.*, 2009).

Le BDE-209 est de loin le congénère majoritaire, suivi des BDE-47 et BDE-99 (Guan *et al.*, 2009; Labadie *et al.*, 2010b). Selon Labadie *et al.* (2010b), il représente plus de 90 % des PBDE, aussi bien en phase dissoute qu'en phase particulaire. A l'inverse, le BDE-209 n'est qu'à l'état de traces (inférieur à 0,41 ng/L) dans les échantillons de Wurl *et al.* (2006). Les eaux côtières de Hong-Kong semblent très peu contaminées ; en particulier, aucun PBDE n'a été détecté dans les échantillons les plus proches de l'océan (limite de détection est inférieure à 0,016 ng/L pour les PBDE légers).

Tableau 10 : Concentrations des PBDE dans des eaux de surface (valeurs min-max et moyenne)

Lieu	Sites	Nombre d'échantillons	Référence	Nombre de PBDE*	Phase dissoute (ng/L)	Phase particulaire (ng/L)
Eau de mer, Hong-Kong	5	1/site	(Wurl *et al.*, 2006)	$\sum_8$	0,031-0,119 (0,071)	0,026-0,033 (0,028)
Delta de la rivière des Perles, Chine	8	96	(Guan *et al.*, 2009)	$\sum_{10}$	0,004-0,238 (0,054)	0,002-1,420 (0,102)
				BDE-209	nd-1,040 (0,425)	0,198-65,000 (5,900)
Rivière Prédecelle, France	5	1/site	(Labadie *et al.*, 2010)	$\sum_8$	0,829-1,775 (1,111)	1,313-2,517 (1,745)

* La somme des PBDE ∑ inclut le BDE-209 sauf dans l'étude de Guan *et al.* (2009) où la valeur est donnée séparément

La contamination des eaux de surface en PBDE peut provenir en partie des rejets de stations d'épuration et des industries. En effet, les travaux de recherche du PIREN-Seine menés en agglomération parisienne sur deux bassins versants (Orge et Seine) ont permis d'identifier des variations spatiales, avec des concentrations plus élevées en aval d'usines d'épuration (Labadie *et al.*, 2008; Teil *et al.*, 2008). Des variations temporelles ont également été soulignées. Il semblerait qu'elles soient liées aux variations de concentrations en MES, elles-mêmes liées aux variations de débit (Gasperi *et al.*, 2010b).

Les teneurs des PBDE dans les MES des eaux de surface varient sensiblement selon les sites de prélèvement : la présence d'industries textiles localisées à Anvers pourrait être à l'origine de teneurs en BDE-209 particulièrement élevées, de plus de 4 mg/kg (de Boer *et al.*, 2003). Ces teneurs sont bien supérieures aux valeurs généralement rencontrées (Tableau 11).

Tableau 11 : Teneurs des PBDE dans les matières en suspension des eaux de surface (enmg/kg)

Lieu	Référence	BDE-47*	BDE-99*	BDE-209*
Bassin de la Seine, France (n=1)	(Teil *et al.*, 2008)	0,00072	0,00066	0,00814
Pays-Bas (18 sites, n=44)	(de Boer *et al.*, 2003)	< 0,0002-0,0090 [0,0022]	< 0,0001-0,0230 [0,0024]	< 0,0090-4,6000 [0,0710]

* Valeurs ponctuelles ou min-max et [médiane]

1.6.4. PRESENCE DANS LES SEDIMENTS

Les teneurs des PBDE dans les sédiments ont varié au cours du temps, en fonction de leur commercialisation, de leur utilisation et/ou de la réglementation. En France, dans le bassin de la Seine, l'étude de carottes sédimentaires a montré que les teneurs en PBDE ont augmenté à partir des années 1970 pour atteindre un pic en 1989, avec une teneur maximale de 0,053 mg/kg pour $\sum_8$ PBDE (Ayrault *et al.*, 2009). Sur la période la plus récente, les teneurs fluctuent entre 0,022 et 0,041 mg/kg, ce qui est proche des valeurs issues d'autres études (Tableau 12).

Tableau 12 : Teneurs des PBDE dans les sédiments (en mg/kg)

Lieu	Sites	Nombre d'échantillons	Référence	Nombre de PBDE	Teneur (mg/kg)*
Lac Maggiore, Italie	8	1/site	(Mariani *et al.*, 2008)	$\sum_8$	6.10^{-6}-0,027
Bassin de la Seine, France	1	9 (période 1995-2004)	(Ayrault *et al.*, 2009)	$\sum_8$	0,022-0,041
Baie de Masan, Corée du Sud	20	3/site	(Moon *et al.*, 2008)	$\sum_{20}$	0,012-0,058 (0,029)
Bassin de l'Orge, France	7	1/site	(Teil *et al.*, 2008)	$\sum_8$	0,003-0,015 (0,007)
Pays-Bas	17	22	(de Boer *et al.*, 2003)	BDE-209	< 0,004-0,510 (0,022)

* Valeurs min-max et (moyenne)

Les congénères majoritaires dans les sédiments sont généralement le BDE-209, suivi des BDE-47 et BDE699. Mariani *et al.* (2008) ont observé deux profils distincts selon le site de prélèvement :

- dans certains échantillons, le BDE-209 était majoritaire et comptait entre 58 et 90 % ;
- dans d'autres échantillons, les BDE-47 et BDE-99 étaient majoritaires, chacun représentant entre 26 et 34 % ; le BDE-209 ne comptait alors plus que 15 à 19 %.

Selon les auteurs, ces différences sont dues à des apports de sources distinctes.

L'impact des stations d'épuration (STEP) sur la contamination des sédiments a été souligné par Moon *et al.* (2008). En effet, les prélèvements de sédiments ont été réalisés sur 20 sites différents aux environs d'un exutoire de STEP : plus le point de prélèvement était éloigné de l'exutoire, plus les teneurs en PBDE diminuaient. Ce constat a été fait pour d'autres micropolluants (furanes, dioxines, PCB, nonylphénol), avec des teneurs 6 fois plus faibles pour les sites les plus éloignés.

1.6.5. BIOACCUMULATION DES PBDE CHEZ LES ANIMAUX ET LES HUMAINS

1.6.5.1. Bioaccumulation chez les oiseaux et les mammifères terrestres et marins

Des études ont été réalisées sur divers organismes vivants : mammifères terrestres, mammifères aquatiques (baleines, dauphins, etc.), oiseaux, organismes en milieux marins, etc (de Wit, 2002; Ikonomou *et al.*, 2002; Law *et al.*, 2003). Le congénère majoritairement retrouvé est le BDE-47, suivi par les BDE-99 et BDE-153. Le BDE-209 est recherché dans un nombre restreint d'études. Les données présentées dans le Tableau 13 indiquent que les teneurs de polluants par poids sec atteignent plusieurs dizaines, voire centaines de µg/kg.

Tableau 13 : Contamination en PBDE de mammifères terrestres et marins d'après de Wit *et al.* (2006)

Organismes	Région	PBDE analysés	Matrice analysée	Teneurs (mg/kg)
Phoques annelés	Spitzberg, Norvège	28, 47, 99, 100, 153, 154	Graisse	0,015 - 0,035
Baleines Beluga	Svalbard, Norvège	47, 99, 100, 154	Graisse	0,029 - 0,161
Baleines Beluga	Canada	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183	Graisse	0,030 - 0,031
Ours polaires	Svalbard, Norvège	47, 99, 154	Tissus adipeux	0,027 - 0,046

Plusieurs études ont souligné l'augmentation significative des concentrations en PBDE retrouvées dans les organismes vivants (de Wit *et al.*, 2006). C'est le cas des phoques annelés qui vivent dans l'Arctique canadien : la concentration en PBDE mesurée dans leur graisse a augmenté de façon exponentielle entre 1981 et 2000, passant de 0,00057 à 0,00462 mg/kg (Ikonomou *et al.*, 2002). Ceci est illustré sur la Figure 13.

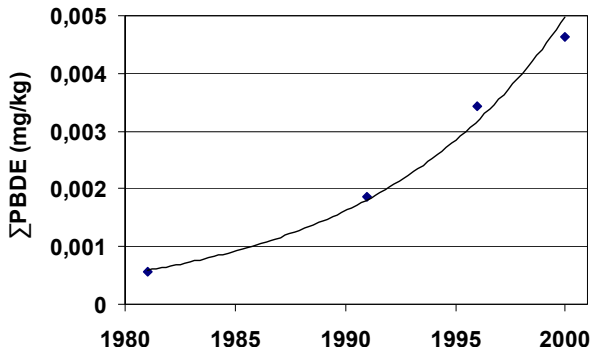


Figure 13 : Teneur en PBDE dans les graisses de phoques, d'après Ikonomou *et al.* (2002)

Au Japon, la concentration des PBDE dans les graisses des phoques a été multipliée par 150 entre 1972 et 1994. La tendance est toutefois à la baisse, avec une réduction de 50 % depuis 1998, qui pourrait correspondre à l'interdiction du penta-mix sur l'archipel (Wang *et al.*, 2007a). En revanche, les niveaux observés dans les graisses des dauphins à Hong-Kong, jusqu'à 6 mg/kg, sont inquiétantes. Ces valeurs peuvent s'expliquer par le fait que des eaux non traitées sont rejetées dans les eaux côtières et du fait que les pays d'Asie reçoivent de nombreux déchets d'équipements électriques et électroniques en provenance des pays industrialisés (Wang *et al.*, 2007a).

1.6.5.2.Bioaccumulation chez les humains

C'est à travers l'analyse de différents échantillons humains (tissus adipeux, sang et lait maternel) que la contamination humaine est évaluée. Le lait maternel a été analysé dans de nombreux pays et l'étude de Norén *et al.* (2000) fait référence car elle a permis, à partir d'échantillons de lait maternel de mères suédoises sur la période 1972 – 1997, d'établir des courbes de tendance illustrant l'évolution de différents polluants organiques (PBDE, pesticides, PCB, naphtalènes, PCDD, PCDF, etc.). La tendance est à la baisse pour tous les polluants analysés, excepté pour les PBDE pour lesquels l'augmentation suit une courbe exponentielle (Figure 14) :

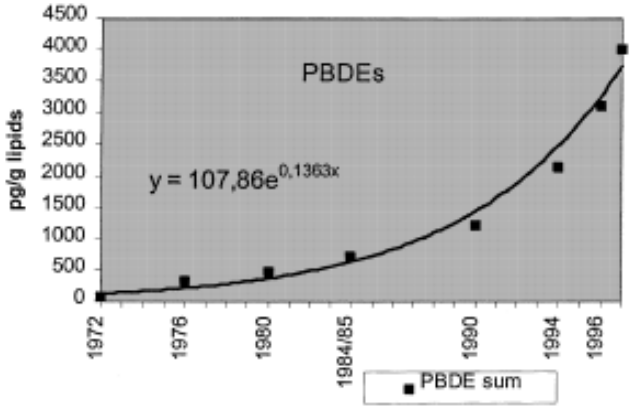


Figure 14 : Evolution entre 1972 et 1997 des PBDE dans le lait maternel (Norén *et al.*, 2000)

La somme des PBDE analysés (BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-99, BDE-100, BDE-85, BDE-153 et BDE-154) a doublé en 5 ans pour atteindre 0,004 mg/kg en 1997. Ces travaux ont fait prendre conscience de l'importance de suivre les PBDE. A titre de comparaison, les niveaux de contaminations en PBDE dans le lait maternel restent bien en-deçà de ceux observés pour les PCB (supérieurs à 0,2 mg/kg en 1997).

Cette étude a été complétée par des échantillons sur la période 1997 - 2004. L'analyse de cinq congénères (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-209) a permis d'établir une légère diminution des PBDE légers (BDE-47, BDE-99 et BDE-100) depuis le milieu des années 1990 (Figure 15). En revanche, les PBDE lourds continuent d'augmenter (comme le BDE-153). Les données sur le BDE-209 n'ont pas permis de conclure sur une tendance nette car pour 20 % des échantillons, la valeur était inférieure à la limite de quantification.

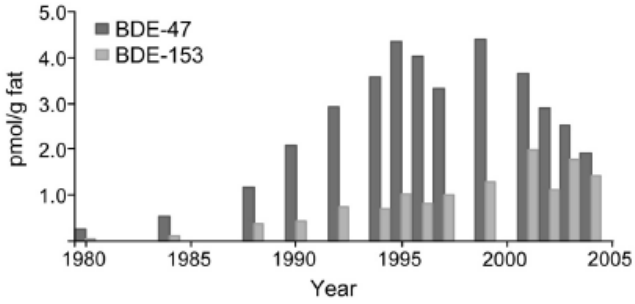


Figure 15 : Evolution entre 1980 et 2004 des BDE-47 et BDE-153 dans le lait maternel (Fangstrom *et al.*, 2008)

Les nourrissons sont donc particulièrement exposés aux PBDE. Plusieurs études ont d'ailleurs montré que les teneurs en PBDE dans le sang suivent l'ordre décroissant suivant : nourrissons > enfants > adultes (Frederiksen *et al.*, 2009).

L'exposition aux PBDE varie grandement en fonction des régions géographiques. Des concentrations bien supérieures sont retrouvées aux Etats-Unis comparées à l'Europe, aussi bien dans le lait maternel que dans le sang et le plasma (Mikula *et al.*, 2006).

1.6.6. CONCLUSIONS SUR LES OCCURRENCES DES PBDE DANS L'ENVIRONNEMENT

Les PBDE ont été transportés dans toutes les matrices environnementales. Etant donné leur nature hydrophobe, ils ont tendance à s'associer principalement aux particules de l'eau et aux sédiments. De plus, ils peuvent être retrouvés dans l'air, du fait de leur relative volatilité. Enfin, leur Log Kow élevé les conduit à s'accumuler dans les graisses du biote et des tissus humains. Ils peuvent présenter des risques pour la santé humaine, en particulier pour les nourrissons, via l'ingestion d'aliments contaminés et l'ingestion de poussières.

2. DESCRIPTION ET OCCURRENCES DES ALKYLPHENOLS

2.1. DESCRIPTION DES ALKYLPHENOLS POLYETHOXYLES ET DE LEURS PROPRIETES TENSIO-ACTIVES

2.1.1. DESCRIPTION DES ALKYLPHENOLS

Les alkylphénols (AP) sont des molécules composées d'un phénol substitué par un groupe alkyle. Le terme nonylphénol (NP) englobe un grand nombre d'isomères, de formule brute $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$. Il s'agit d'un phénol substitué par un groupe alkyle à 9 carbones. Théoriquement, le groupe alkyle peut être linéaire ou ramifié de diverses manières et situé en position ortho, méta ou para. En pratique, le 4-nonylphénol (mélange de NP para-substitués sur le phénol, désigné par 4-NP) représente 80 % des nonylphénols dans les mélanges techniques commerciaux (INERIS, 2006b). D'autres isomères y sont à l'état d'impureté, notamment le 2-nonylphénol (isomère linéaire méta-substitué), le 2,4-dinonylphénol (isomère linéaire substitué en positions méta et para). En revanche, le 4-n-nonylphénol (isomère linéaire para-substitué) est quasiment absent des mélanges commerciaux.

L'octylphénol a pour formule brute $C_6H_4(OH)C_8H_{17}$. A la différence du NP, il y a très peu d'isomères à l'échelle commerciale : le 4-tert-octylphénol (communément désigné par OP) est le seul isomère à intervenir en usage industriel (INERIS, 2005a).

La formule générique des AP, ainsi que celle du 4-NP et de l'OP sont présentées Figure 16.

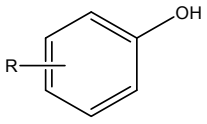
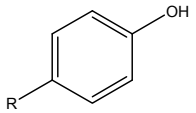
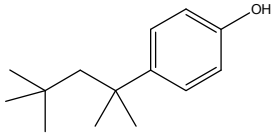
Alkylphénols	4-nonylphénol	4-tert-octylphénol
		
NP : R = C_9H_{19} ; OP : R = C_8H_{17}	R = C_9H_{19} avec une chaîne ramifiée	Groupement octyl- ramifié

Figure 16 : Formules topologiques d'alkylphénols

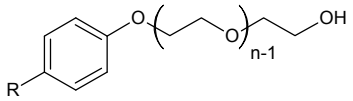
Les alkylphénols sont utilisés comme précurseurs dans la fabrication des alylphénols éthoxylés.

2.1.2. DESCRIPTION DES ALKYLPHENOLS POLYETHOXYLES

Les alkylphénols polyéthoxylés (APEO ou APnEO, n étant le nombre d'unités éthoxylées) sont des tensio-actifs non ioniques aux nombreuses applications industrielles. Ce sont des molécules amphiphiles, formées par réaction d'une molécule d'alkylphénol avec une ou plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène (C_2H_40). Les APnEO ont donc une tête polaire hydrophile non chargée de type éther de polyglycol (CH_2-CH_2-O)n et une queue carbonée hydrophobe (le groupe benzénique et la chaîne alkyle). La grande majorité des APEO sont des nonylphénols polyéthoxylés (NPEO ou

NPnEO, avec une chaîne alkyle à 9 carbones) et, dans une moindre mesure, les octylphénols polyéthoxylés (OPEO ou OPnEO, avec une chaîne alkyle à 8 carbones). Leur structure est représentée Figure 17.

Alkylphénols polyéthoxylés (APnEO)



NPnEO : R = C_9H_{19} ; OPnEO : R = C_8H_{17}

Figure 17 : Formule topologique des alkylphénols polyéthoxylés

Dans les mélanges commerciaux, le nombre d'unités éthoxylées varie généralement entre 5 et 40, avec des distributions centrées sur $11 \leq n \leq 15$, voire n = 26 (Ayorinde *et al.*, 1999). Les propriétés tensio-actives des APnEO varient selon le degré d'éthoxylation moyen.

2.1.3. PROPRIETES TENSIO-ACTIVES

Le caractère amphiphile des tensio-actifs leur confèrent un rôle majeur dans la chimie des interfaces. En effet, dispersés dans un système, ces composés ont tendance à migrer vers les interfaces des différentes phases (par exemple air/eau et eau/huile) et à modifier leurs propriétés, notamment en réduisant les tensions interfaciales. Aussi, les tensio-actifs sont également appelés agents de surface ou surfactants (contraction de l'anglais « surface active agent »). A partir d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), ces molécules s'organisent en formant des micelles. La CMC est à l'origine des propriétés détergentes et de solubilisation (Lavoué *et al.*, 2002). Pour une même classe de tensio-actifs, la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (la CMC des OPEO est plus faible que celle des NPEO) et croît avec le caractère hydrophile de la molécule (donc avec le nombre d'unités éthoxylées) (Larpent, 1995). Ceci est illustré dans le Tableau 14 qui répertorie quelques valeurs de CMC.

Tableau 14 : CMC de quelques APEO (Ying, 2006)

	NP10EO	NP15EO	NP30EO	OP9-10EO
CMC dans l'eau (10^{-5} mol/L)	9,4	11,4	20,6	24

En général, les propriétés détersives d'un tensio-actif sont optimales lorsque sa concentration est proche de la CMC. Les tensio-actifs agissent aux interfaces par plusieurs phénomènes (Larpent, 1995; Lapen *et al.*, 2008) :

- solubilisation (interface entre deux phases liquides non miscibles) : lorsque leur concentration atteint la CMC, ils s'assemblent pour former des micelles. Les composés hydrophobes (acides gras, hydrocarbures, etc.) peuvent alors être solubilisés au cœur hydrophobe des micelles.
- dispersion (tout type d'interface) : dans le cas d'une interface solide-liquide, les particules solides (phase dispersée) se répartissent sous l'action des tensio-actifs à l'intérieur de la phase liquide (milieu continu).
- émulsification (interface entre deux phases liquides A et B non miscibles) : l'ajout de surfactants permet d'abaisser l'énergie interfaciale ; il y a alors dispersion sous forme de fines gouttelettes (diamètre de l'ordre du micromètre) de la phase liquide A dans la phase liquide B. L'émulsification augmente avec la concentration en surfactants et se stabilise autour de la CMC.
- mouillage (interface solide-liquide) : le substrat solide est mis en présence de surfactant ; l'air de l'interface substrat-solution est chassé et la solution s'infiltre dans le substrat par capillarité.
- moussage (interface eau-gaz) : le gaz est emprisonné à la surface entre l'eau et les tensio-actifs, ce qui forme des bulles.

Suivant le degré moyen d'éthoxylation des APnEO, les propriétés tensio-actives sont différentes et leurs applications aussi. Des exemples sont donnés pour les NPnEO Tableau 15.

Tableau 15 : Applications des NPnEO en fonction du degré d'éthoxylation moyen n (Thoumelin, 1995)

n	Applications
1 - 1,5	Antimousse
2 - 3	Base de sulfonation
4 - 5	Emulsionnant eau dans huile
6 - 8	Emulsionnant huile dans eau
9 - 11	Détergent
11 - 16	Mouillant
17 - 30	Dispersant, solubilisant

2.2.PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Le Tableau 16 présente les propriétés physico-chimiques pour les AP et AP1-2EO étudiés dans ce projet. Ces molécules étant amphiphiles, elles présentent des caractéristiques à la fois hydrophobes (Log Kow, Log Koc) et hydrophiles (solubilité).

Les valeurs des Log Kow des AP et AP1-2EO (comprises entre 4,1 et 4,8) sont très proches les unes des autres. D'après ces valeurs relativement élevées, ces molécules auront tendance à s'associer aux particules de la matière organique (Ying *et al.*, 2002). Les valeurs des Log Koc, comprises entre 4,65 (OP) et 5,46 (NP1EO), confirment cette tendance à l'adsorption dans les sols et les sédiments. Ceci peut s'expliquer par deux mécanismes : d'une part, des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles et la phase particulaire (plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus la sorption est forte) et d'autre part, des interactions hydrophiles entre les groupes éthoxylés et les sédiments, via les liaisons hydrogène (Lara-Martin *et al.*, 2008).

Tableau 16 : Propriétés physico-chimiques de certains AP et APEO

Composé	Formule	M (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L à 20°C)	Log Kow	Log Koc	Hc ($Pa.m^3/mol$)
NP	$C_{15}H_{24}O$	220	5,43 (a) 5,4 (f)	4,48 ± 0,12 (b) 4,8 (f)	5,39 (d) 5,22 ± 0,38 (e) 4,7-5,6 (g)	3-4 (f)
NP1EO	$C_{17}H_{28}0_2$	264	3,02 (a) 3,02 (f)	4,17 ± 0,15 (b) 4,17 (f)	5,46 (d)	
NP2EO	$C_{19}H_{32}0_3$	308	3,38 (a) 3,28 (f)	4,21 ± 0,18 (b) 4,21 (f)	5,18 (d)	
OP	$C_{16}H_{26}0_2$	206	12,6 (a)	4,12 ± 0,10 (b)	4,65 ± 0,42 (e) 5,18 (d)	0,699 (h)
OP1EO	$C_{17}H_{26}0_3$	250	8,0 (a)			
OP2EO	$C_{18}H_{30}0_3$	294	13,2 (a)			

(a) : (Ahel *et al.*, 1993a) ; (b) : (Ahel *et al.*, 1993b) ; (c) : (Clara *et al.*, 2007) ; (d) : (Ferguson *et al.*, 2001) ; (e) : (Isobe *et al.*, 2001) ; (f) : (Dachs *et al.*, 1999) ; (g) : (Sekela *et al.*, 1999) ; (h) : (HSDB, 2008)

Peu de données relatives à la volatilisation sont disponibles pour les AP. La constante de Henry du NP a été évaluée à 3-4 $Pa.m^3/mol$ (Dachs *et al.*, 1999) et celle de l'OP à 0,7 $Pa.m^3/mol$ (HSDB, 2008). Ces valeurs sont suffisantes pour permettre des échanges eau-atmosphère. Cependant, une fois dans l'atmosphère, les AP s'adsorbent rapidement sur les aérosols qui sont eux-mêmes sujets aux dépôts humides via la neige ou la pluie (Dachs *et al.*, 1999).

Enfin, la solubilité des AP et APEO varie selon les molécules considérées : elle diminue avec la longueur de la chaîne alkyle (hydrophobe) et augmente de façon linéaire avec le nombre d'unités éthoxylées (polaires) (Ahel *et al.*, 1993a). Ainsi, les OPEO sont plus solubles que les NPEO et les APEO à longue chaîne sont plus solubles que ceux à courte chaîne, ce qui est illustré Tableau 17.

Tableau 17 : Solubilité dans l'eau des AP et des APEO (Ahel *et al.*, 1993a)

	Solubilité à 20,5 °C (mg/L)		Solubilité à 20,5 °C (mg/L)
NP	5,43	OP	12,6
NP1EO	3,02	OP1EO	8,0
NP2EO	3,38	OP2EO	13,2
NP3EO	5,88	OP3EO	18,4
NP4EO	7,65	OP4EO	24,5

Le NP et l'OP font exception puisqu'ils présentent une solubilité bien plus forte que celle des AP1EO correspondants. Ahel *et al.* (1993a) expliquent cette différence par la domination du caractère faiblement acide du groupe phénol des AP comparé à la fonction alcool des APEO.

2.3.MECANISMES DE BIODEGRADATION

Le mécanisme de dégradation des APEO n'est pas totalement élucidé. Il existe toutefois un consensus quant à la nature des métabolites formés : il s'agit d'alkylphénols polyéthoxylés avec un faible nombre d'unités éthoxylées (AP1-4EO), d'alkylphénols polyéthoxycarboxylés (APEC), d'acides carboxyliques d'alkylphénols polyéthoxycarboxylés (CAPEC) et d'alkylphénols (AP). Les formules des APnEC et des CAPnEC sont présentées Figure 18.

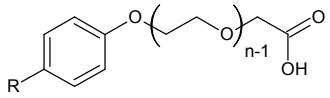
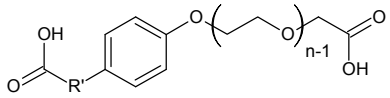
Alkylphénol polyéthoxycarboxylé (APnEC)	Acide carboxylique d'alkylphénol polyéthoxycarboxylé (CAPnEC)
	
NPnEC : R = C_9H_{19} ; OPnEC : R = C_8H_{17}	CAmPnEC : R' = C_mH_{2m+2} ; m ≤ 8

Figure 18 : Formule topologique d'alkylphénols polyéthoxycarboxylés

La plupart des études de biodégradation sont réalisées sur les NPEO mais il semblerait que les OPEO aient un comportement similaire (Koh *et al.*, 2008; Loyo-Rosales *et al.*, 2007). La dégradation anaérobie des NPEO n'a pas été autant étudiée que la dégradation aérobie. Il semble néanmoins qu'elle soit plus lente et plus difficile qu'en milieu aérobie et que le mécanisme soit fondé sur la réduction progressive du nombre d'unités éthoxylées, avec formation d'AP (Lara-Martin *et al.*, 2008).

Les premières études laissaient penser que la dégradation des NPEO se faisait progressivement, par raccourcissement des chaînes éthoxylées jusqu'à une ou deux unités éthoxylées, via des réactions successives d'hydrolyse. Ensuite, ces molécules pouvaient être ω-oxydées et former des produits carboxylés de type NP1-2EC (Ahel *et al.*, 1994; Ying *et al.*, 2002; Komori *et al.,* 2006; Loyo-Rosales *et al.*, 2007b). Ceci est illustré par le mécanisme (b), Figure 19. Cependant, d'autres études ont montré que l'oxydation ω des chaînes éthoxylées prévalait sur l'hydrolyse (Jonkers *et al.,* 2001; Cheng *et al.*, 2006b; Cailleaud *et al.*, 2007), selon le mécaisme (a) de la Figure 19. En effet, en sortie de station d'épuration, les APEC ont été identifiés comme métabolites majoritaires en phase dissoute, en concentrations bien plus élevées que les AP1-2EO (Ahel *et al.,* 1994; Jonkers *et al.*, 2001; Jahnke *et al*., 2004; Cailleaud *et al.*, 2007; Loos *et al.*, 2007; Loyo-Rosales *et al.,* 2007b; Koh *et al.*, 2008). Les APEC se dégradent ensuite par pertes successives d'unités éthoxy.

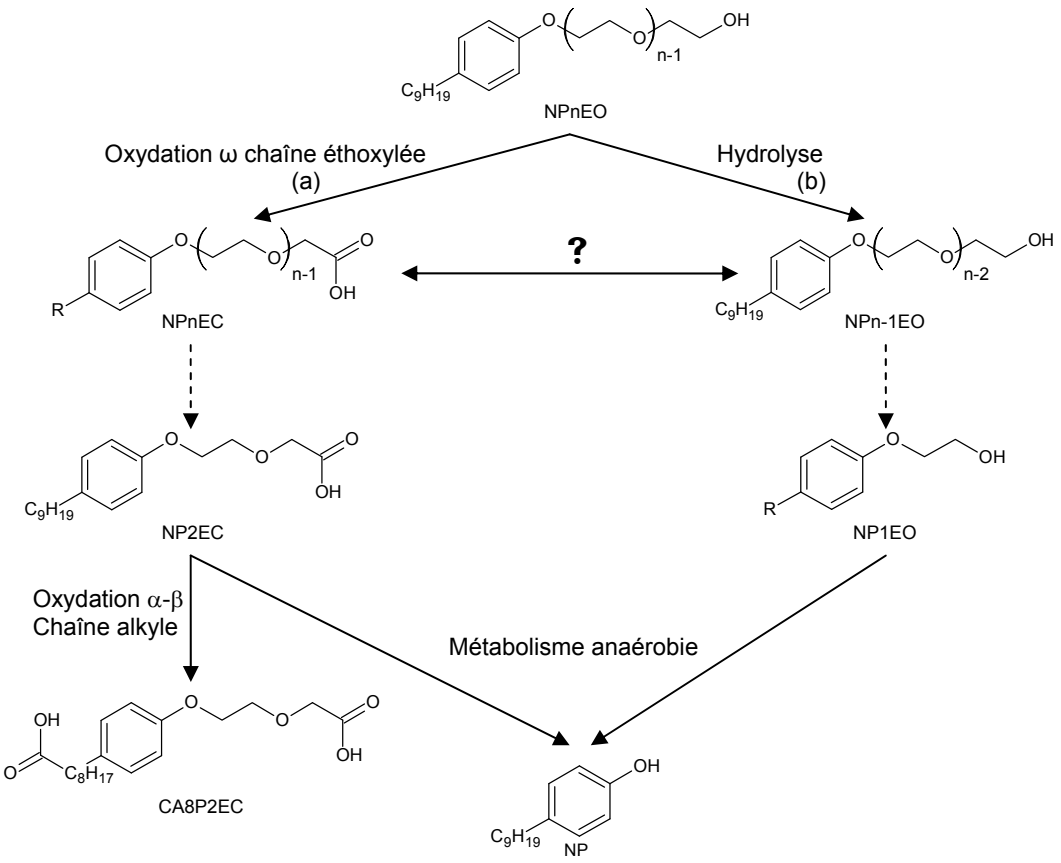


Figure 19 : Schéma de biodégradation des NPEO

Cependant, Komori *et al.* (2006) maintiennent la thèse selon laquelle les NPEO perdent d'abord des unités éthoxylées avant d'être oxydés. En effet, les NPEC avec 6 à 10 unités éthoxylées sont en concentrations très faibles (médiane comprise entre 20-50 ng/L), bien inférieures à celle des NP1-5EC (médiane comprise entre 530-3 500 ng/L), laissant penser que les NP1-5EC sont formés à partir des NP1-5EO.

En résumé, la dégradation des NPEO passe à la fois par un raccourcissement de la chaîne éthoxylée et par l'oxydation de cette même chaîne mais l'ordre de ces étapes n'est pas clairement défini.

Des CAPEC ont été également identifiés. Les mécanismes de transformation des NPnEC en CAmPnEC sont peu connus. Il semble néanmoins que les CAPEC soient formés à partir des AP2EC ou AP1EC par oxydation α-β de la chaîne alkyle (Di Corcia *et al.*, 2000; Jonkers *et al.*, 2001; Cheng *et al.*, 2006a; Lara-Martin *et al.*, 2008). Le nombre m de carbones varie mais les chaînes à 6 et 8 carbones sont majoritaires : il semble que la réaction soit sélective et dépende de la ramification du groupe C_9H_{19} du NPEC (Montgomery-Brown *et al.*, 2008; Giger *et al.*, 2009).

A l'échelle du laboratoire, la formation d'AP (dé-éthoxylation complète des APEO) n'a été observée qu'en conditions anaérobies (Ying *et al.*, 2002; Soares *et al.*, 2008). En revanche, dans les expériences in-situ (eaux de surface, eaux usées ou eaux souterraines), les AP ont bien été identifiés, dans un milieu a priori aérobie.

2.4.TOXICOLOGIE

2.4.1. PERTURBATEURS ENDOCRINIENS

Certains composés alkylphénoliques ont montré une activité similaire à celle des œstrogènes, notamment à l'hormone 17β-oestradiol. Ce sont donc des perturbateurs endocriniens ; composés définis comme étant des substances exogènes altérant les fonctions du système endocrinien et induisant des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de ses descendants ou de ses sous-populations. Ces composés peuvent interférer avec le système endocrinien de trois façons (Sonnenschein *et al.*, 1998) :

- imitation de l'action des hormones endogènes, telles que l'œstrogène ou la testostérone, induisant dans le corps des réactions chimiques similaires à celles induites par les hormones naturelles,
- blocage des récepteurs hormonaux, empêchant l'action des hormones endogènes,
- modification de la synthèse, du transport, du métabolisme et de l'excrétion des hormones naturelles, altérant en conséquence leur concentration.

Les œstrogènes (famille des stéroïdes) sont des hormones naturelles qui sont impliquées dans le système reproducteur féminin, notamment au niveau du cycle menstruel, de la grossesse et de la lactation. Les œstrogènes sont également impliqués dans la prolifération des cellules (et potentiellement dans le développement et la croissance de certaines formes de cancer). Une exposition faible mais chronique à l'âge adulte à des oestrogènes d'origine xénobiotique est suspectée d'avoir des effets nocifs sur la santé. Ils seraient notamment impliqués dans le développement du cancer du sein, dans l'augmentation de la stérilité et des problèmes associés dans le système reproducteur masculin (White *et al.*, 1994). Chez les hommes, les oestrogènes interfèrent avec la fonction normale de l'hypothalamus, résultant en une diminution de la libido et du nombre de spermatozoïdes dans le sperme (Sonnenschein *et al.*, 1998).

Les perturbateurs endocriniens peuvent aussi présenter des propriétés anti-androgènes, c'est-à-dire qu'ils interfèrent avec la fonction des androgènes, hormones indispensables pour le développement des mâles et de leur système de reproduction (Sonnenschein *et al.*, 1998). Les androgènes (famille des stéroïdes également), notamment la testostérone, agissent dans la différenciation sexuelle, la spermatogenèse et le développement des organes sexuels secondaires masculins. Le NP est à la fois œstrogène et anti-androgène (Lee *et al.*, 2003).
Les OP, NP et NP1EC sont des compétiteurs avérés du site récepteur du 17β-oestradiol pour la truite (White *et al.*, 1994), l'OP ayant le pouvoir le plus fort. Certains isomères du NP ont une structure proche de celles des hormones naturelles (Soares *et al.*, 2008), comme illustré Figure 20.

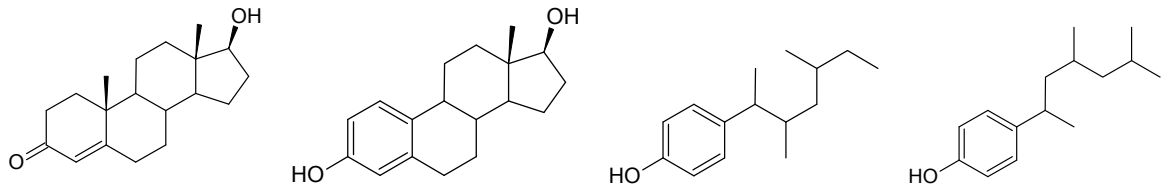


Figure 20 : Structures d'hormones naturelles comparées à plusieurs isomères de 4-NP

L'activité œstrogène des AP et APEO a été découverte de façon inattendue, lors d'expériences sur les effets des oestrogènes naturels. Une activité œstrogène a été détectée dans le témoin, malgré la répétition de l'expérience à plusieurs reprises et par plusieurs personnes. Il s'est avéré que la composition des tubes en polystyrène utilisés avait été modifiée par le fournisseur. Ces tubes

comportaient désormais du NP, libéré par le plastique et responsable de l'activité œstrogène détectée (Sonnenschein *et al.*, 1998; Horel, 2008).

2.4.2. ETUDES TOXICOLOGIQUES

La toxicité des AP et APEO varie selon la structure des composés. Ainsi, tous les isomères du NP ne sont pas œstrogènes : le pouvoir œstrogène des AP est actif si la molécule présente une chaîne alkyle de plus de 3 carbones en position para (Sonnenschein *et al.*, 1998; Soares *et al.*, 2008). De plus, la toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques diminue avec le nombre d'unités éthoxylées : les APEO à chaînes longues sont beaucoup moins toxiques que leurs métabolites de biodégradation 4-NP et OP (Ying, 2006). Dans le Tableau 18, le potentiel œstrogène de l'hormone naturelle est comparé à celui de divers composés alkylphénoliques. La valeur moyenne de l'ED_{50} (dose effective administrée qui provoque des effets toxiques sur 50 % des organismes expérimentaux) y est également indiquée.

Tableau 18 : Pouvoir œstrogène des AP, APEO et APEC par rapport au 17 β-oestradiol (Warhurst, 1995)

	Composé	ED_{50} (moyenne)	Potentiel œstrogène relatif
Hormone naturelle	17β-oestradiol	1,81 nM	1
Composés alkylphénoliques	4-Nonylphénol	16,15 µM	0,0000090
	4-t-Butylphénol	2,06 µM	0,0001600
	4-t-Octylphénol	2,11 µM	0,0000370
	NP2EO	17,27 µM	0,0000060
	NP9EO	82,31 µM	0,0000002
	NP1EC	15,25 µM	0,0000063

Le pouvoir oestrogène des AP et APEO reste 10^4 à 10^6 fois moins important que celui de la 17β-oestradiol (White *et al.*, 1994). Malgré cela, les AP et APEO provoquent des effets nocifs visibles à de très basses concentrations. Le Tableau 19 donne des valeurs de LC_{50} et de EC_{50} pour les poissons, les invertébrés et les algues. La LC_{50} est la concentration d'une substance dans l'air ou dans l'eau qui provoque la mort de 50 % des organismes expérimentaux. Contrairement à la DL_{50} (dose létale provoquant la mort de 50 % des individus), le produit n'est pas administré. La EC_{50} est la concentration effective d'une substance dans l'air ou dans l'eau qui produit des effets toxiques sur 50 % des organismes expérimentaux.

Tableau 19 : Valeurs de LC_{50} et de EC_{50} du NP pour les poissons, invertébrés et algues (OMS, 2002)

NP	LC_{50}	EC_{50}
poissons	17 000 ng/L	3 000 000 ng/L
invertébrés	20 000 ng/L	3 000 000 ng/L
algues	27 000 ng/L	2 500 000 ng/L

Ces valeurs sont certes supérieures aux concentrations retrouvées en eau de surface (généralement inférieures à 10 000 ng/L, Tableau 24) mais il semblerait néanmoins que des effets nocifs de ces molécules soient visibles dans l'environnement. Ainsi, les AP et APEO sont suspectés d'être en partie responsables, avec les stéroïdes oestrogéniques, de la féminisation des populations aquatiques sauvages (phénomène d'intersexe) observée dans diverses eaux douces contaminées et à proximité des installations de traitement des eaux usées (Suter, 2002). La féminisation est caractérisée par l'induction de la vitellogénine et le développement anormal des testicules chez le poisson mâle (OSPAR, 2008). La vitellogénine est une protéine produite naturellement dans le foie des poissons femelles. Le gène responsable de sa production est présent chez les deux sexes mais ne s'exprime qu'en présence d'oestrogène. Pourtant, les têtes-de-boule mâles produisent de la Vitellogénine lorsqu'ils sont exposés à 6 000 ng/L de nonylphénol, seuil de toxicité chronique déterminé par

l'EPA (Schoenfuss *et al.*, 2008). Lorsque l'exposition au 4-NP est arrêtée, la production de Vitellogénine cesse dans les 7 jours (Schoenfuss *et al.*, 2008). Les hépatocytes de la truite exposées à 2,1 mg/L d'OP sécrètent quasiment autant de Vitellogénine que l'hormone 17β-oestradiol à 2,7 µg/L (White *et al.*, 1994).

L'impact des AP et APEO sur l'homme n'est pas connu (Sonnenschein *et al.*, 1998). En revanche, l'exposition de cellules humaines de tumeurs du sein cancéreuses (MCF-7 et ZR-75) à l'OP, au NP1EC et dans un moindre effet au NP et au NP2EO stimule la croissance des cellules cancéreuses (White *et al.*, 1994).

Enfin, la plupart des études recherchent l'effet d'un xéno-œstrogène donné, par ajout de doses croissantes. En revanche, les connaissances sur les périodes d'exposition critiques, l'additivité par deux oestrogènes ou plus (cocktail de molécules) et les effets des petites doses sont quasi-inexistantes (Horel, 2008; OSPAR, 2008).

2.5.PRODUCTION, UTILISATION ET REGLEMENTATION

Les AP et APEO ont été utilisés dans de multiples applications industrielles, dans de larges volumes et pendant plusieurs décennies. Aujourd'hui, il semble que ce marché soit en régression mais les données quantitatives de production et d'utilisation sont peu accessibles. Les industries concernées ne sont pas toujours en mesure de donner les composés utilisés dans leur procédé de fabrication et le tonnage associé, pour des raisons de méconnaissance ou de confidentialité (INERIS, 2006b; Horel, 2008).

La plupart des utilisations de ces composés sur les dernières décennies sont désormais interdites dans les pays industrialisés (cet aspect sera détaillé dans le prochain paragraphe). Cependant, comme la plupart des produits finaux sont encore en service et que de nombreux pays n'ont pas une réglementation aussi stricte, l'ensemble des utilisations récentes seront détaillées ci-après (les chiffres donnés datent d'avant la réglementation de 2005).

2.5.1. PRODUCTION ET UTILISATION

2.5.1.1.Nonylphénol et éthoxylates de nonylphénol

Le nonylphénol est utilisé comme intermédiaire de synthèse et a trois applications majeures. Il sert à la fabrication, par ordre d'importance, des NPEO, d'oximes phénoliques (réactif pour la purification du minerai de cuivre) et de certaines matières plastiques parmi lesquelles les résines formophénoliques, trinonylphénol phosphite et époxy. Ces résines sont incorporées, respectivement, dans des produits utilisés dans l'industrie d'extraction du pétrole, en tant qu'additif pour colorer et améliorer les performances de certains plastiques tels que le PVC et dans les peintures, encres, vernis et adhésifs (INERIS, 2005a).

Concernant l'application majeure du NP, à savoir la production des NPEO, le chiffre de 500 000 tonnes produites annuellement dans le monde a été avancé (Renner, 1997; Ying *et al.*, 2002). Dans le cadre de la Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (notée OSPAR car issue des Commissions Oslo et Paris), la Commission OSPAR 2001 a estimé l'utilisation des NPEO à 77 600 tonnes en 1997 en Europe de l'Ouest (OSPAR, 2001). Il est cependant difficile de connaître le tonnage des APEO produits dans le monde, les données des

industriels étant peu accessibles. Les NPEO représentent, selon les sources, 80 % (Ying *et al.*, 2002) à 90-95 % (OSPAR, 2001) en tonnes des APEO utilisés. Ils ont de nombreuses applications industrielles, lesquelles sont détaillées sur la Figure 21.

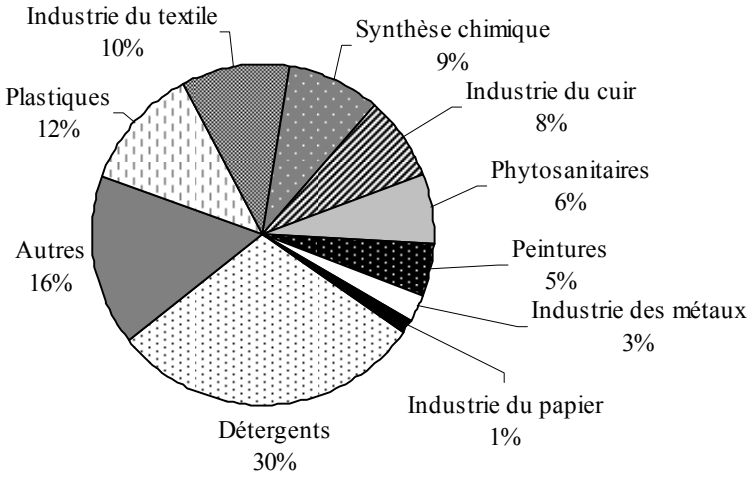


Figure 21 : Répartition des différentes utilisations des NPEO (OSPAR, 2001)

L'INERIS a décrit plus en détail le rôle des NPEO dans les différentes applications industrielles (INERIS, 2005a) :

- Nettoyage industriel et usage par les particuliers : produits de nettoyage, lavage des véhicules et produits de soins corporels
- Fabrication de plastiques par émulsion (Ex : ABS, ESBR, PVC, PVA, PMMA[1]) : additifs dispersants pour la polymérisation en phase aqueuse. Certains de ces polymères sont incorporés dans les peintures à l'eau
- Industrie textile : auxiliaires de formulation dans les étapes de prétraitement, additifs dans les détergents ou agents mouillants pour le lavage de la laine, les procédés de blanchiment et de teinture (Loos *et al.*, 2007)
- Synthèse chimique : fabrication de sulfates et phosphates d'éther nonylphénols (OSPAR, 2001)
- Tannerie : additifs dans les produits pour le dégraissage et la teinture
- Produits phytosanitaires et engrais : agents mouillants, dispersants et émulsifiants dans la formulation de ces produits
- Industrie métallurgique : incorporés aux fluides de coupe pour l'usinage des métaux (augmente les qualités lubrifiantes, limite l'usure des outils, la corrosion des métaux et le grippage)
- Industrie électrique et électronique : solutions de nettoyage des composants électroniques
- Industrie papetière : formulation des produits anti-mousse, dispersants et produits utilisés pour le désencrage des papiers à recycler

La catégorie « autres » comprend notamment l'utilisation des NPEO dans les lubrifiants, en tant qu'additif dans les colles, dans certains produits utilisés dans l'industrie offshore et dans les matériaux de construction tels que béton, ciment, bitume, joints et matériaux isolants (OSPAR, 2001; Ying *et al.*, 2002).

[1] ABS : Acrylonitrile-butadiène-styrène ; ESBR : caoutchouc styrène-butadiène ; PVC : chlorure de polyvinyle ; PTFE : polytétrafluoroéthylène ; PVA : polyvinyle acétate ; PMMA : polyméthacrylate de méthyle

2.5.1.2.Octylphénols et éthoxylates d'octylphénols

Tout comme pour les NP, la production d'OP en Europe est en diminution. Selon les industriels concernés, le marché des OPEO serait en forte diminution depuis une dizaine d'années (INERIS, 2005a). En 2001, 23 000 tonnes d'AP ont été produites et utilisées en Europe (OSPAR, 2003).

La très grande majorité des OP est utilisée comme intermédiaire dans la fabrication des résines phénoliques ou de formaldéhyde (98 %). Les applications industrielles de ces composés sont présentées sur la Figure 22.

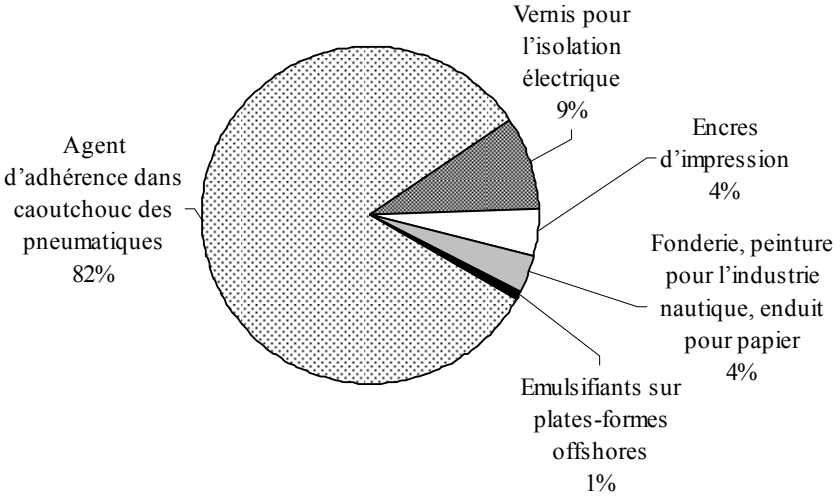


Figure 22 : Applications industrielles des OP utilisés dans la fabrication des résines phénoliques ou de formaldéhyde (INERIS 2006)

Les 2 % d'OP restants servent à la fabrication d'éthoxylates octylphénoliques (OPEO), dont 20 % sont réutilisés comme intermédiaires dans la synthèse des sulfates d'éther. Les sulfates d'éther servent principalement à la fabrication de peintures à l'eau et en tant qu'agents émulsifiants pour la formulation de pesticides. Les OPEO sont également utilisés comme agents émulsifiants pour la synthèse de polymères (styrène-butadiène), pour la fabrication de textile, de cuir, de peintures à l'eau et comme agents dans la formulation de pesticides.

Une source non volontaire d'OP provient de la production de NP. En effet, le nonène utilisé comme réactif avec le phénol dans la synthèse du NP n'est pas pur et peut contenir jusqu'à 10 % d'octène (typiquement de 3 à 5 %). Par conséquent, un pourcentage équivalent d'OP peut être produit en même temps que le NP et les OPnEO peuvent être présents à hauteur de 5 % dans les NPnEO (OSPAR, 2003). Les applications des NP et NPEO concernent donc indirectement les OP et OPEO.

2.5.2. REGLEMENTATION

La Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est, dite Convention OSPAR (Oslo-Paris) préconisait dès 1992 d'abandonner l'emploi des NPEO dans les agents de nettoyage domestique d'ici 1995 et industriels d'ici 2000 (OSPAR, 1992). Cette recommandation a été réalisée sur la base d'informations sur la persistance, la bioaccumulation et la toxicité pour les organismes aquatiques des NP, métabolites de dégradation des NPEO. Depuis, un règlement et deux directives européennes ciblant les AP et APEO sont entrés en vigueur.

Le règlement européen 648/2004 relatif aux détergents encadre davantage la composition et la biodégradation de ces produits. En particulier, l'étiquetage de la liste de tous les composants énumérés dans l'ordre décroissant de leur concentration est obligatoire et un test d'évaluation en milieu aqueux de la biodégradabilité aérobie ultime des composés organiques pour les tensioactifs est requis (EU, 2004).

Dans la Directive 2000/60/CE (EU, 2000) établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau (dite aussi DCE), l'octylphénol et le nonylphénol ont été inscrits sur la liste des 33 substances prioritaires. Le nonylphénol a été classé comme substance dangereuse prioritaire, ce qui implique qu'il doit être éliminé des eaux de surface et souterraines d'ici 2020. La directive fille 2008/105/CE fixe des normes de qualité environnementale (NQE) en valeurs moyennes annuelles à 300 et 100 ng/L pour le 4-NP et l'OP respectivement dans les eaux de surface intérieures. Pour le 4-NP, une concentration maximale admissible de 2 000 ng/L est toutefois acceptée en cas de pic de pollution.

Une autre Directive européenne, la 2003/53/CE relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses, restreint l'utilisation des NPEO (EU, 2003c). Le texte interdit l'emploi et la mise sur le marché des NP et NPEO à une concentration supérieure à 0,1% à partir du 17 janvier 2005, notamment pour les usages suivants : produits de nettoyage domestiques, industriels et des bâtiments publics, tannerie, textile, usinage des métaux, industrie papetière, produits de soins corporels et dans la formulation de pesticides et biocides (l'interdiction prendra effet à l'expiration des autorisations, soit en 2015 au plus tard).

L'INERIS a récapitulé les utilisations des NPEO visées par la Directive et l'état d'avancement des différentes industries concernées par la substitution des NPEO (INERIS, 2005a). Ce travail est repris dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Différentes applications des NPEO ; réglementation et substitution (INERIS, 2005a)

Activité	Importance des rejets eau en France *	Concerné par la directive 2003/53/CE	Solutions techniques		Anticipation par le secteur
			Faisabilité	Coût	
Production d'éthoxylates de nonylphénols	++++	Non	?	?	Bonne
Fabrication de résines nonylphénol/formaldéhydes	0	Non	Non ?	?	Moyenne
Fabrication de résines TNPP	0	Non	Non ?	?	?
Additifs de résines époxy et autres plastiques	+	Non	Oui ?	?	?
Activités de formulation	+++	Certaines	Oui	Modéré	Bonne
Fabrication de polymères en émulsion	+	Non	?	Élevé	?
Fabrication de peintures	++	Non	Oui	Modéré	Bonne
Additifs pour phytosanitaires	+++	Oui	?	?	?
Produits vétérinaires	+++	Certains	?	?	?
Fabrication composants électriques et électroniques	++	Oui	Oui	Modéré ?	Bonne
Nettoyage industriel	++	Oui	Oui	Elevé ?	Faible
Industrie du cuir	++	Oui	Oui	Modéré	Moyenne
Industrie du papier et de la pâte à papier	++	Oui	Oui	Modéré	Moyenne ?
Industrie textile	+++	Oui	Oui ?	Modéré	Moyenne
Industrie des métaux	+++	Usinage des métaux	?	?	?
Additifs pour lubrifiants (fabrication et utilisation)	++	Non	?	?	?
Industrie photographique	+	Non	?	?	?
Génie civil	++	Non	?	?	?
Usage domestique : détergents, cosmétiques, etc.	?	Oui	?	?	?

* Signification de la légende des rejets eau : "0" = entre 0 et 0,1 kg/j ; "+" = entre 0,1 et 1 kg/j ; "++" = entre 1 et 10 kg/j ; "+++" = entre 10 et 100 kg/j et "++++" = entre 100 et 1 000 kg/j

Cette directive oblige les industries concernées à substituer les NP et NPEO par d'autres composés. Dans la plupart des utilisations visées par la Directive, les NPEO sont remplacés par des alcools polyéthoxylés (AEO) qui ont été produits à hauteur de 747 000 tonnes en 2000 en Europe (Lara-Martin *et al.*, 2008). D'autres produits de substitution sont possibles, tels que les polyéthoxylates aliphatiques, les oxoalcools, les acides gras éthoxylés, etc.

Cepedant, le Tableau 20 met en exergue le fait que certaines applications ne sont pas visées par la Directive, notamment la fabrication de résines à partir de 4-NP, la fabrication de peintures, de polymères en émulsion, de lubrifiants, de matériaux de génie civil et de certains produits d'hygiène corporelle (spermicides notamment). En outre, certains dérivés du NP utilisés dans des produits phytosanitaires (bouillies et bactéricides) ne sont pas concernés par la Directive, de même que les OP et OPEO. Enfin, il reste à voir si les produits importés dans l'Union Européenne seront conformes à la réglementation en vigueur. Quelques doutes peuvent être émis sur ce point car Greenpeace a révélé en août 2011 que des traces de NPEO avaient été retrouvées dans des habits neufs de quatorze grandes marques achetés dans 18 pays, notamment européens. Bien que les NPEO soient désormais interdits dans les produits textiles en Europe, y compris à l'importation, deux tiers des 78 échantillons analysés se sont révélés contaminés (AFP, 2011). Le passage en machine à laver de ces vêtements présente donc une source de NPEO dans les eaux usées.

2.6. OCCURRENCE DES ALKYLPHENOLS ETHOXYLES ET DE LEURS METABOLITES DANS L'ENVIRONNEMENT

2.6.1. PRESENCE DANS L'ATMOSPHERE

2.6.1.1. Air extérieur : phases gazeuse et particulaire

Seules trois études ont été recensées sur la contamination des AP dans l'air ambiant (Dachs *et al.,* 1999; Van Ry *et al.,* 2000; Moreau-Guigon *et al.,* 2010). Les concentrations, récapitulées Tableau 21, sont de l'ordre du ng/m^3, à quelques dizaines de ng/m^3.

Tableau 21 : Niveaux de contamination de l'air extérieur en AP

Pays	Référence	Composés	Milieu	Air (ng/m^3)*	
				Gazeux	Particulaire
France	(Moreau-Guigon *et al.*, 2010)	OP+4-NP	Urbain	1,1-3,6 (2,7)	
			Forestier	0,83-1,04 (0,96)	
Etats-Unis	(Van Ry *et al.*, 2000)	OP	Urbain	(0,19)	(0,034)
			Côtier	(0,21)	(0,038)
Etats-Unis	(Dachs *et al.*, 1999)	4-NP	Urbain	0,2-8,1 (2,5)	1,8-23 (5,6)
			Côtier	0,9-56 (10,2)	0,3-51 (9,8)

* Valeurs min-max (moyenne)

La répartition du 4-NP entre les phases gazeuse et particulaire diffère selon les deux études : Moreau-Guignon *et al.* (2010) trouvent la phase gazeuse largement prédominante (de 90 à 95 % en moyenne selon les sites) tandis que les valeurs obtenues par Dachs *et al.* (1999) montrent plutôt une prédominance de la phase particulaire. Les OP sont plutôt dans la phase gazeuse, à des concentrations beaucoup plus faibles.

La présence d'AP dans l'air s'explique par un échange eau-air, favorisé notamment au niveau des milieux côtiers. Une fois que les AP sont présents dans la phase gazeuse de l'air, ils migrent rapidement vers les aérosols présents dans l'air (Dachs *et al.*, 1999), d'où les concentrations en

phase particulaire plus élevées en milieu côtier qu'en milieu urbain (Tableau 21). A l'inverse, les valeurs trouvées en milieu forestier (forêt de Fontainebleau) sont trois fois plus faibles que celles obtenues en milieu urbain (Paris intra-muros). Les sites proches des sources d'utilisation des AP seraient donc davantage sujets à la contamination de l'air (Moreau-Guigon *et al.*, 2010).

2.6.1.2.Dépôts atmosphériques et eaux météoriques

Plusieurs équipes se sont intéressées à la contamination des dépôts atmosphériques en AP. Les résultats pour des dépôts secs (en mg/kg) et/ou totaux (en ng/L) échantillonnés en milieux urbains sont récapitulés Tableau 22.

Tableau 22 : Concentrations des AP dans les dépôts atmosphériques secs (mg/kg) et totaux (ng/L) en milieu urbain

Pays	Référence	Dépôt sec (mg/kg)*		Retombées atmosphériques totales (ng/L)*			
		OP	4-NP	OP	4-NP	OP1EO	NP1EO
France	(Bressy *et al.*, 2011)	0,03-0,41 [0,12]	0,51-4,3 [1,5]	3,0-30 [8,4]	49-340 [170]	-	-
France	(Becouze, 2010)	-	(0,63)	-	(85)	-	-
France	(Moreau-Guigon *et al.*, 2010)	-	-	69,3-126 (93,3)		-	-
Allemagne	(Fries *et al.*, 2004)	-	-	-	31-920	-	-
Pays-Bas	(Peters *et al.*, 2008)	-	-	8,4	42-244	30-110	31-920

* Valeurs min-max, (moyenne) ou [médiane]

Globalement, les niveaux dans les retombées atmosphériques totales fluctuent entre 3 et 30 ng/l pour l'OP et entre 30 et 1 000 ng/L pour le 4-NP. Sur l'ensemble de ces études, les valeurs sont relativement homogènes, le 4-NP étant retrouvé à des niveaux biens supérieurs à ceux de l'OP, conformément à leur utilisation respective.

Malgré des niveaux de concentrations importants dans les retombées atmosphériques totales, Bressy *et al.* (2011) ont estimé que la contribution des dépôts atmosphériques à la contamination des eaux de ruissellement ne dépassait pas 30 % : le ruissellement des chaussées et des façades d'immeubles représente une source plus importante.

2.6.2. PRESENCE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT

Les concentrations en AP dans les eaux de ruissellement, varient selon le mode d'urbanisation (résidentiel, industriel, etc.) mais également selon l'événement pluvieux considéré. Ainsi, les concentrations peuvent varier d'un facteur 10 entre deux événements pluvieux sur un même site (Bressy *et al.*, 2011). Dans l'ensemble, les concentrations dans les eaux de ruissellement sont plus élevées que celles mesurées dans les eaux pluviales (Tableau 23). Les valeurs les plus fortes sont issues d'une zone faiblement industrialisée et atteignent jusqu'à 4 900 ng/L (Rule *et al.*, 2006).

Ces données concernent uniquement le 4-NP et l'OP. Seuls Björklund *et al.* (2009) ont étendu leur étude aux NP1EO et NP2EO. Ces composés ont été détectés dans un seul échantillon issu d'une zone routière à des niveaux de l'ordre de 2 000 ng/L.

Comme pour les PBDE, l'analyse séparée des AP en phases dissoute et particulaire est recommandée pour les échantillons aqueux : ceci permet une meilleure quantification des molécules dans chacune des deux phases (Chapitre 3, paragraphe 2.1). Parfois, l'analyse est réalisée directement sur l'échantillon total ; d'autres études ne prennent en compte que la phase dissoute.

Tableau 23 : Concentrations en OP et en 4-NP (ng/L) dans les eaux de ruissellement

Bassin versant	Réseau ou ruissellements	Pays	Référence	Fraction (*)	OP[(1)]	4-NP[(1)]
Urbain	Séparatif (canal de Stamford)	Singapour	(Xu *et al.*, 2011)	d	(120)	(790)
Urbain résidentiel, autoroutier	Séparatif (n=13)	Suède	(Björklund *et al.*, 2009)	t	-	100-1 200
Urbain, résidentiel, industriel	Ruissellement	Royaume-Uni	(Rule *et al.*, 2006)	t	-	1 700-4 900
Pavillonnaire, urbain dense/très dense	Séparatif (n=14)	France	(Zgheib, 2009)	d+p	< 100- 9 170 (110)	300-930 (750)
Dominante industrielle	Séparatif (n=12)	France	(Becouze, 2010)	d+p	< 35-232 (68)	133-1313 (294)
Urbain résidentiel, route, toiture	Ruissellement (n=22)	France	(Bressy *et al.*, 2011)	d+p	13-210[(2)]	150-1 900[(2)]

* Phase : totale (t), dissoute (d), particulaire (p) ; Valeurs : [(1)] min-max (médiane) ou [(2)] d10-d90

Selon le bassin versant considéré (zone résidentielle, parcelle bâtie ou chaussée), Bressy *et al.* (2011) identifient plusieurs sources d'alkylphénols. Ainsi, le lessivage de matériaux de génie civil contribue à plus de 45 % des sources en zone résidentielle et à 72 % pour une parcelle bâtie. A l'inverse, pour un bassin versant routier, les ruissellements de chaussées représentent 87 % des sources. Les dépôts atmosphériques ont une contribution limitée, quel que soit le type de bassin versant urbain (entre 13 et 28 %). Le béton et les véhicules ont également été identifiés comme source majeure d'AP dans un bassin versant présentant un fort trafic automobile (Björklund, 2010).

2.6.3. PRESENCE DANS LES EAUX DE SURFACE

Les alkylphénols éthoxylés et leurs métabolites sont ubiquistes dans les eaux de surface. Certes, dans certaines régions géographiques, les effets des restrictions mises en place se font ressentir. C'est le cas en Suisse où les concentrations en 4-NP dans la rivière Glatt sont passées de 300-4 500 ng/L sur la période 1983-1986 à 68-326 ng/L en 2006 (Voutsa *et al.*, 2006). En France, dans le bassin de la Seine, les niveaux sont comparables, avec des concentrations en 4-NP entre 50 et 300 ng/L (Cailleaud *et al.*, 2007; Gasperi *et al.*, 2010b).

Le Tableau 24 donne des niveaux de contamination en AP dans les eaux de surface de plusieurs pays. Bien que moins souvent analysés, les NPEC sont les composés majoritaires (Cailleaud *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2009). Selon Loyo-Rosales *et al.* (2010), ils représentent de 84 à 95 % des AP dans les milieux impactés par l'urbanisation mais dans un site dit de référence (non impacté par des effluents de STEP ou du ruissellement urbain), ils sont minoritaires (de 0 à 48 %). Les CAPEC (métabolites dicarboxylés, Figure 18) font l'objet de peu d'attention mais ils sont davantage présents : avec des concentrations comprises entre 700 et 94 600 ng/L, ils représentent plus de 70 % des AP (Cheng *et al.*, 2006b). Le rapport NPEC/NPEO obtenu dans ces études (entre 2 et 8) témoigne de la prédominance de la voie de biodégradation aérobie dans les rivières (Cailleaud *et al.*, 2007; Cheng *et al.*, 2006b; Jonkers *et al.*, 2010). Les concentrations en OPEO ne figurent pas dans ce tableau mais les valeurs rapportées ne dépassent pas 300 ng/L (Loos *et al.*, 2007; Arditsoglou *et al.*, 2009; Gasperi *et al.*, 2010b; Loyo-Rosales *et al.*, 2010).

Tableau 24 : Concentrations des APEO et de leurs métabolites dans les eaux de surface (en ng/L)

Site	Référence	Phase*	OP*	4-NP*	NP1EO*	NP2EO*	NP1EC*
France (Bassin de l'Orge)	(Teil *et al.*, 2008)	t	11-280 (95)	47-4 377 (320)	-	-	-
France (Seine amont)	(Gasperi *et al.*, 2010b)	t	5,1-13 (7,8)	52-147 (92)	16-94 (39)	5,8-152 (53)	3,3-40 (17)
France (Seine aval)	(Gasperi *et al.*, 2010b)	t	4,3-29 (13)	77-157 (107)	27-147 (58)	26-128 (70)	30-274 (132)
France (estuaire de la Seine)	(Cailleaud *et al.*, 2007)	t	-	78-467 (215)	45-183 (86)	37-260 (89)	278-1 480 (661)
Grèce (Golfe Thermaïque)	(Arditsoglou *et al.*, 2009)	d	5,0-78	152-388	70-337	15-70	-
Portugal (Rivière Vouga)	(Jonkers *et al.*, 2010)	d	< 1,2-1,7 (0,6)	< 29	< 7-19 (10)	< 0,7-145 (14)	4,9-44 (14)
Portugal (Rivière Antua)	(Jonkers *et al.*, 2010)	d	< 1,2-2,3 (1,5)	56-233 (152)	21-156 (91)	9,7-180 (80)	463-6 150 (2 660)
Espagne (Rivière Ter)	(Cespedes *et al.*, 2006)	t	60-520	70-1 032	660-3 330	-	-
Belgique (Rivières Schelde, Molenbeek et Gaverbeek)	(Loos *et al.*, 2007)	d	< 5	320-2 500	< 100-370	60-1 200	410-1 900
Italie (rivières Seveso et Lambro)	(Loos *et al.*, 2007)	d	16-111	460-540	300-1 300	310-3 600	280-2 200
Taïwan (18 rivières)	(Cheng *et al.*, 2006b)	t	-	< 10-5 100	< 10-500	-	< 10-63 600
Etats-Unis (Black River)	(Loyo-Rosales *et al.*, 2010)	t	3-220	87-690	26-2 700	13-1 900	560-2 200

* Phase : totale (t) ou dissoute (d) ; Valeurs Min-Max (moyennes)

Dans les eaux de rivière, les AP sont majoritairement en phase dissoute. Les dérivés carboxylés sont très hydrophiles du fait de leur fonction –COOH. La phase dissoute représente 97 ± 2 % pour le NP1EC selon Cailleaud *et al.* (2007). Les APEO, l'OP et le 4-NP sont aussi majoritairement en phase dissoute mais les pourcentages varient de façon importante selon les études : de 26 à 95 % pour l'OP, de 73 à 96 % pour le 4-NP, de 30 à 90 % pour les NPEO et de 60 à 90 % pour les OPEO (Arditsoglou *et al.*, 2009; Cailleaud *et al.*, 2007; Isobe *et al.*, 2001; Teil *et al.*, 2008).

La contamination en AP des eaux de surface dépend fortement des pratiques locales (utilisation des AP, traitement des eaux usées, etc.), de l'urbanisation du bassin versant et des apports ponctuels identifiés. Ainsi, au Portugal, les rivières Vouga et Antua qui se jettent dans le lagon d'Aveiro présentent des concentrations qui diffèrent d'un facteur 5 à 10 pour les NPEO et d'un facteur de l'ordre de 200 pour les NPEC (Jonkers *et al.*, 2009) (Tableau 24). Les auteurs expliquent ces différences par la densité d'habitants quatre fois plus élevée sur le bassin versant d'Antua, ainsi qu'un débit dix fois plus faible sur cette rivière.

Les STEP sont également fréquemment mises en cause dans la contamination des rivières. Plusieurs études ont observé des concentrations en aval des STEP bien plus élevées que dans les eaux situées en amont (Li *et al.*, 2004; Yu *et al.,* 2009; Gasperi *et al.,* 2010b; Loyo-Rosales *et al.,* 2010). Loyo-Rosales *et al.* (2010) ont observé une augmentation des NPEC d'un facteur 3 après l'exutoire d'une STEP. De même, Gasperi *et al.* (2010b) ont noté une nette augmentation du NP1EC dans la Seine entre l'amont de l'agglomération parisienne (17 ng/L) et l'aval (123 ng/L). Les résultats de ces auteurs montrent que les concentrations en 4-NP, NPEO et NPEC diminuent dans les échantillons prélevés plus loin en aval de la STEP. A l'inverse, plusieurs équipes ont trouvé des concentrations en aval de STEP inférieures à celles observées dans les effluents (Loos *et al.*, 2007) ou supérieures à celles observées en amont (Ying *et al.*, 2009). Les STEP ne constituent donc pas la seule source

de contamination des eaux de surface en AP : des pollutions diffuses telles que le ruissellement peuvent également y contribuer (Cespedes *et al.*, 2006; Ying *et al.*, 2009; Jonkers *et al.*, 2010).

Les niveaux de concentrations en AP peuvent varier au cours de l'année, soulignant une influence des saisons et des températures. Ainsi, des concentrations en 4-NP de 2 à 20 fois plus élevées ont été observées au printemps et en été, comparées à celles obtenues en automne et en hiver (Isobe *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2004; Teil *et al.*, 2008). Selon les auteurs, ceci peut être dû à une meilleure biodégradation des APEO à longues chaînes lorsque les températures sont les plus élevées et lorsque l'activité microbiologique est maximale. A l'inverse, la concentration des APEO est maximale en hiver, lorsque le taux de biodégradation est le plus faible (Cailleaud *et al.*, 2007; Loyo-Rosales *et al.*, 2010).

Dans certaines zones géographiques, les niveaux d'alkylphénols retrouvés dans les eaux de surface dépassent régulièrement les concentrations sans effet prévisible pour les organismes aquatiques (PNEC), fixées à 330 et 120 ng/L pour le 4-NP et l'OP respectivement (Loos *et al.*, 2007). Ces concentrations ont été régulièrement dépassées au cours de l'étude de Loos *et al.* (2007) et dans 90 % des échantillons analysés dans l'étude de Cheng *et al.* (2006b). Selon Gasperi *et al.* (2010b), les concentrations médianes en OP dans le bassin de la Seine sont bien inférieures à la NQE de l'OP, fixée à 100 ng/L en moyenne annuelle. Pour le 4-NP, les concentrations médianes sont inférieures mais proches de la NQE de ce composé (300 ng/L) (Gasperi *et al.*, 2010b). Ponctuellement, en périodes de hautes eaux, des concentrations supérieures à 1 000 ng/L sont observées pour le 4-NP (Teil *et al.*, 2008). Ces concentrations restent néanmoins inférieures aux NQE-CMA (concentration maximale admissible qui est de 2 000 ng/L pour le 4-NP)

2.6.4. PRESENCE DANS LES SEDIMENTS

Des études de carottes sédimentaires témoignent de la contamination des sédiments en AP dès la fin des années 1950 (Ayrault *et al.*, 2009; Isobe *et al.*, 2001). Un pic de contamination a été observé au milieu des années 1970 par Isobe *et al.* (2001) et en 1988 par Ayrault *et al.* (2009). Depuis, les teneurs en AP dans les sédiments diminuent, ce que les auteurs mettent en relation avec les restrictions réglementaires sur les utilisations des produits contenant des AP. Les valeurs actuelles (prélèvements effectués entre la fin des années 1990 et 2008) sont relativement variables et sont comprises entre 0,03 et 30,0 mg/kg pour les composés nonylphénoliques (Tableau 25). Pour les composés octylphénoliques, les teneurs sont beaucoup plus faibles : elles sont comprises entre 0,003 et 1,7 mg/kg (Ferguson *et al.*, 2001; Isobe *et al.*, 2001; Teil *et al.*, 2009).

Tableau 25 : Teneurs en composés nonylphénoliques dans les sédiments (en mg/kg)

Lieu	Référence	Composés	Teneurs*
Baie de Masan, Corée du Sud	(Moon *et al.*, 2008)	4-NP	0,04-1,21 (0,41)
Bassin de l'Orge, France	(Teil *et al.*, 2009)	4-NP	1,3-18,5 (11,7)
Port de Baltimore, Etats-Unis	(Loyo-Rosales *et al.*, 2007b)	∑NP0-14EO	1,8-11
Rivière Sumidagawa, Japon	(Isobe *et al.*, 2001)	4-NP	0,52-13,0
Rivière Tamagawa, Japon	(Isobe *et al.*, 2001)	4-NP	0,03-1,14
Baie de Jamaïque, Etats-Unis	(Ferguson *et al.*, 2001)	∑NP0-3EO	0,05-30,0
Baie de Cadiz, Espagne	(Lara-Martín *et al.*, 2006)	∑NP1-17EO	1,940-2,696

* Valeurs Min-Max (moyenne)

Les composés majoritaires sont, selon les études, le 4-NP (Loyo-Rosales *et al.*, 2007b) ou le NP1EO (Ferguson *et al.*, 2001). Les valeurs les plus élevées proviennent d'échantillons prélevés dans des zones impactées par des effluents de STEP ou des rejets d'eaux usées non traitées (Ferguson *et al.*, 2001; Isobe *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2004; Lara-Martín *et al.*, 2006; Loyo-Rosales *et*

al., 2007b; Moon *et al.,* 2008). Ainsi, plusieurs études ont montré que les teneurs en AP dans les sédiments diminuent avec l'éloignement de l'exutoire des STEP (Moon *et al.,* 2008; Loyo-Rosales *et al.,* 2010). Ferguson *et al.* (2001) ont trouvé la valeur en 4-NP la plus élevée jamais rapportée dans la littérature (30 mg/kg) au niveau d'un prélèvement situé très près d'un rejet de STEP. Ils ont d'ailleurs établi une corrélation entre les teneurs en 4-NP et la teneur en argent dans ces sédiments. En effet, selon les auteurs, à cette époque l'argent était un traceur caractéristique des eaux usées, du fait de son utilisation dans le développement des photos. Des teneurs de 30 mg/kg dans les sédiments peuvent présenter un risque pour l'environnement : Isobe *et al.* (2001) précisent que 26 mg/kg est la LOAEL du 4-NP pour la crevette.

2.6.5. BIOACCUMULATION DES AP CHEZ LES HUMAINS

Selon Chen *et al.* (2010), les travaux portant sur la recherche d'alkylphénols dans les tissus humains sont peu nombreux et la plupart datent du début des années 2000. Dans une étude menée en Italie sur des échantillons de lait maternel, des concentrations comprises entre 13 et 56 ng/L ont été rapportées pour le 4-NP ; celles de l'OP, l'OP1EO et l'OP2EO ne dépassent pas 0,3 ng/L (Ademollo *et al.*, 2008). Chen *et al.* (2010) ont mené une étude similaire à Taïwan et ont trouvé des valeurs plus élevées en OP (1,29 µg/kg en moyenne) mais plus faibles en 4-NP (4,47 µg/kg en moyenne).

Selon ces études, il semblerait que le régime alimentaire des mères ait un impact sur la contamination de leur lait. En particulier, une forte consommation de poisson d'une part et d'huile de cuisson d'autre part semble être corrélée à des concentrations élevées en 4-NP et en OP respectivement (Ademollo *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2010). L'alimentation est d'ailleurs une des voies d'exposition de l'homme aux alkylphénols : ces composés ont été détectés entre autres dans du lait, de la viande et des légumes (Soares *et al.*, 2008). Les aliments peuvent être contaminés lors de la transformation des produits (utilisation de détergents par l'industrie agro-alimentaire), du fait de l'utilisation de pesticides ou encore par relargage des matériaux d'emballage (Soares *et al.*, 2008).

Selon les deux études menées à Taïwan et en Italie, les estimations maximales du 4-NP ingéré sont respectivement de 0,625 et 3,9 µg/kg du poids du bébé/jour. Elles restent inférieures à la dose journalière tolérable de 5 µg/kg/jour proposée par l'Institut Danois de la Sécurité et de la Toxicologie (Ademollo *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2010).

2.6.6. CONCLUSIONS SUR LES OCCURRENCES DES AP DANS L'ENVIRONNEMENT

Les AP étant amphiphiles, ils sont retrouvés dans tous les compartiments environnementaux. Si leur présence dans l'air et le lait maternel ne semblent pas présenter de risques pour la santé humaine, les niveaux de concentrations observés dans les rivières sont en revanche inquiétants pour les organismes aquatiques.

CHAPITRE 2 : DEVENIR DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS EN ASSAINISSEMENT

1. QUALITE DES EAUX USEES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE

Les eaux usées de temps sec peuvent être d'origine domestique, industrielle ou peuvent être issues d'infrastructures urbaines (hôpitaux, écoles, hôtellerie et restauration, administrations, etc.). Lorsqu'il pleut en milieu urbain, les eaux de pluie peuvent atteindre directement le milieu récepteur, sans aucun contact avec les surfaces urbaines. Le cas échéant, les eaux de pluie entrent en contact avec différentes surfaces urbaines (toitures, voiries, façades, etc.) ; elles constituent alors les eaux de ruissellement. Ces eaux de ruissellement peuvent être collectées avec les eaux usées (réseau unitaire) ou séparément (réseau séparatif). Dans le cas d'un réseau unitaire, le mélange des eaux usées et des eaux pluviales (appelé par la suite effluent de temps de pluie) est traité en STEP, sauf si la limite de capacité de l'ouvrage est atteinte (les eaux sont alors rejetées dans le milieu via les déversoirs d'orage). Dans le cas d'un réseau séparatif, les eaux pluviales peuvent être acheminées dans des ouvrages de traitement spécifiques ou rejetées sans être traitées dans le milieu récepteur. Les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) sont constitués, pendant un événement pluvieux, par l'ensemble des eaux rejetées par les installations d'épuration (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales traitées), par les déversoirs d'orage (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales non traitées), ainsi que par les exutoires pluviaux (eaux pluviales généralement non traitées) (Chocat *et al.*, 2007). Ce premier paragraphe met en exergue les différences de qualité entre ces différentes matrices, en termes de paramètres globaux, de PBDE et d'AP.

1.1.PARAMETRES GLOBAUX DANS LES EAUX BRUTES ET LES RUTP

Les paramètres globaux analysés de façon classique sont les suivants :

- les matières en suspension (MES) : elles transportent une part importante des polluants, notamment les composés hydrophobes ayant une forte affinité avec la matière organique.
- les matières oxydables : la demande biologique en oxygène à 5 jours (DBO_5) représente la matière organique biodégradable, tandis que la demande chimique en oxygène (DCO) reflète toute la matière oxydable, biodégradable ou non. Le rapport DCO/DBO_5 est typiquement compris entre 2 et 2,5 pour des eaux usées ; plus ce rapport est faible, plus la biodégradabilité de l'effluent est forte (Chocat *et al.*, 2007).
- l'azote : caractéristique des urines, il est présent dans les eaux usées urbaines majoritairement sous forme organique et ammoniacale (NH_4^+). La somme des deux est l'azote Kjeldahl, noté NTK.
- Le phosphore : provenant entre autres des déjections humaines et des lessives, il est présent sous forme organique ou minérale (principalement PO_4^{3-}). La somme des deux est le phosphore total, noté Ptot.

D'autres paramètres font couramment l'objet d'études dans les eaux usées et les eaux pluviales : il s'agit de certains polluants organiques, des métaux lourds et des microorganismes pathogènes. La première catégorie sera traitée dans le paragraphe suivant tandis que les deux dernières catégories ne seront pas abordées dans le cadre de ce travail.

Les données sur les paramètres globaux dans les eaux usées de temps sec en réseau unitaire sont nombreuses. Le programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains) s'intéresse depuis 1994 aux eaux usées et aux rejets urbains de temps de pluie. Dans ce but, différents travaux pour caractériser les eaux usées ont été initiés (Kafi-Benyahia, 2006; Zgheib, 2009).

Les données par temps de pluie concernent soit des eaux d'entrée de STEP diluées (réseau unitaire), soit des eaux pluviales à l'exutoire de réseaux séparatifs. Des exemples d'études menées en France sur des eaux usées de temps sec et de temps de pluie sont donnés pour ces deux types de réseaux Tableau 26.

Tableau 26 : Concentrations des paramètres globaux dans les eaux usées de temps sec et de temps de pluie

Référence	(Zgheib, 2009)[a]		(Kafi *et al.*, 2008)[b]		(Rouleau *et al.*, 1997)[a]	
Région	Ile-de-France		Paris		Roeschoog (Bas-Rhin)	
Effluents	Temps sec unitaire	Temps de pluie séparatif	Temps sec unitaire	Temps de pluie unitaire	Temps sec unitaire	Temps de pluie unitaire
MES (mg/L)	68-220 127	11-430 153	157-243 198	174-403 279	311-753 481	73-6 585 549
DCO (mgC/L)	250-400 315	14-320 131	315-528 388	286-633 432	472-1 129 716	15-4 133 657
DBO_5 (mgC/L)	-	-	133-211 181	116-244 158	-	-
NH_4^+ (mgN/L)	-	-	-	-	50,6-77,0 63,5	1,6-72,5 15
NTK (mgN/L)	37-48 42	0-16 4,05	30-43 36	15-35 25	54,1-138,8 74,6	2,5-178,2 32
Ptot (mgP/L)	4,5-6 4,85	0,3-3,5 1,2	-	-	-	-

[a] valeurs min-max et moyenne ; [b] valeurs d10-d90 et médiane

La contamination des eaux pluviales est très variable d'un site à un autre ; elle dépend notamment du type d'urbanisation, de l'entretien des voiries, de la topologie du bassin versant, etc. Mais cette forte variabilité est également observée sur un même site, ce qui est particulièrement visible dans l'étude de 10 événements pluvieux de Rouleau *et al.* (1997). Dans son étude, Zgheib (2009) a trouvé une variabilité inter-site supérieure à la variabilité intra-site. Les caractéristiques de la pluie, la période sèche antérieure et l'état du réseau sont autant de facteurs qui entrent en jeu.

Au cours des événements pluvieux, une forte dilution de l'azote ammoniacal dans les eaux usées est observée. L'azote Kjeldahl dans les RUTP étant issu à 70 % des eaux usées (Gasperi *et al.*, 2010a), l'apport d'eau de ruissellement pauvre en azote conduit à cette forte dilution. A l'inverse, les concentrations en MES tendent à augmenter par temps de pluie. Comme l'ont démontré Gromaire-Mertz (1998) et Gasperi *et al*. (2010a), ceci est dû à la remise en suspension des dépôts formés dans le réseau par temps sec (de nature plus organique). L'apport des MES par le réseau compterait ainsi pour 47 à 69 % dans les RUTP (Gasperi *et al.*, 2010a). Pour la DCO et la DBO_5, la dilution par temps de pluie n'est pas toujours observée, surtout en réseau unitaire où la remise en suspension des dépôts pourrait représenter 34 à 61 % des apports (Gasperi *et al.*, 2010a). Les concentrations en matières oxydables et en carbone organique total (COT) sont assez proches entre les rejets de temps

sec et de temps de pluie (Kafi *et al.*, 2008). En revanche, la biodégradabilité des RUTP serait plus faible. Le rapport DCO/DBO_5, de l'ordre de 2 dans les eaux usées domestiques, peut atteindre 6 dans les rejets pluviaux unitaires et 7,5 dans les rejets pluviaux séparatifs (Bertrand-Krajewski, 1999).

Au regard de la pollution carbonée, la pollution des eaux usées est de nature particulaire : en moyenne, la fraction particulaire représente plus de 70 % pour la DCO, la DBO_5 et le COT. Par temps de pluie, cette proportion augmente pour tous ces paramètres, la phase particulaire comptant alors pour plus de 80 % (Kafi *et al.*, 2008). En revanche, l'azote est davantage présent en phase dissoute, à plus de 80 % par temps sec et à 60 % par temps de pluie.

La conductivité, fréquemment analysée avec les paramètres globaux, est considérée comme un traceur des eaux pluviales. Les valeurs moyennes sont comprises entre 1 003 et 1 265 µS/cm dans les eaux usées de temps sec du réseau unitaire parisien tandis que la conductivité des eaux de ruissellement a été estimée entre 56 et 141 µS/cm (Kafi-Benyahia, 2006). Bertrand-Krajewski *et al.* (1995) utilisent d'ailleurs le suivi de la conductivité pour déclencher automatiquement leurs préleveurs par temps de pluie : la valeur seuil est fixée à 500 µS/cm.

1.2.PBDE DANS LES EAUX BRUTES ET LES RUTP

Les PBDE en STEP ont fait l'objet de nombreuses études mais la plupart s'intéressent aux boues, lesquelles concentrent ces molécules (Clarke *et al.*, 2008). Concernant la filière eau, les études sont plus rares. De plus, les approches de type screening ou analyse multi-résidus ne permettent généralement pas de quantifier correctement les PBDE du fait de limites de quantification trop élevées (Gasperi *et al.*, 2008; Sánchez-Avila *et al.*, 2009; Zgheib, 2009). A ce jour, 11 études sur les PBDE dans la filière eau des STEP publiées entre 2004 et 2010 ont été recensées, dont une seule en France (projet AMPERES). Parmi ces études, une variation importante des concentrations en entrée des STEP est observée, selon les régions géographiques considérées (Tableau 27). Les PBDE légers BDE-47 et BDE-99 ont été retrouvés à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ng/L dans des STEP en Norvège, en Chine et en Australie (Clarke *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2009; Vogelsang *et al.*, 2006). Plusieurs centaines de ng/L ont été observées en France et au Canada (Martin-Ruel *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2006) et plusieurs milliers de ng/L ont été rapportés aux Etats-Unis (Anderson *et al.*, 2006).

Tableau 27 : Concentrations des PBDE (ng/L) en entrée de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type)

Pays[Réf.]	Fraction (*)	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
France [1]	t	2 600	920 ± 1 400	390 ± 510		< 3		< 50	300 ± 170
Australie [2]	t	< 1	13-20	13-19	2,7-3,9	0,96-1,3	1,3-1,8	0,39-1,3	< 60-47
Chine [3]	d+p		0,50-11,1 (3,5)	0,35-10,5 (3,4)					12-2 413 (550)
Suède [4]	p								150-260
Canada [5]	d+p	1,3 ± 1,0	102 ± 83	121± 93	19 ± 16	7,6 ± 6,1	11 ± 9	1,7 ± 1,2	
Norvège [6]	t		6,3-9,3 8,3 ± 1,3						
Etats-Unis [7]	t		1 640 ± 130	1 600 ± 10	440 ± 30	115 ± 20	105 ± 20		

(*) d : dissous ; p : particulaire ; t : total

(1) : (Martin-Ruel *et al.*, 2010) ; (2) : (Clarke *et al.*, 2010) ; (3) : (Peng *et al.*, 2009) ; (4) : (Ricklund *et al.*, 2009) ; (5) : (Song *et al.*, 2006) ; (6) : (Vogelsang *et al.*, 2006) ; (7) : (Anderson *et al.*, 2006)

Une forte variabilité inter et intra-STEP a été observée dans plusieurs études. Dans le projet AMPERES, la variabilité inter-STEP (n = 6) varie entre 60 et 150 % dans le cas des PBDE (Martin-Ruel *et al.*, 2010). Clarke *et al.* (2010) ont rapporté un coefficient de variations de l'ordre de 20 % sur les concentrations en PBDE en entrée d'une même STEP (n = 3).

La nature des effluents collectés impacte également fortement les concentrations mesurées. Ainsi, $\sum_{17}$PBDE est de l'ordre de plusieurs dizaines de ng/L dans des effluents de type industriels et atteint plus de 2 400 ng/L dans une STEP traitant plus de 90 % d'effluents d'origine domestique (Peng *et al.*, 2009). Selon les auteurs, la principale source des PBDE dans les eaux usées serait donc d'origine domestique. Cette hypothèse est également avancée par Rule *et al.* (2006), qui ont trouvé des concentrations en PBDE dans le réseau en amont des STEP plus élevées dans les quartiers résidentiels (à hauteur de 300-800 ng/L) que dans les rejets d'activités commerciales ou industrielles (< 50 ng/L). L'origine domestique des PBDE peut s'expliquer par les émissions des meubles, rembourrages et textiles. Ils se retrouveraient alors dans l'air intérieur des habitats et pourraient se concentrer dans la poussière. Ils passeraient dans le réseau lors du ménage de ces surfaces ou lors du lavage du linge, sur lequel peuvent se fixer les poussières. Un apport via les déjections fécales est également mentionné (Rule *et al.*, 2006).

Malgré les disparités inter et intra-STEP soulignées précédemment, la distribution des congénères semble stable. Les BDE-47 et BDE-99, principaux composants du penta-mix qui fut très répandu aux Etats-Unis, font partie des congénères majoritaires dans les eaux usées brutes (Tableau 27). Ces deux molécules représentent 83 % des $\sum_{8}$ analysés (hors BDE-209) en entrée de STEP au Canada (Song *et al.*, 2006). Lorsqu'il est analysé (ce qui est le cas pour les études les plus récentes), le BDE-209 est souvent le composé majoritaire. Dans deux STEP de Chine, les BDE-47, BDE-99 et BDE-209 représentent entre 87,6 et 99,5 % des $\sum_{17}$ analysés ; à lui tout seul, le BDE-209 compte pour 80,5-89,1 % (Peng *et al.*, 2009). Cette écrasante prédominance du BDE-209 est spécifique de la région asiatique, où les mélanges penta et octa-mix ont été peu utilisés, à la différence du déca-mix. En Australie, les BDE-47, BDE-99 et BDE-209 ont été retrouvés majoritairement en entrée de STEP et leur contribution représente plus de 80 % des $\sum_{37}$ analysés. Le BDE-209 seul compte pour environ 50 % (Clarke *et al.*, 2010). Cette distribution reflète l'utilisation typique des penta, octa et déca-mix dans les pays occidentaux.

Les PBDE étant très hydrophobes (Chapitre 1, Tableau 3), ils sont majoritairement présents dans la phase particulaire. L'analyse séparée des phases dissoute et particulaire est peu fréquente pour les PBDE. Cependant, les congénères BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 et BDE-154 ont été détectés en phase dissoute (Peng *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2006). Olofsson *et al.* (2010) ont détectés uniquement les BDE-47 et BDE-99 en phase dissoute, avec une proportion de la phase particulaire comprise entre 40 et 50 % pour ces composés. Seuls Song *et al.* (2006) donnent des niveaux de concentrations en phase dissoute dans les eaux brutes : les BDE-47 et BDE-99 atteignent une moyenne de 20 ng/L mais avec un écart-type de l'ordre de 15 ng/L. Des coefficients de partage eau-particule Log Kd compris entre 4 et 5 sont annoncés pour ces deux congénères (Peng *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2006).

Si quelques travaux ont été publiés sur les PBDE dans les eaux pluviales collectées en réseau séparatif et les eaux de ruissellement (Chapitre 1, paragraphe 1.6), à notre connaissance, aucune équipe n'a quantifié les PBDE dans les effluents de temps de pluie (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales en entrée de STEP).

1.3.ALKYLPHENOLS DANS LES EAUX BRUTES ET LES RUTP

De nombreux travaux de recherche sur les niveaux de contamination des AP dans les eaux usées sont disponibles. Il est parfois difficile de comparer les études entre elles du fait de l'utilisation d'unités différentes, telles que les µmol/L pour l'échantillon total (Lian *et al.*, 2009) ou les mg/kg pour la phase particulaire (Gatidou *et al.*, 2007; Pothitou *et al.*, 2008; Vega-Morales *et al.*, 2010). De plus, certaines études se limitent à l'analyse de la phase dissoute (Clara *et al.*, 2005; Jonkers *et al.*, 2009). Par conséquent, les concentrations des études retenues dans le Tableau 28 sont toutes exprimées en ng/L et toutes concernent des analyses sur l'échantillon total ou sur les phases dissoute et particulaire.

Tableau 28 : Concentrations des AP (ng/L) en entrée de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type)

Pays (Référence)	Nombre de STEP	Fraction (*)	OP	NP	NP1EO	NP2EO
Italie (Bertanza *et al.*, 2011)	2	d+p	-	4 150-4 700	3 900-7 890	2 180-5 010
France (Martin-Ruel *et al.*, 2010)	6	d+p	5 600 ± 9 200	15 700 ± 13 300	9 000 ± 17 000	2 900 ± 2 400
6 pays (Janex-Habibi *et al.*, 2009)	13	d+p	< 200-8 700 (1 000)	1 000-101 600 (11 600)	600-61 900 (14 300)	300-12 900 (4 400)
Autriche (Clara *et al.*, 2007)	9	d+p	16-857 (363)	1 050-8 600 (4 541)	2 610-35 000 (13 468)	1 170-5 800 (2 831)
Chine (Yu *et al.*, 2009)	1	d+p	-	930-11 580	1 990-7 200	1 640-9 400
Espagne (Sánchez-Avila *et al.*, 2009)	1	t	66 600 ± 64 000	102 000 ± 150 000	128 000 ± 58 000	345 000 ± 75 000
Grèce (Stasinakis *et al.*, 2008)	6	d+p	-	< 30-1 040 (230)	350-20 800 (5 760)	710-13 400 (3 990)
Japon (Komori *et al.*, 2006)	20	t	-	300-66 000	400-17 000	300-11 000
Espagne (Cespedes *et al.*, 2006)	5	d+p	1 260-3 980	5 590-17 500	470-10 300	

(*) d : dissous ; p : particulaire ; t : total

La plupart des valeurs concernent les composés nonylphénoliques. La fourchette de concentrations est très large puisqu'elle varie de quelques centaines de ng/L à plusieurs centaines de µg/L. Dans l'étude de Martin-Ruel *et al.* (2010), la variabilité observée entre 6 STEP est comprise entre 85 et 189 %. Sánchez-Avila *et al.* (2009) ont obtenu une variabilité intra-site (n = 6) comprise entre 22 % (pour NP2EO) et 147 % (pour 4-NP). Les valeurs les plus élevées sont celles de l'étude de Sánchez-Avila *et al.* (2009) : la STEP en question reçoit des rejets domestiques et industriels, y compris d'industries textiles et de tanneries. L'analyse des alkylphénols dans les émissaires en amont de la STEP a montré que les rejets industriels étaient les plus contaminés (entre 220 000 et 1 025 000 ng/L pour $\sum_5$AP), suivis des rejets mixtes (32 800-748 000 ng/L) et des rejets domestiques (23 900-207 000 ng/L). De même, Lardy-Fontan (2008) a mesuré les concentrations les plus élevées dans les STEP traitant les rejets industriels d'une raffinerie, d'industries agro-alimentaires et chimiques dont le procédé met en jeu l'usage d'alkylphénols éthoxylés. A l'inverse, d'autres études ont rapporté des concentrations supérieures dans les effluents domestiques, comparées aux rejets mixtes ou rejets industriels (Lian *et al.*, 2009; Loyo-Rosales *et al.*, 2007a). Malgré la limitation des NPEO à 0,1 % en masse dans des préparations utilisées dans de multiples applications (directive 2003/53/CE), ces composés restent présents dans les eaux usées. Les textiles importés ont été identifiés comme source d'émission (Donner *et al.*, 2010; AFP, 2011). Les matériaux ou produits conçus avant la date d'interdiction peuvent également être suspectés.

L'octylphénol est trouvé à des concentrations de 2 à 10 fois plus faibles que le 4-NP. Cependant, dans le cas d'industries ciblées présentes dans le bassin versant (industrie textile, peintures, encres, plastiques ou revêtements métalliques), la concentration en OP peut dépasser celle du 4-NP (Sánchez-Avila *et al.*, 2009). Les valeurs d'octylphénols éthoxylés sont beaucoup plus rares. Le Tableau 29 mentionne des niveaux de concentrations pour ces composés.

Tableau 29 : Concentrations des AP et APEO en entrée de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type)

Réf.	Fraction	OP	OP1EO	OP2EO	4-NP	NP1EO	NP2EO
(a)	Dissous (ng/L)	94 ± 157	33,9 ± 21,0	402 ± 1 093	1 574 ± 10 63	2 224 ± 1 772	1 479 ± 1 093
	Particulaire (mg/kg)	1,20 ± 0,31	2,51 ± 1,53	0,70 ± 0,54	160 ± 108	152 ± 94	92 ± 65
	Total (ng/L)	340	548	546	34 374	33 384	20 339
(b)	Total (ng/L)	690-2 890	400-2 010	560-1 550	6 320-99 600	8 030-73 000	11 700-48 200

(a) : (Pothitou *et al.*, 2008) ; (b) : (Loyo-Rosales *et al.*, 2007a)

Les résultats de ces deux études confirment que les composés octylphénoliques sont très minoritaires. Les valeurs annoncées sont très variables : dans l'étude de Pothitou *et al.* (2008), les coefficients de variations dépassent 100 % pour 4 des composés en phase dissoute (1 STEP, n = 5) et sont compris entre 26 et 102 % en phase particulaire.

Plusieurs auteurs ont calculé la répartition des différents congénères dans les eaux brutes à partir de leur concentration molaire. Les congénères prédominants sont les alkylphénols éthoxylés à longues chaînes, suivis des alkylphénols mono et di-éthoxylés. Dans les eaux brutes, les alkylphénols et leurs dérivés carboxylés sont minoritaires (Ahel *et al.*, 1994; Clara *et al.*, 2005; Terzic *et al.*, 2005). La répartition moyenne (Figure 23) est calculée à partir des résultats de Terzic *et al.* (2005).

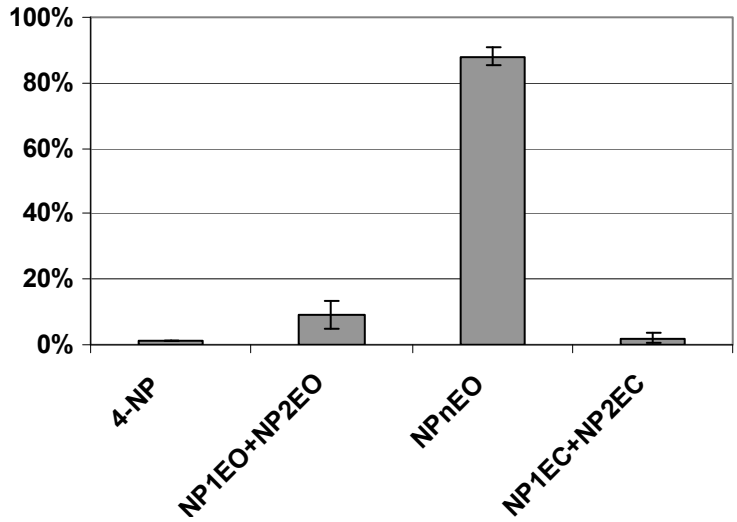


Figure 23 : Répartition des AP en entrée de STEP

Dans le mélange commercial Marlophen 810, le 4-NP et les NPEC ne sont pas présents (Ahel *et al.*, 1994) et la distribution des alkylphénols éthoxylés est centrée sur n = 9. Dans les eaux usées brutes, cette distribution est centrée sur n = 8 (Ahel *et al.*, 1994) ou n = 9 (Janex-Habibi *et al.*, 2009; Loyo-Rosales *et al.*, 2007a; Ying *et al.*, 2008) et les 4-NP et NPEC sont détectés. Les auteurs attribuent ce changement de distribution aux réactions de biotransformation qui ont lieu dans le réseau et suggèrent ainsi que la biotransformation peut se réaliser même à des concentrations faibles en oxygène.

Une étude menée en Chine obtient une distribution différente de celle présentée ci-dessus, les NPnEO (n ≥ 3) ne représentant qu'entre 5 et 34 %. A l'inverse, le 4-NP et les NP1-2EO représentent chacun entre 20 et 40 % et les NPnEC comptent pour plus de 10 % (Lian *et al.*, 2009). Les auteurs avancent l'hypothèse qu'en Chine les eaux usées parcourent de longues distances dans le réseau avant d'atteindre la STEP. Une grande partie des alkylphénols éthoxylés à longues chaînes peut donc se biodégrader en métabolites à courtes chaînes ou en dérivés carboxylés avant d'atteindre la STEP. Cette répartition peut également évoluer en fonction des saisons. Ainsi, les 4-NP et NP1-3EO représentent 42 % des composés en été contre seulement 23 % en hiver (Loyo-Rosales *et al.*, 2007a). Les auteurs attribuent cette différence à un taux de biodégradation des alkylphénols éthoxylés à longues chaînes plus grand dans les canalisations en été qu'en hiver, du fait des températures plus élevées.

La répartition des alkylphénols entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux usées brutes est bien renseignée dans la littérature mais les résultats sont assez variables. Il ressort clairement que les alkylphénols et les alkylphénols éthoxylés sont des molécules amphiphiles, présentes dans les deux phases. La fraction particulaire compte systématiquement pour au moins 30 %, d'où l'intérêt d'analyser les deux phases. Certaines études rapportent des valeurs moyennes assez faibles pour 4-NP, NP1EO et NP2EO, entre 38 et 64 % (Bertanza *et al.*, 2011), entre 40 et 50 % mais avec des écarts-types de l'ordre de 20 % (Stasinakis *et al.*, 2008), voire même des valeurs comprises entre 20 et 50 % (Lardy-Fontan, 2008). D'autres annoncent des pourcentages bien plus élevés, compris entre 70 et plus de 80 % pour 4-NP, NP1EO et NP2EO (Koh, 2008; Lian *et al.*, 2009; Pothitou *et al.*, 2008; Vega-Morales *et al.*, 2010). L'octylphénol étant davantage soluble que le nonylphénol (Chapitre 1, Tableau 16), son affinité pour la phase particulaire est plus faible, comprise entre 50 et 75 % (Koh, 2008; Pothitou *et al.*, 2008; Vega-Morales *et al.*, 2010). Pour les alkylphénols à longues chaînes éthoxylées, ce pourcentage tombe à 30 % pour les NPnEO (3 < n < 12) et à 14 % pour les OPnEO (Koh, 2008), étant donné leur caractère fortement hydrophile.

Quelques valeurs de coefficient de partition solide-eau sont disponibles pour les AP dans les eaux usées brutes. Ainsi, le Log Kd varie entre 2,7 et 3,8 pour le 4-NP, entre 2,9 et 3,4 pour le NP1EO, entre 2,0 et 3,3 pour le NP2EO et entre 2,7 et 3,2 pour l'OP (Clara *et al.*, 2007). L'ensemble de ces valeurs confirme la forte affinité de ces composés pour la phase particulaire.

En ce qui concerne les études sur les alkylphénols dans les effluents unitaires de temps de pluie, seules deux études sur le 4-NP et l'OP ont été recensées en France (Tableau 30).

Tableau 30 : Concentrations en OP et en 4-NP (ng/L) dans les effluents de temps de pluie en France

Bassin versant	Réseau	Ville	Nombre de campagnes	Référence	Fraction (*)	Concentration Min-max (médiane)	
						OP	4-NP
Résidentiel moyennement dense	Majoritairement unitaire	Ecully	13	(Becouze, 2010)	d+p	< 35-186 (18)	69-743 (150)
Résidentiel très dense	Unitaire	Paris	13	(Gasperi *et al.*, 2011)	d+p	90-620 (200)	< 30-40** (< 30)

* d : dissous ; p : particulaire ; ** Un seul isomère analysé

Dans l'ensemble, les concentrations dans les effluents de temps de pluie sont plus faibles que celles mesurées dans les eaux usées de temps sec.

2. LES OUVRAGES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES EN RESEAU UNITAIRE

Les eaux usées sont acheminées en station d'épuration où elles subissent un certain nombre de traitements avant d'être rejetées dans le milieu récepteur. Les principales étapes de traitement incluent généralement :

- un prétraitement, qui comprend un dégrillage pour retenir les déchets volumineux, un dessablage pour éliminer sable et matières minérales lourdes et un déshuilage-dégraissage qui permet d'éliminer les particules légères par flottation
- un traitement primaire, physique ou physico-chimique
- un traitement secondaire par voie biologique, généralement associé à un clarificateur
- éventuellement un traitement tertiaire pour une meilleure élimination de l'azote et/ou du phosphore, pour une désinfection (ozonation, chloration, rayonnement UV, etc.) ou un traitement plus poussé (par filtration sur charbon actif par exemple).

Les ouvrages de STEP ont généralement été conçus pour traiter les polluants « classiques », tels que les matières en suspension et les pollutions carbonées, azotées et phosphorées. Par la suite, seuls les ouvrages de traitements primaire et secondaire étudiés au cours de cette thèse sont décrits.

2.1. TRAITEMENT PRIMAIRE

2.1.1. DECANTATION SIMPLE

La décantation vise l'élimination d'une grande partie des matières en suspension, à la fois d'origine minérale et organique (ces dernières étant moins lourdes, elles ne sont pas éliminées par le dessableur). Les particules qui décantent sont celles qui ont une vitesse de sédimentation supérieure à la vitesse ascensionnelle (ou vitesse de hazen). Cette dernière est déterminée par le rapport du débit entrant sur la surface du décanteur. En décantation classique, l'abattement des MES est de 50 à 65 % ; il est compris entre 20 et 35 % pour la DBO_5 (Gaïd, 2008). »

Il existe plusieurs types de décanteurs classiques qui se distinguent notamment par leur forme (rectangulaire, cylindro-conique ou circulaire), le sens d'écoulement des eaux et le mode d'évacuation des boues (Gaïd, 2008). Les boues primaires, généralement évacuées par raclage, sont envoyées dans des épaississeurs.

2.1.2. DECANTATION LAMELLAIRE

La décantation lamellaire consiste à multiplier dans un même décanteur les surfaces de séparation, en superposant des plaques. En effet, le rendement d'un décanteur primaire ne dépend pas tant de sa profondeur mais plutôt de sa surface projetée. Ainsi, la surface effective d'un décanteur de surface S et de hauteur H peut être, en théorie, multipliée par N en superposant N plaques inclinées

(Figure 24). En pratique, les plaques superposées doivent être suffisamment inclinées pour que les particules décantées glissent vers le bas sous l'effet de la pesanteur (Canler *et al.*, 1994). Généralement, l'inclinaison des plaques est de 45 à 60° et leur espacement est de 10 à 20 cm (Boeglin, 2002).

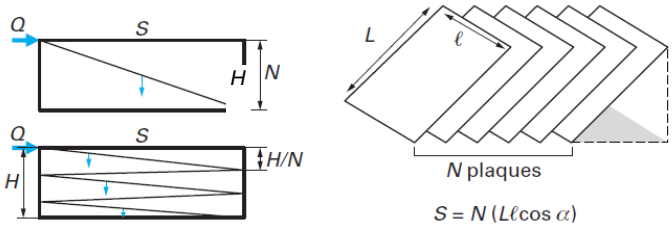


Figure 24 : Principe de la décantation lamellaire (Boeglin, 2002)

Le principal avantage de la décantation lamellaire est donc sa compacité, intéressant notamment dans les zones urbaines à forte pression foncière.

2.1.3. DECANTATION PHYSICO-CHIMIQUE

La décantation physico-chimique est un procédé qui vise à favoriser la décantation des particules en provoquant leur grossissement. Un coagulant (généralement des sels de fer ou d'aluminium) est ajouté pour déstabiliser les colloïdes en suspension en diminuant les forces de répulsion électrostatique entre les particules (Gaïd, 2008). Cette étape est réalisée dans un réacteur agité à brassage rapide. L'ajout d'un floculant (solution polymérique de haut poids moléculaire) permet alors d'agglomérer les particules déstabilisées en floc décantable. La floculation nécessite un brassage plus lent, favorisant la maturation du floc (Canler *et al.*, 2007).

Ce procédé permet d'éliminer jusqu'à 90 % de la pollution particulaire et 40 à 65 % de la $DB0_5$ sur des eaux usées domestiques (Gaïd, 2008). Le phosphore soluble, représenté par les orthophosphates, est également éliminé au cours de ce procédé par précipitation avec les sels métalliques (Canler *et al.*, 2007).

La coagulation-floculation peut être combinée à la décantation lamellaire pour une meilleure efficacité. Des ouvrages de décantation accélérée peuvent combiner à la fois la coagulation-floculation, la technique lamellaire et la recirculation de boues. C'est le cas du procédé Densadeg® de Degrémont (Figure 25).

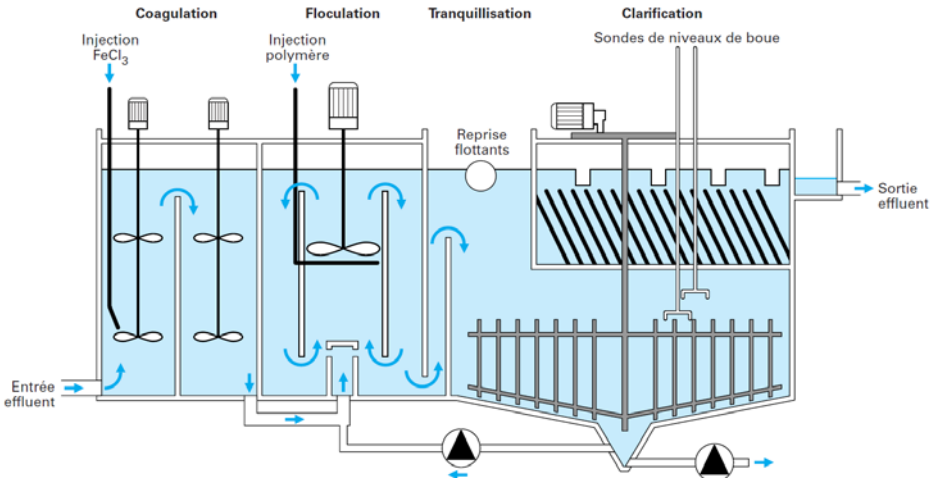


Figure 25 : Décanteur lamellaire Densadeg ® Degrémont (Boeglin, 2002)

Les boues décantées sont réinjectées afin de favoriser la formation de particules plus grosses qui décantent plus rapidement. Cette recirculation permet d'améliorer la capture des matières en suspension fines et procure une meilleure floculation (Canler *et al.*, 2007).

2.2.TRAITEMENT SECONDAIRE

2.2.1. BOUES ACTIVEES

Il s'agit d'un procédé à cultures libres. Son principe repose sur la mise en contact des effluents avec une culture bactérienne aérobie importante. Les bactéries dégradent la pollution organique dans un milieu aéré (par injection d'air). Les boues activées sont constituées d'un mélange de biomasse, de matières minérales en suspension et de matières organiques non dégradables (Chocat, 1997). Elles sont séparées de l'eau épurée par un clarificateur : les boues sont alors recirculées dans le bassin d'aération, afin d'y conserver une forte concentration de bactéries. Une partie des boues, correspondant à l'augmentation du stock, est extraite (boues en excès).

Les principes de fonctionnement diffèrent suivant l'objectif visé : traitement du carbone, du carbone et de l'azote et/ou du phosphore. Quel que soit cet objectif, les éléments essentiels du traitement boues activées sont le bassin d'aération et le clarificateur (Figure 26).

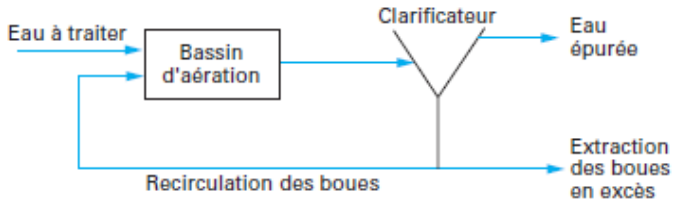


Figure 26 : Schéma de principe de traitement par boues activées (Gaïd, 2008).

Le bassin d'aération permet l'élimination de la pollution carbonée. L'étape de nitrification (transformation des composés azotés en nitrates) se fait également en milieu aérobie. Si l'objectif est de traiter complètement l'azote, des zones anoxies (zones sans oxygène mais en présence de nitrates dissous) sont nécessaires pour la dénitrification (conversion des nitrates en azote gazeux). L'apport de nitrates en zone anoxie est réalisé par recirculation des boues mixtes du bassin d'aération vers la zone anoxie. Enfin, pour une élimination biologique du phosphore, une alternance de zones aérobies et anaérobies (milieu sans oxygène, y compris lié à un composé chimique tel que les nitrates) est requise. En effet, la déphosphatation biologique repose sur un phénomène de relargage de phosphore en zone anaérobie et de suraccumulation en zone aérobie. Pour cette étape, une quantité importante de matière organique facilement assimilable est nécessaire pour la croissance des bactéries (Gaïd, 2008). Aussi, la zone anaérobie est généralement placée en amont des bassins d'aération.

En traitement secondaire, la profondeur du décanteur est importante : elle doit être suffisante pour permettre une sédimentation correcte des boues.

Selon la charge massique appliquée en entrée, les stations sont dites à aération prolongée (< 0,1 kg DBO_5/kgMVS/j), à faible charge (0,1-0,2 kg DBO_5/kgMVS/j) ou à forte charge (> 1 kg DBO_5/kgMVS/j). A la fin des années 1970, les deux-tiers des nouvelles constructions de STEP en France étaient des stations à aération prolongée (Chocat, 1997).

2.2.2. BIOFILTRATION

La biofiltration est un procédé à cultures fixées sur matériau granulaire fin (argile cuite, polystyrène, etc.) qui s'est répandu dans les années 1980 (Chocat, 1997). Son principe repose sur une action physique de filtration et par un effet biologique.

Les matériaux supports de faible granulométrie (de 2 à 6 mm) constituent un filtre : les matières particulaires peuvent se déposer à sa surface. Le flux d'eau peut être ascendant ou descendant. Ce type de procédé ne nécessite pas de clarificateur aval. Néanmoins, les biofiltres sont régénérés régulièrement par lavage à l'eau et à l'air (Gaïd, 2008).

En même temps, le matériau sert de support aux bactéries, fixées à sa surface sous forme de biofilm. Les bactéries participent à l'élimination de la pollution soluble de l'effluent, ainsi qu'à la dégradation des matières particulaires qui se sont déposées à la surface du matériau. Selon les objectifs de traitement, les conditions d'exploitation des biofiltres sont aérobies (injection d'air), anoxies ou anaérobies. Il est donc possible de traiter la pollution carbonée et/ou azotée.

Le principal avantage de la biofiltration est sa compacité (Tableau 31). En effet, le matériau granulaire a une surface spécifique importante (plusieurs centaines de m^2/m^3), ce qui permet de vastes surfaces d'échanges entre l'eau et les bactéries (Chocat, 1997). La surface spécifique est bien plus importante que celle des boues activées. La biofiltration permet donc des rendements similaires aux procédés à cultures libres mais dans un volume beaucoup plus faible, avec des charges volumiques élevées (entre 2,5 et 3,5 kg/m^3 de matériau/j pour la pollution carbonée) (Gaïd, 2008). Cet ouvrage nécessite une faible emprise au sol et peut donc être facilement couvert (Gaïd, 2008), ce qui le rend intéressant dans les zones fortement urbanisées. Il s'agit néanmoins d'un procédé relativement coûteux qui nécessite un nettoyage régulier pour éviter l'encrassement et le colmatage des biofiltres (Tableau 31).

Tableau 31 : Avantages et inconvénients de la biofiltration (Jaillet *et al.*, 2003)

Avantages	Inconvénients
− Faible emprise au sol. Les volumes réactionnels sont faibles comparés aux procédés à boues activées. La charge volumique pour un biofiltre est environ 5 fois plus élevée que celle des procédés à boues activées en moyenne charge.	− Fonctionnement par cycle. Le filtre se colmate à cause du développement de la biomasse et de la rétention des matières en suspension, il doit donc être arrêté puis lavé, tous les jours.
− Potentiel épuratoire élevé. La rétention des matières en suspension est réalisée directement dans le réacteur ce qui évite la construction de décanteurs secondaires et les problèmes qui lui sont associés. La forte concentration en matière active permet d'obtenir une bonne qualité de l'eau traitée.	− Coût de l'exploitation. Les biofiltres nécessitent une instrumentation et un équipement sophistiqués dont le coût est relativement élevé.
− Aspect modulaire. Ceci facilite l'adaptation aux variations de charge et de possibles extensions.	− Temps de contact court. Ceci entraîne une perte d'efficacité de traitement aux pointes de pollution et lors des variations brusques de charge.
− Mise en régime très rapide. Elle peut aller de trois semaines à un mois avec un redémarrage quasi immédiat après lavage.	− Régulation d'oxygène. Elle est difficile à établir au cours de la journée car elle dépend de la charge polluante entrant dans le biofiltre.
− Peu de risques de lessivage puisque la biomasse épuratoire est fixée sur le matériau filtrant contrairement aux procédés à boues activées.	− Production de boues fraîches. Les boues extraites sont fortement concentrées en DCO et DBO donc difficilement valorisables.
− Production moindre de boues par rapport à un procédé à boues activées.	− Entretien technique : les systèmes de régulation des débits (vannes pneumatiques, appareillage de secours) nécessitent un entretien régulier et coûteux.
	− Encrassement des parois des filtres et des tamis filtrants.

Il existe plusieurs études sur les abattements des pollutions carbonées ou azotées par biofiltration. Ainsi, Rocher *et al.* (2006) ont montré que dans une configuration sur trois étages pour le traitement

du carbone et de l'azote, environ 75 % des MES étaient abattues sur le premier étage par piégeage des particules. Les DCO totales et solubles sont également fortement éliminées sur cet étage (de l'ordre de 70-75 %), ainsi que la $DB0_5$ (plus de 85 %). Même si la nitrification est amorcée sur le premier étage, l'ammonium est principalement éliminé sur le deuxième étage (97 %). Les nitrates formés sont abattus sur le dernier étage, non aéré (83 %).

3. DEVENIR DES PBDE ET DES AP DANS LES STEP

3.1.FILIERE EAU

3.1.1. DEVENIR DES PBDE DANS LA FILIERE EAU

3.1.1.1.Effluents primaires

Dans plusieurs études, les concentrations en PBDE ont été analysées au niveau des différents procédés de STEP, afin d'estimer l'efficacité des traitements primaires, secondaires et/ou tertiaires (Rayne *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2009; Ricklund *et al.*, 2009; Clarke *et al.*, 2010; Choubert *et al.*, 2011).

Les performances de la décantation primaire sont variables : de bons abattements, compris entre 57 et 65 % sont obtenus par Ricklund *et al.* (2009) et Song *et al.* (2006) ; un abattement modéré de 17,4 % est observé par Rayne *et al.* (2005), tandis que Clarke *et al*. (2010) rapportent un abattement quasi-nul, voire négatif. Choubert *et al.* (2011) indiquent que les filières primaires effectuent une élimination des PBDE grâce au piégeage d'une partie des MES.

Etonnamment, Song *et al.* (2006) observent un abattement élevé des BDE-47 et BDE-99 en phase dissoute (78 et 84 %, respectivement). Les auteurs l'expliquent par l'ajout d'un coagulant (alun) en amont du décanteur, qui favoriserait l'abattement des colloïdes présents en phase dissoute.

Les niveaux de concentrations des principaux congénères dans les effluents primaires sont reportés Tableau 32. Les valeurs sont relativement homogènes, malgré les disparités géographiques et les écarts d'abattement observés au niveau du traitement primaire.

Tableau 32 : Concentrations des PBDE (ng/L) dans les effluents primaires (valeurs min-max, moyenne ± écart-type)

Pays et référence	Fraction*	ΣPBDE analysés	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-209	ΣPBDE
Canada (Rayne *et al.*, 2005)	-	33	46,1	9,5	55,2	113,7	255,3
Canada (Song *et al.*, 2006)	d+p	8 hors BDE-209	36 ± 29	6,7 ± 5,3	41 ± 31	-	90 ± 70
Australie (Clarke *et al.*, 2010)	t	22	15-24	2,6-3,9	12-21	33-42	52-100

*d : dissous ; p : particulaire ; t : total

3.1.1.2.Effluents secondaires

A l'issue du traitement secondaire, les congénères majoritaires sont toujours les BDE-47, BDE-99 et BDE-209 (Tableau 33). La prédominance du BDE-209 semble dépendre de la région géographique : largement majoritaire (80 %) dans un effluent de STEP en Chine (Peng *et al.*, 2009), il représente seulement 6 à 28 % dans des effluents de STEP aux Etats-Unis (North, 2004; Oram *et al.*, 2008). Aux Etats-Unis, les composants du penta-mix restent donc très majoritaires dans les effluents et la présence du BDE-209 dans les rejets est expliquée par les MES résiduaires, de l'ordre

de 1,2 mg/L (North, 2004). D'ailleurs, une corrélation entre l'élimination des matières organiques particulaires et la réduction du déca-BDE a été montrée (Ricklund *et al.,* 2009). Peng *et al.* (2009) ont observé une faible diminution de la contribution du BDE-209 entre l'entrée et la sortie de STEP (89,1 à 80,5 %) et une augmentation équivalente de celle des BDE-47 et BDE-99. Leur explication repose sur le fait que le déca-BDE s'adsorbe plus fortement que les autres congénères sur les MES, lesquelles sont fortement abattues au cours du traitement.

Tableau 33 : Concentrations des PBDE (ng/L) en sortie de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type)

Pays (Référence)	Fraction (*)	ΣPBDE analysés	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-209	∑PBDE
Suède (Ricklund *et al.*, 2009)	p	1	-	-	-	0,405	-
Autriche (Thanner *et al.*, 2004)	t	18	0,8-15	0,091-1,6	0,37-5,7	-	-
Chine (Peng *et al.*, 2009)	d+p	17	0,08-0,23 (0,12)	-	0,06-0,21 (0,10)	0,6-3,4 (2,6)	-
Australie (Clarke *et al.*)	t	22	< 4	< 0,5	< 2	< 2	0,34
Canada (Rayne *et al.*, 2005)	t	33	9,33	1,32	8,79	2,75	113,70
Canada (Song *et al.*, 2006)	d+p	8	14 ± 4	2,8 ± 1,1	16 ± 4	-	36 ± 10
Etats-Unis (Oram *et al.*, 2008)	t	46	-	-	-	-	14-66
Etats-Unis (North, 2004)	t	41	10,47 ± 0,21	1,98 ± 0,04	11,20 ± 0,2	1,73 ± 0,65	29,02 ± 1,49
Etats-Unis (Anderson *et al.*, 2006)	t	8	55 ± 50	< 50	110 ± 90	-	-

*d : dissous ; p : particulaire ; t : total

L'efficacité du traitement secondaire est très variable selon les STEP : Ricklund *et al.* (2009) ont observé un abattement faible de 8 % pour le BDE-209 ; Song *et al*. (2006) ont rapporté un abattement de l'ordre de 60 % pour Σ_8PBDE tandis que deux études ont obtenu une élimination drastique des PBDE au niveau du traitement secondaire, supérieure à 99,5 % (Clarke *et al.*, 2010; Rayne *et al.*, 2005). Rayne *et al.* (2005) expliquent cette importante efficacité du traitement secondaire par le fait qu'en entrée de STEP, la majorité des PBDE sont associés à des matières non décantables et à la matière organique dissoute. La faible présence des matières organiques dans l'effluent secondaire expliquerait la faible concentration en PBDE. Song *et al.* (2006) ont observé un abattement modéré des PBDE en phase dissoute (41 % pour BDE-47 et 32 % pour BDE-99), qu'ils expliquent également par la présence de matière organique. En effet, lors du passage en bassin d'aération, la matière organique dissoute est convertie en biomasse, laquelle est éliminée dans le décanteur secondaire. Ils supposent que les PBDE associés à la matière organique sont donc éliminés lors de cette étape (Song *et al*., 2006). A l'inverse, Peng *et al.* (2009) n'ont pas trouvé de corrélation entre les concentrations de PBDE et de COD mais ils ont obtenu une bonne relation entre les concentrations en PBDE et les MES. Il n'y a donc pas de consensus sur les mécanismes d'élimination ou de transfert des PBDE au cours du traitement biologique.

La présence d'un traitement tertiaire contribue de façon mineure à l'élimination des PBDE. Ainsi, une étape de filtration sur sable permet d'abattre le BDE-209 à hauteur de 3 % du débit massique observé en entrée de STEP (Ricklund *et al.*, 2009). Cependant, en termes de concentrations, cela représente une réduction d'un facteur 32 entre les effluents secondaires et tertiaires. De la même façon, Rayne *et al*. (2005) ont obtenu un abattement des PBDE de 2,3 % après passage sur filtre sable-anthracite en traitement tertiaire.

3.1.1.3.Bilans et voies de transfert

Les PBDE sont difficilement biodégradables et présentent un Log Kow élevé ; ils ont donc tendance à fortement s'associer aux particules et se retrouvent majoritairement dans les boues. Diverses équipes ont tenté de réaliser des bilans massiques afin d'estimer la part de biodégradation, de rejet dans les effluents et de transfert vers les boues. Ces bilans sont parfois incomplets, avec des déficits ou surplus allant jusqu'à 30 %, imputés aux difficultés de connaître précisément les débits (Ricklund *et al.,* 2009; Olofsson *et al.,* 2010). Cependant, toutes les études s'accordent sur le fait que les PBDE ne sont pas dégradés mais très majoritairement adsorbés sur les boues (Tableau 34).

Tableau 34 : Transfert des PBDE dans les boues par passage en STEP

Pays	Référence	ΣPBDE	Dont BDE-209	Transfert dans les boues
Suède	(Ricklund *et al.*, 2009)	1	Oui	72 %
Suède	(Olofsson *et al.*, 2010)	8	Oui	90 %
Chine	(Peng *et al.*, 2009)	17	Oui	95 %
Australie	(Clarke *et al.*, 2010)	22	Oui	99 %
Etats-Unis	(North, 2004)	24	Oui	96 %
Etats-Unis	(Anderson *et al.*, 2006)	8	Non	94 %
Canada	(Rayne *et al.*, 2005)	33	Oui	93 %
Canada	(Song *et al.*, 2006)	5	Non	91 %

La part des PBDE rejetés dans les effluents de STEP représente donc entre 4,7 % (Peng *et al.*, 2009) et 10 % (Olofsson *et al.*, 2010).

Deux études ont fait une comparaison des performances de différents procédés (Martin-Ruel *et al.*, 2010; Vogelsang *et al.*, 2006). La comparaison entre procédés de type boues activées à faibles et fortes charges mène à des résultats équivalents pour le déca-BDE mais le procédé à fortes charges réduit l'élimination du tétra-BDE de 20 % (Martin-Ruel *et al.*, 2010). De plus, le bioréacteur à membranes (MBR) s'avère 20 % plus efficace comparé aux boues activées pour le déca-BDE, du fait d'une meilleure rétention des MES sur les MBR (Martin-Ruel *et al.*, 2010). Vogelsang *et al.* (2006) ont observé de meilleures performances sur une STEP qui inclut un traitement biologique en plus d'un traitement chimique (98-99 % pour Σ_7PBDE), comparée à une STEP qui n'a qu'un traitement chimique (90-94 %).

En conclusion, même si les PBDE sont efficacement éliminés en STEP sur la file eau, il faut garder à l'esprit que l'abattement global, avec prise en compte du transfert dans les boues, est bien plus faible. Dans le projet AMPERES, l'abattement du déca-BDE en STEP passe de 68 % sur la file eau uniquement, à moins de 30 % lorsque les boues sont prises en compte dans le bilan (Choubert *et al.*, 2011).

3.1.2. DEVENIR DES AP DANS LA FILIERE EAU

3.1.2.1. Effluents primaires

Dans l'effluent primaire, après simple prétraitement mécanique, la répartition des APEO est très proche de celle des eaux d'entrée et de celle du mélange commercial. En particulier, les NPEO à longues chaînes éthoxylées prédominent, tandis que très peu de NPEC sont formés à ce stade (Ahel *et al.*, 1994; Loyo-Rosales *et al.*, 2007b; Ying *et al.*, 2008). Les données sur les composés octylphénoliques sont plus rares. Néanmoins, les mêmes tendances sont observées que pour les composés nonylphénoliques (Loyo-Rosales *et al.,* 2007b; Koh, 2008). La distribution moyenne sur

11 STEP en Suisse, 4 STEP en Grande-Bretagne et 1 STEP en Espagne (Ahel *et al.*, 1994; González *et al.*, 2007; Koh, 2008) des différents composés alkylphénoliques dans les effluents primaires est illustrée Figure 27.

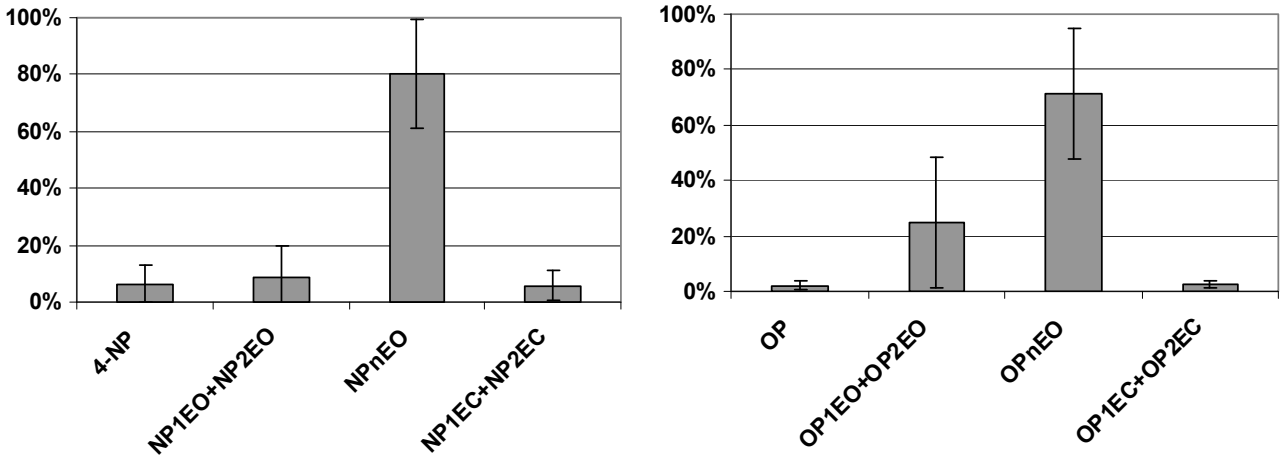


Figure 27 : Répartition des AP dans les effluents primaires

La proportion des OP1EO et OP2EO (25 %) est plus forte que celles des NP1EO et NP2EO (6 %). Il s'agit en fait d'une valeur moyenne sur 4 STEP, 2 STEP de petite taille présentant un pourcentage très élevé (33 et 62 %). Koh (2008) évoque la possibilité de retours en tête de la STEP de liqueurs mixtes ou de boues, plus chargées en alkylphénols mono et di-éthoxylés.

Concernant la répartition des AP entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux décantées, peu de données sont disponibles. D'après les résultats de Bertanza *et al.* (2011), la proportion de la phase particulaire dans les eaux décantées diminue légèrement par rapport aux eaux brutes pour 4-NP (de 47 à 41 %) et NP1EO (de 49 à 33 %) mais reste stable pour NP2EO (de 38 à 39 %).

Les niveaux de concentrations en AP dans les eaux décantées sont très variables d'une étude à une autre (Tableau 35). Les comparaisons entre ces études sont difficiles, dans la mesure où les fractions analysées (dissous, particulaire ou total) sont différentes.

Tableau 35 : Concentrations moyennes des alkylphénols dans les effluents primaires

Pays et référence	Fraction (*)	OP	OP1EO	OP2EO	NP	NP1EO	NP2EO
Italie (Bertanza *et al.*, 2011)	d+p (ng/L)	-	-	-	3 650	3 960	2 150
Australie (Ying *et al.*, 2008)	d (ng/L)	750	-	-	35 000	76 000	106 000
Etats-Unis (Loyo-Rosales *et al.*, 2007b)	d (ng/L)	850	710	530	5 000	7 500	10 000
Etats-Unis (Loyo-Rosales *et al.*, 2007b)	p (mg/kg)	-	-	-	180	220	200

(*) d : dissous ; p : particulaire ; t : total

Pour la phase dissoute, il apparaît que les valeurs de Ying *et al.* (2008) sont extrêmement élevées (217 000 ng/L pour la somme des 3 composés nonylphénoliques), avec une augmentation de plus de 200 % par rapport aux eaux brutes (99 000 ng/L). Pour les deux autres études, les concentrations des eaux décantées sont équivalentes, voire légèrement supérieures à celles des eaux brutes.

3.1.2.2. Effluents secondaires

A l'issue du traitement biologique, la distribution des composés alkylphénoliques est très différente de celle des eaux décantées. En effet, la part des 4-NP et NP1-3EO augmente significativement, tandis que celle des NPnEO (n > 3) diminue fortement (Loyo-Rosales *et al.*, 2007a; Ying *et al.*, 2008). Parallèlement, des NPEC sont formés en grandes quantités et deviennent les composés

majoritaires (Clara *et al.*, 2005; Loyo-Rosales *et al.*, 2007a). Les mêmes changements de distribution sont observés pour les composés octylphénoliques (González *et al.,* 2007; Loyo-Rosales *et al.,* 2007b; Koh, 2008). La distribution moyenne sur 19 STEP en Suisse, Grande-Bretagne, Espagne et Croatie des différents composés alkylphénoliques dans les effluents secondaires est illustrée Figure 28 (Ahel *et al.*, 1994; González *et al.*, 2007; Koh, 2008; Terzic *et al.*, 2005).

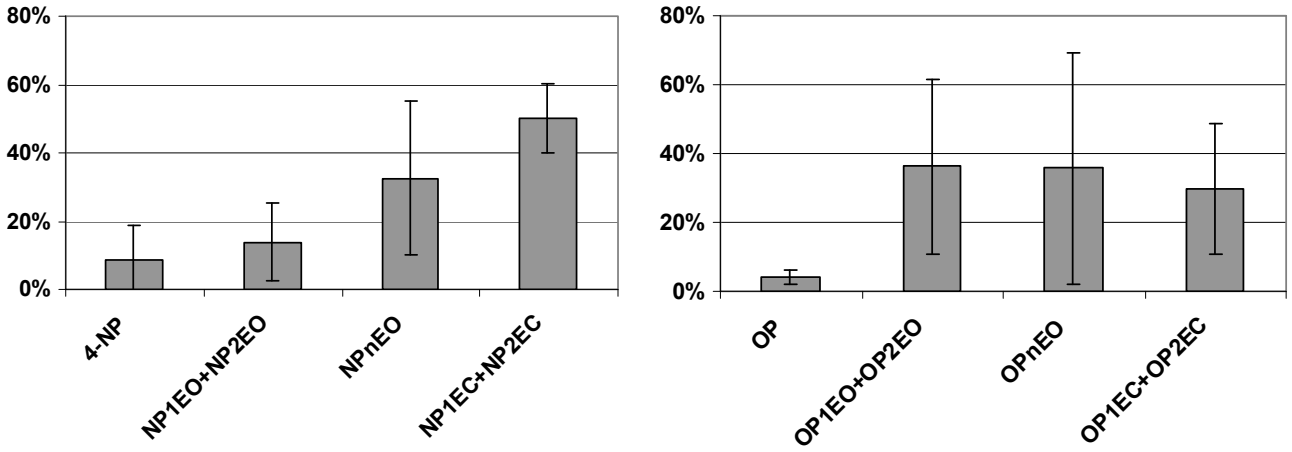


Figure 28 : Répartition des AP dans les effluents secondaires

Comme observé pour les effluents primaires, la part des OP1EO et OP2EO (34 %) est plus forte que celles des NP1EO et NP2EO (13 %). Les 2 STEP de petite taille identifiées précédemment présentent des valeurs élevées, de 46 et 72 %.

Au cours du traitement biologique, il est admis que les NPEO à longues chaînes éthoxylées sont transformés en NPEO à courtes chaînes éthoxylées et en NPEC (Chapitre 1, Figure 19). En sortie de STEP, les NPEC sont donc les métabolites majoritaires, comptant pour plus de 80 % dans certaines études (Lian *et al.*, 2009; Loyo-Rosales *et al.*, 2007b). Ces auteurs préconisent d'ailleurs un suivi des APEC dans les effluents de STEP, plutôt que les APEO. Les CAPEC sont d'autres métabolites de biodégradation des APEO ; ils seraient encore davantage présents que les NPEC dans les effluents et représenteraient 66 % des composés alkylphénoliques dans les rejets de STEP (Di Corcia *et al.*, 2000). Aussi, afin de réaliser des bilans complets sur le devenir des AP et APEO en STEP, il est nécessaire d'inclure le plus grand nombre de métabolites dans l'étude (APnEO avec $1 < n < 16$, APEC et CAPEC), lorsque les méthodes analytiques le permettent.

La répartition des composés entre les phases dissoute et particulaire évolue également au cours du traitement secondaire, avec la phase dissoute qui prédomine dans les effluents secondaires. Selon les résultats de Stasinakis *et al.* (2008), la fraction particulaire passe de 45-50 % en entrée à 18-35 % en sortie (35 % pour 4-NP, 18 % pour NP1EO et 23 % pour NP2EO). Dans une des STEP étudiée par Lardy-Fontan (2008), la proportion de la phase dissoute en sortie de traitement secondaire est comprise entre 62 et 78 % pour 4-NP, NP1EO et NP2EO.

Les études donnant des concentrations en AP dans les effluents secondaires ou en sortie de STEP sont nombreuses (Tableau 36). Malgré la diversité des régions géographiques et des STEP, les fourchettes de concentrations sont relativement homogènes, excepté celles de Sánchez-Avila *et al.* (2009) qui s'élèvent à plusieurs dizaines de µg/L.

Tableau 36 : Concentrations des alkylphénols (ng/L) dans les effluents secondaires ou en sortie de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type)

Pays (Référence)	Nombre de STEP	Fraction (*)	OP	4-NP	NP1EO	NP2EO
Italie (Bertanza *et al.*, 2011)	2	d+p	-	740-850	290-520	640-960
France (Martin-Ruel *et al.*, 2010)	6	d+p	210 ± 250	1 300 ± 1 500	470 ± 540	950 ± 2 600
6 pays (Janex-Habibi *et al.*, 2009)	13	d+p	< 100-1 300 (200)	100-7 800 (1 000)	< 100-35 900 (2 600)	< 100-4 000 (800)
Autriche (Clara *et al.*, 2007)	9	d+p	29-300 (104)	180-1 600 (742)	69-1 800 (740)	42-830 (406)
Chine (Yu *et al.*, 2009)	1	d+p	-	800-5 220	250-2 270	280-2 380
Australie (Ying *et al.*, 2008)	4	d	12-66 (36)	860-2 887 (1 627)	47-3 980 (2 212)	476-2 373 (2 212)
Espagne (Sánchez-Avila *et al.*, 2009)	1	t	53 800 ± 47 000	21 900 ± 32 000	47 700 ± 24 000	12 600 ± 13 000
Grèce (Stasinakis *et al.*, 2008)	6	d+p	-	< 30-900 (180)	< 340-6 890 (890)	< 410-17 400 (1 840)
Japon (Komori *et al.*, 2006)	20	t	-	< 100-2 600	< 100-2 800	100-4 000
Espagne (Cespedes *et al.*, 2006)	5	d+p	130-330	330-2 070	3 630- 4 980	

(*) d : dissous ; p : particulaire ; t : total

Quelques valeurs sont également disponibles pour les OP1EO et les OP2EO (Tableau 37). Leur concentration reste très faible dans l'étude de Pothitou *et al.* (2008), de quelques dizaines de ng/L. La phase particulaire compte pour moins de 10 %. Les valeurs maximales de Loyo-Rosales *et al.* (2007a) sont bien plus élevées et sont dans la fourchette haute du Tableau 36 pour les composés nonylphénoliques. Il s'agit en effet de valeurs maximales obtenues lors de prélèvements en hiver, saison pendant laquelle les températures ne sont pas optimales pour la biodégradation des AP. En été, les valeurs maximales sont respectivement de 90, 113, 280, 637, 1 660 et 1 910 ng/L pour OP, OP1EO, OP2EO, 4-NP, NP1EO et NP2EO.

Tableau 37 : Concentrations des OPEO et autres AP en sortie de STEP (valeurs min-max, moyenne ± écart-type)

Référence	Fraction	OP	OP1EO	OP2EO	4-NP	NP1EO	NP2EO
(Pothitou *et al.*, 2008)	Dissoute (ng/L)	21 ± 9	11,2 ± 21,2	32 ± 26	314 ± 182	59 ± 40	103 ± 68
	Particulaire (mg/kg)	0,110 ± 0,047	0,036 ± 0,025	0,010 ± 0,009	< 0,13	< 0,13	< 0,13
	Total (ng/L)	23	11,7	32	-	-	-
(Loyo-Rosales *et al.*, 2007a)	Total (ng/L)	0-413	0-803	5-657	155-5 160	719-13 100	311-10 500

3.1.2.3.Abattements

De nombreuses études s'intéressent aux concentrations dans les eaux usées brutes et/ou dans les rejets de STEP, ainsi qu'à l'efficacité globale de la STEP sur la filière eau. Les données sur les abattements à l'échelle de l'ouvrage (traitement primaire et secondaire) sont plus rares.

Concernant le pré-traitement, Lian *et al.* (2009) ont observé que le dessableur n'avait aucun impact sur l'élimination des AP. En revanche, les résultats sur le rôle de la décantation primaire sont parfois contradictoires. Plusieurs études ont souligné le faible impact de cette étape sur les AP,

notamment sur la phase dissoute des eaux usées. Selon Lardy-Fontan (2008), l'abattement en phase dissoute à l'issue du traitement primaire est inférieur à 30 %, sauf pour le 4-NP (59 %). Des productions nettes sont parfois observées en phase dissoute : -122 % pour le NP1EO (Lardy-Fontan, 2008) et supérieure à -200 % pour 4-NP, NP1EO et NP2EO (Ying *et al.*, 2008). Sur la phase totale, Bertanza *et al.* (2011) ont observé un faible abattement du 4-NP (12 %) et du NP2EO (1,4 %), ainsi qu'une légère production du NP1EO (-1,5 %). Pourtant, la phase particulaire représente dans cette étude de 38 à 64 % selon les composés et 50 % des MES sont abattues dans la décantation. Koh (2008) a étudié le traitement primaire de plusieurs STEP par tests de décantation : l'abattement des AP est relativement variable selon les STEP, de -84 à 66 % pour le 4-NP, de -17 à 18 % pour NP1-12EO et de -6 à 28 % pour NP1-2EC. Des tendances similaires sont observées pour les composés octylphénoliques. A l'inverse, certains auteurs soulignent l'importance de la décantation primaire, qui permet d'éliminer de la filière eau une proportion importante des composés les plus hydrophobes. De 19 à 33 % des composés alkylphénoliques sont transférés dans les boues primaires selon Lian *et al.* (2009). Cependant, la pertinence de transférer les AP dans les boues n'est pas avérée, dans la mesure où cela empêche une future biodégradation par traitement aérobie (Ahel *et al.*, 1994). Les performances de la décantation primaire peuvent néanmoins varier selon la STEP considérée et dépendent notamment du temps de séjour hydraulique et de la température des eaux usées (Bertanza *et al.*, 2011).

Le traitement secondaire biologique est quant à lui très efficace pour éliminer les alkylphénols et la plupart de leurs métabolites. Des abattements très élevés, souvent supérieurs à 80 % ou 90 %, ont été observés par boues activées pour les AP et les AP à courtes et longues chaînes éthoxylées (Clara *et al.*, 2005; Lardy-Fontan, 2008; Pothitou *et al.*, 2008). Selon Bertanza *et al.* (2011), cet abattement correspond majoritairement à une biodégradation des composés, ceux-ci étant peu présents dans les boues en excès. De plus, ces auteurs précisent ne pas avoir de corrélation entre les MES et les micropolluants.

A l'inverse, les métabolites carboxylés ne sont pas bien abattus au sein des ouvrages de traitement secondaire (Tableau 38). Une forte production y est généralement observée, notamment dans la phase dissoute : Lardy-Fontan (2008) a trouvé des abattements de 90 ± 7 % sur la phase particulaire et de -812 ± 1 300 % pour la phase dissoute, ce qui conduit à un abattement moyen sur l'échantillon aqueux total de -47 ± 157 %. Des abattements entre -110 et -660 % ont été observés pour NP1EC et NP2EC par Ahel *et al.* (1994). Cette production de NPEC diminue l'abattement total des composés alkylphénoliques. Ainsi, de 93,7 % pour 4-NP et NP1-16EO, l'abattement chute à 75 % lorsque les NP1-2EC sont pris en compte (Loyo-Rosales *et al.*, 2007a). Selon ces mêmes auteurs, l'abattement des OPEO est plus faible que celui des NPEO. Les NPEO étant davantage hydrophobes, ils seraient transférés en plus grandes quantités dans les boues. Le rapport des concentrations NPEO/OPEO en phase particulaire est compris entre 1,8 et 2,6 dans cette étude.

Il est donc important, lorsque les résultats de plusieurs études sont comparés, de vérifier quelles molécules sont prises en compte (les AP à longues chaînes éthoxylées affichent les abattements les plus élevés tandis que les NPEC sont souvent produits au cours du traitement en STEP). Il faut également regarder sur quelle fraction de l'échantillon aqueux porte l'analyse. En effet, la plupart des études travaillent sur le total (dissous plus particulaire) mais certaines se limitent au dissous (Tableau 38). De plus, il est parfois délicat de comparer les procédés de différentes études : les procédés de traitement secondaire sont variés et ne se valent pas nécessairement en termes d'efficacité vis-à-vis de l'élimination des AP. Les paramètres de fonctionnement divergent également d'une étude à une autre. Enfin, pour un même procédé au sein d'une même étude, des variations d'abattements importantes peuvent être observées, telle que dans l'étude de Yu *et al.* (2009) qui ont réalisé 9 campagnes sur une même STEP pendant 9 mois (Tableau 38).

Tableau 38 : Abattement des APEO et de leurs métabolites sur la filière eau après passage en STEP

Pays (Référence)	Nombre de STEP	Fonctionnement des STEP	Fraction (*)	Composés	Abattement
Espagne (González *et al.*, 2007)	1	BA*	d	4-NP NP1EO NP2EO NP3-15EO NP1-2EC 4-NP+NPnEO+NPnEC	96 % 46 % 54 % 87 % < 0 % 54 %
	1	MBR*	d	4-NP NP1EO NP2EO NP3-15EO NP1-2EC 4-NP+NPnEO+NPnEC	96 % 90 % 90 % 97 % 73 % 94 %
Espagne (Céspedes *et al.*, 2008)	5	Biologique, décantation primaire + BA	d+p	4-NP, OP NP1-2EO NP3-15EO 4-NP+OP+NPnEO	74-97 % <0-63 % 31-91 % 37-90 %
Autriche (Clara *et al.*, 2007)	9	BA, réacteur biologique rotatif, lits bactériens	d	4-NP+NP1EO+NP2EO OP	81-97 % 0-92 %
Italie (Bertanza *et al.*, 2011)	3	Décantation primaire + BA BA, MBR + ultrafiltration	d+p	4-NP NP1EO NP2EO	74-84 % 85-95 % 63-85 %
Etats-Unis (Loyo-Rosales *et al.*, 2007b)	1	Traitement primaire, secondaire et tertiaire	d+p d	NP, NP1EO, NP2EO NP, NP1EO, NP2EO NP0-16EO	93 % 85 % 99 %
Grèce (Pothitou *et al.*, 2008)	1	BA	d+p	OP, OP1EO, OP2EO, 4-NP, NP1EO, NP2EO	86-99 %
Royaume-Uni (Koh, 2008)	1	Lits bactériens	d+p	OP ; 4-NP OP1-2EO ; NP1-2EO OP3-12EO ; NP3-12EO NP1-3EC ; OP1-3EC	-20 % ; 12 % -19 % ; 17 % 59 % ; 76 % -375 % ; - 2 359 %
	1	BA	d+p	OP ; 4-NP OP1-2EO ; NP1-2EO OP3-12EO ; NP3-12EO NP1-3EC ; OP1-3EC	-89 % ; 50 % 35 % ; -85 % 77 % ; 96 % -317 % ; -235 %
France (Martin-Ruel *et al.*, 2010)	6	BA	d+p	OP 4-NP NP1EO	88 ± 14 % 84 ± 22 % 88 ± 11 %
France (Lardy-Fontan, 2008)	7	Décantation primaire + BA, BA, boues en aération prolongée faible charge + décantation	d+p	4-NP NP1EO NP2EO NP1EC	83 ± 20 % 87 ± 9 % 85 ± 10 % -47 ± 157 %
Grèce (Stasinakis *et al.*, 2008)	6	Décantation primaire + BA BA	d+p	4-NP NP1EO NP2EO	-9 % 98 ± 1 % 91 ± 7 %
Suisse (Ahel *et al.*, 1994)	11	Décantation primaire + BA	t	4-NP NP1EO+NP2EO NP3-20EO NP1EC+NP2EC 4-NP+NPnEO+NP1-2EC	9-94 % -19 à 80 % 76-97 % -660 à -110 % 36-79 %
Chine (Yu *et al.*, 2009)	1	Non précisé	d	4-NP NP1EO NP2EO 4-NP+NP1-12EO	-185 à 93 % 53-87 % 19-97 % 61-87 %

*BA : boues activées ; MBR : bioréacteur à membranes ; d : dissous ; p : particulaire : t : total

Plusieurs études ont été réalisées pour comparer les boues activées et le bioréacteur à membranes (MBR). Les résultats divergent dans certains cas. Des efficacités comparables (de l'ordre de 90 %) ont été observées entre boues activées (faible charge et âge de boues élevé) et pilote MBR par Clara *et al.* (2005). Des performances supérieures de plus de 20 % dans le cas du MBR ont été observées par Martin-Ruel *et al.* (2010) pour les NPEO. Le MBR serait plus efficace, du fait d'un âge de boues plus élevé, ce qui permet la croissance de micro-organismes mieux adaptés pour dégrader les micropolluants, notamment les NPEC (Terzic *et al*., 2005; González *et al.*, 2007). D'autres procédés ont fait l'objet d'études comparatives : les lits bactériens seraient moins efficaces que les boues activées pour le 4-NP, cette molécule étant moins présente dans les effluents issus de ce procédé (Janex-Habibi *et al.*, 2009). De même, le lagunage en série élimine moins bien les 4-NP et NP1-2EO (64 %) que les boues activées (92 %) et les bassins d'aération (80 %) (Ying *et al.*, 2008). Enfin, un traitement mécanique seul conduit à un abattement quasi-nul des AP (Vogelsang *et al.*, 2006).

Pothitou *et al.* (2008) ont analysé à la fois les eaux issues des boues activées et les eaux en sortie de clarificateur. Le traitement biologique semble essentiel pour l'abattement des AP et à l'inverse, le clarificateur n'a pas d'impact sur les AP en phase dissoute. En revanche, la concentration en phase particulaire est fortement réduite après passage en clarification.

Pour un même procédé, plusieurs facteurs peuvent influencer l'abattement : l'état des micro-organismes, l'acclimatation de la biomasse, la charge polluante en entrée, le temps de séjour hydraulique (HRT), l'âge des boues (SRT), les conditions environnementales, etc. (Pothitou *et al.*, 2008).

Ainsi, plusieurs études ont montré que de meilleurs abattements étaient obtenus en été, avec des températures plus élevées comparées à l'hiver (Ahel *et al.,* 1994; Lian *et al.*, 2009; Bertanza *et al.*, 2011). Loyo-Rosales *et al.* (2007a) ont observé des concentrations dans les effluents de rejet de 5 à 7 fois supérieures en hiver. L'abattement total (NP0-16EO) passe de 99,1 % en été à 93,7 % en hiver. La même tendance est observée pour les OP0-5EO (de 96,6 à 71,5 %). A l'inverse, par temps de pluie, Lian *et al.* (2009) n'ont pas observé une dégradation de l'abattement des composés nonylphénoliques, bien que les concentrations mesurées aient été plus faibles (observations sur deux prélèvements en STEP par temps de pluie).

L'âge de boues semble être un paramètre essentiel. Il représente le temps moyen que la biomasse passe dans le réacteur biologique. La nature des micro-organismes présents dans le milieu en dépend : seuls ceux ayant un taux de croissance et de renouvellement inférieur à l'âge de boues peuvent se développer (Clara *et al.*, 2005). Un âge de boues élevé permet donc une biodiversité plus grande, avec des bactéries spécialisées à croissance lente. Il permet aussi d'obtenir de meilleurs abattements en augmentant la part de la biodégradation (González *et al.*, 2007; Langford *et al.*, 2007; Loyo-Rosales *et al.*, 2007a). Des essais en pilotes en régime continu ont montré qu'un âge de boues de 21 jours augmente significativement l'abattement, de 97,1 à 99,4 %, comparé à un âge de boues de 3 jours. De plus, la biodégradation augmente avec l'âge de boues (de 96,8 % à 3 jours contre 99,4 % à 21 jours), au détriment du transfert dans les boues et dans les effluents (Stasinakis *et al.*, 2010).

Une faible charge en entrée de STEP peut également contribuer à une meilleure dégradation des AP (Ahel *et al.*, 1994; González *et al.*, 2007). Cependant, l'étude de plusieurs STEP ayant une charge massique comprise entre 0,04 et 0,35 kg DBO_5/kg MVS/j conduit à des abattements équivalents pour 4-NP, OP et NP1EO (Martin-Ruel *et al.*, 2010).

3.1.2.4. Bilans massiques sur les STEP et voies de transfert

Plusieurs équipes ont travaillé sur les bilans en STEP, à partir des concentrations dans les eaux usées brutes et les effluents traités, ainsi que les teneurs dans les boues primaires et/ou en excès. Ces bilans peuvent être massiques (Ahel *et al.*, 1994; Clara *et al.*, 2007; Pothitou *et al.*, 2008; Stasinakis *et al.*, 2008; Bertanza *et al.*, 2011) ou molaires (Loyo-Rosales *et al.*, 2007a; Lian *et al.*, 2009). Selon les bilans massiques, la biodégradation est la principale voie d'élimination, généralement supérieure à 60 %, suivie par l'adsorption sur les boues. Une partie des AP est transferée via les effluents de STEP.

La Figure 29 illustre les valeurs moyennes (avec écart-type lorsqu'il y a plusieurs valeurs) de ces différentes voies de transfert pour les alkylphénols et les alkylphénols mono et di-éthoxylés. Ces valeurs sont issues des études de Pothitou *et al.* (2008), Stasinakis *et al*. (2008) et Bertanza *et al.* (2011), pour lesquelles les résultats sont donnés séparément pour chacune des molécules.

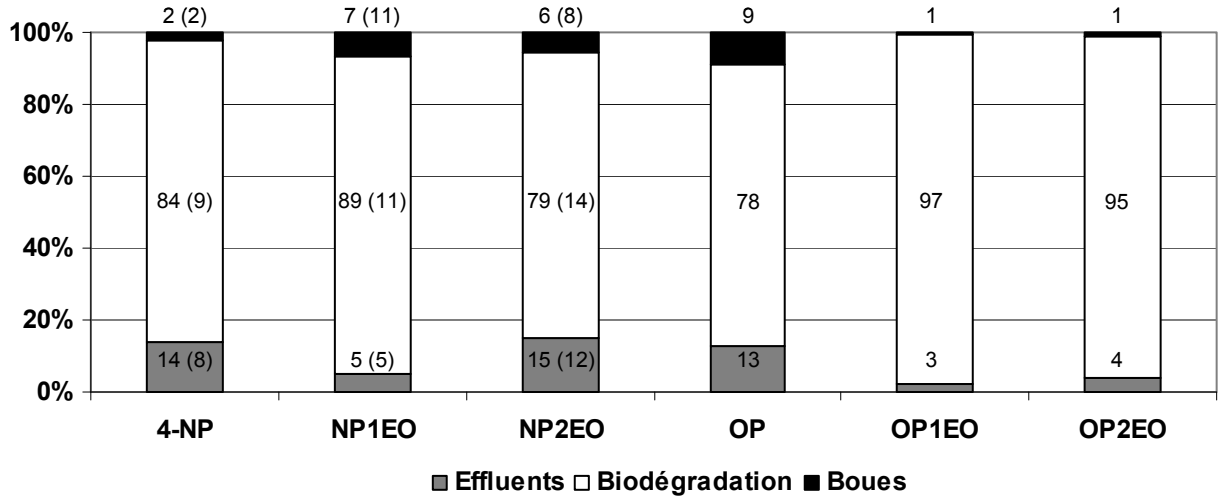


Figure 29 : Répartition des différentes voies de transfert des AP en STEP (écart-types entre parenthèses)

La contribution de ces différentes voies de transfert varie à la fois selon le fonctionnement des STEP étudiées et selon les molécules considérées. Ainsi, l'absence d'une décantation primaire tend à minimiser le transfert vers les boues, celui-ci représentant moins de 10 % (Pothitou *et al.*, 2008; Bertanza *et al.*, 2011). Ahel *et al.* (1994) ont souligné le rôle très important de la décantation primaire dans l'adsorption du 4-NP sur les boues (jusqu'à 90 % du 4-NP est évacué par les boues). La présence du traitement primaire influe surtout sur l'adsorption du 4-NP et des NP1-2EO. Lian *et al.* (2009) ont étudié quatre STEP, dont deux avec décantation primaire. Dans ce dernier cas, le transfert vers les boues (primaires et en excès) est compris entre 55 et 71 % pour le 4-NP et entre 40 et 76 % pour les NP1-2EO. En l'absence de traitement primaire, le transfert vers les boues en excès ne dépasse pas 22 % pour ces composés. En revanche, la présence de traitement primaire n'a pas d'influence sur le transfert vers les boues des NP3-15EO et des NPEC (transfert limité à 10 % quelle que soit la configuration). D'autres paramètres entrent en jeu : un faible temps de séjour des boues favorise le transfert vers les boues (Loyo-Rosales *et al.*, 2007a) ; un temps de séjour élevé, de faibles charges en entrée et des températures de 22-30 °C limitent à l'inverse le transfert vers les boues (Pothitou *et al.*, 2008).

La plupart de ces études ne considèrent que les AP et AP1-2EO (Bertanza *et al.*, 2011; Pothitou *et al.*, 2008; Stasinakis *et al.*, 2008). Cependant, les NPnEO (n > 2) et les NPEC ont un comportement très différent. Les NPEO à longues chaînes éthoxylées sont efficacement biodégradés, à plus de 80 % selon Lian *et al*. (2009). A l'inverse, les NPEC sont les composés les plus présents dans les

effluents, cette voie de transfert représentant entre 25 et 55 % selon cette même étude. Ainsi, plus le nombre de métabolites des APEO pris en compte dans le bilan est élevé, moins la part de la biodégradation est importante. En particulier, si les APEC sont pris en compte, la part des composés alkylphénoliques biodégradés compte pour 12-59 % selon Loyo-Rosales *et al.* (2007a) et entre 52-78 % selon Lian *et al.* (2009). Le reste ressort via les effluents de rejet ou les boues.

3.2.FILIERE BOUES

3.2.1. OCCURRENCES DES PBDE DANS LES BOUES

Il a été montré préalablement que les PBDE se retrouvent majoritairement dans les boues (Chapitre 2, paragraphe 3.1.1.3). Il est donc logique que de fortes teneurs en PBDE dans les boues aient été rapportées ; elles varient sensiblement selon les régions géographiques considérées. Les valeurs les plus fortes, de plusieurs mg/kg, sont observées aux Etats-Unis (Tableau 39), historiquement le plus gros pays utilisateur de PBDE. Les teneurs y sont 10 à 100 fois plus élevées qu'en Europe. Des teneurs élevées ont également été mesurées en Grande Bretagne, jusqu'à 12 mg/kg (Ricklund *et al.*, 2008), où l'utilisation des retardateurs de flammes fut largement répandue en réponse à la réglementation pour la lutte contre les incendies. Les teneurs en PBDE mesurées dans les boues de STEP en Asie, et notamment en Chine, sont plus faibles. En valeur moyenne, les teneurs ne dépassent pas 0,05 mg/kg (Wang *et al.*, 2007b), avec cependant des valeurs maximales dépassant 1 mg/kg (Ricklund *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2007).

De plus, des analyses réalisées sur une même STEP avec plusieurs années d'écart suggèrent que les concentrations mesurées sont en hausse. Ainsi, la teneur en déca-BDE entre 2000 et 2009 est passée de 0,055 mg/kg à 0,680 mg/kg dans les boues d'une STEP en Suède (Ricklund *et al.*, 2009). Cette tendance à la hausse a également été reportée dans une revue bibliographique sur les PBDE dans les boues de STEP (Clarke *et al.*, 2008).

Le congénère majoritaire dans les boues, lorsqu'il est mesuré, est généralement le déca-BDE. Il représente plus de 90 % des $\sum_{17}$PBDE analysés dans les boues de deux STEP en Chine (Peng *et al.*, 2009). Une étude en Espagne rapporte une contribution du déca-BDE comprise entre 93 et 99 % (Fabrellas *et al*., 2004) et un article plus récent mentionne des valeurs comprises entre 81 et 91 % pour quatre STEP et 41 % pour une STEP (Eljarrat *et al.*, 2008). Le déca-BDE semble moins prépondérant dans les boues de STEP aux Etats-Unis, où les formulations du penta-mix ont été très utilisées. Selon North (2004), le BDE-209 ne compte que pour 30 % des PBDE dans les boues. Les BDE-47 et BDE-99 sont les deux congénères suivants les plus présents, comme illustré Tableau 39.

A la différence des penta et hepta-BDE, une variabilité importante du déca-BDE est rapportée. Ainsi, Law *et al.* (2006) indiquent des valeurs de déca-BDE comprises entre 0,006 et 1 mg/kg. Knoth *et al.* (2007) soulignent également la grande variabilité du BDE-209, les teneurs mesurées dans des boues en Allemagne étant comprises entre 0,097 et 2,217 mg/kg. De même, des chercheurs australiens ont rapporté des teneurs comprises entre 0,085 à 4,890 mg/kg (Clarke *et al.*, 2008). Selon ces auteurs, cela peut signifier que les penta et hepta-BDE qui montrent des teneurs dans les boues relativement stables et constantes pourraient être issus de sources domestiques, tandis que le déca-BDE, très variable, pourrait avoir une origine davantage industrielle.

Plusieurs études ont rapporté des teneurs en PBDE dans des boues issues de différentes unités opérationnelles pour une même STEP (boues primaires, activées, épaissies, recyclées, digérées, déshydratées). Les résultats diffèrent selon les études (Tableau 39). Pour certaines, le profil de

distribution des PBDE dans ces boues ne varie pas significativement au cours du traitement, ce qui laisse penser que le déca-BDE ne se dégrade pas en PBDE moins bromés (Knoth *et al.*, 2007; Peng *et al.*, 2009). Pour d'autres, il se pourrait qu'il y ait une faible débromation du BDE-209 en BDE-47 et BDE-99. En effet, la contribution relative du déca-BDE diminue entre les boues primaires et les boues digérées (de 64 à 53 %) tandis que celle des BDE-47 et BDE-99 augmente en conséquence, alors que la somme des PBDE reste constante (Clarke *et al.*, 2010). Cependant, les auteurs précisent que d'autres recherches sont nécessaires pour conclure sur la possible débromation du déca-BDE.

Enfin, la forte teneur en PBDE dans les boues peut représenter un certain risque lorsque ces boues sont utilisées pour l'épandage dans les champs agricoles. Des recherches ont été conduites en Espagne sur l'impact des PBDE sur les sols amandés. Il s'avère que la concentration en PBDE augmente avec la fréquence d'épandage : un sol qui a reçu des boues tous les ans depuis 5 ans est plus pollué qu'un sol qui a reçu des boues une fois il y a 5 ans (Eljarrat *et al.*, 2008).

Tableau 39 : Teneurs des PBDE (mg/kg) dans les boues de STEP

	∑BDE analysés	Teneurs (mg/kg)*									Référence	Pays
		∑BDE	BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209		
Boues primaires	$\sum_1$	0,580	-	-	-	-	-	-	-	0,580	(Ricklund *et al.*, 2009)	Suède
	$\sum_8$	1,597 ± 0,564	0,008 ± 0,003	0,586 ± 0,207	0,122 ± 0,042	0,757 ± 0,272	0,005 ± 0,002	0,084 ± 0,027	0,012 ± 0,006	-	(Song *et al.*, 2006)	Canada
	$\sum_8$	0,322	0,011	0,060	0,011	0,066	0,005	0,009	0,001	0,151	(Rayne *et al.*, 2005)	Canada
	$\sum_{37}$	0,337	0,001	0,039	0,008	0,041	0,003	0,004	0,002	0,217	(Clarke *et al.*, 2010)	Australie
Boues secondaires	$\sum_8$	2,107	0,009	0,497	0,927	0,639	0,054	0,091	0,010	0,586	(Rayne *et al.*, 2005)	Canada
	$\sum_8$	2,644 ± 1,120	0,014 ± 0,006	0,963 ± 0,415	0,122 ± 0,042	1,247 ± 0,516	0,071 ± 0,054	0,109 ± 0,082	0,022 ± 0,010	-	(Song *et al.*, 2006)	Canada
	$\sum_1$	0,270	-	-	-	-	-	-	-	0,270	(Ricklund *et al.*, 2009)	Suède
	$\sum_{37}$	0,337	0,002	0,060	0,013	0,067	0,005	0,006	0,003	0,146	(Clarke *et al.*, 2010)	Australie
Boues digérées	$\sum_8$	-	< 0,004	0,030 ± 0,010	0,030 ± 0,010		< 0,004		< 0,050	1,100 ± 1,000	(Martin-Ruel *et al.*, 2010)	France
	$\sum_{14}$	5,901	0,001	0,037	0,007	0,031	0,003	0,005	-	5,813	(Fabrellas *et al.*, 2004)	Espagne
	$\sum_{37}$	1,137 ± 1,116	0,005 ± 0,007	0,140 ± 0,110	0,031 ± 0,026	0,140 ± 0,120	0,011 ± 0,009	0,014 ± 0,010	0,008 ± 0,005	0,720 ± 0,980	(Clarke *et al.*, 2008)	Australie
	$\sum_7$	0,572	-	0,027	0,007	0,032	0,003	0,004	0,009	0,484	(Eljarrat *et al.*, 2008)	Espagne
	$\sum_8$	2,429	0,010	0,540	0,107	0,704	0,059	0,105	0,011	0,750	(Rayne *et al.*, 2005)	Canada
	$\sum_{17}$	0,158 - 23,750	-	0,003 - 0,028 (0,014)	-	0,003 - 0,035 (0,018)	-	-	-	0,150 - 22,984 (6,586)	(Peng *et al.*, 2009)	Chine
	$\sum_{13}$	0,006 - 1,158	-	-	-	-	-		-	< LD-1,108	(Wang *et al.*, 2007b)	Chine
	$\sum_{46}$	1,9 - 4,9	-	-	-	-	-	-	-	-	(Oram *et al.*, 2008)	Etats-Unis
	$\sum_{41}$	3,381 ± 0,335	0,013 ± 0,0002	0,757 ± 0,031	0,165 ± 0,007	0,944 ± 0,043	0,068 ± 0,006	0,088 ± 0,005	0,010 ± 0,001	1,183 ± 0,227	(North, 2004)	Etats-Unis
	$\sum_5$	2,560 - 4,140	-	0,457 ± 0,308	0,319 ± 0,126	2,130 ± 0,394	0,108 ± 0,065	0,102 ± 0,067	-	-	(Anderson *et al.*, 2006)	Etats-Unis
	$\sum_1$	0,795	-	-	-	-	-	-	-	0,795	(Ricklund *et al.*, 2009)	Suède
	$\sum_{37}$	0,303	0,001	0,047	0,009	0,051	0,004	0,005	0,002	0,163	(Clarke *et al.*, 2010)	Australie

*Moyenne ± écart-type ou valeurs min-max avec moyenne (entre parenthèses) ou médiane (entre crochets)

3.2.2. OCCURRENCES DES AP DANS LES BOUES

Les AP sont bien éliminés de la filière eau en STEP mais différentes études montrent que si la biodégradation est la voie d'élimination prédominante, une partie importante peut être transférée dans les boues. Ce transfert représente plus de 30 % pour le 4-NP dans 8 cas sur 12 étudiés (Janex-Habibi *et al.*, 2009). Des ordres de grandeur similaires sont observés pour le NP1EO (26 ± 15%) et le NP2EO (20 ± 10 %) (Stasinakis *et al.*, 2008). Des valeurs inférieures à 10 % ont également été rapportées (Clara *et al.*, 2007; Lian *et al.*, 2009). L'adsorption sur les boues a été identifiée comme mécanisme prépondérant dans l'élimination des NP1EO et NP2EO par Martin-Ruel *et al.* (2010).

Les teneurs en AP dans les boues rapportées dans la littérature sont très variables (Tableau 40). Elles dépendent notamment de l'origine des boues (issues de STEP traitant des rejets industriels ou domestiques) et de leur traitement (traitées thermiquement, digérées, etc.) (Fernandez-Sanjuan *et al.*, 2009). Ainsi, dans une vaste étude sur différentes boues (primaires, secondaires, déshydratées, digérées, compostées), Gonzales *et al.* (2010) ont noté une grande variabilité intra-STEP (CV% jusqu'à 316 %). Dans cette étude, le 4-NP est de loin le composé le plus fréquemment détecté (dans 99 % des cas), suivi par le NP1EO (85 % des cas) et le NP2EO (36 % des cas). Dans la plupart des études, le 4-NP est le composé prédominant dans les boues, avec des teneurs de plusieurs centaines de mg/kg. Des teneurs en 4-NP de plus de 1 000 mg/kg ont même été rapportées dans des boues de STEP en Suisse et aux Etats-Unis (Soares *et al.*, 2008).

Tableau 40 : Teneurs des AP (mg/kg) dans les boues de STEP (min-max, moyenne ± écart-type)

Référence	Pays	Type de boues	OP	NP	NP1EO	NP2EO
(Lian *et al.*, 2009)	Chine	digérées stabilisées		149,6-167,2	27,6-30,1	9,5-11,0
(Janex-Habibi *et al.*, 2009)	6 pays	diverses	< 0,5-7,4	3,8-132,9	1,7-58,3	0,5-80,8
(Gatidou *et al.*, 2007)	Grèce	Non précisé		0,11	1,01	2,89
(Stasinakis *et al.*, 2008)	Grèce	digérées		< 0,04-0,45 0,17	1,01-41,3 12,3	< 0,96-24,7 6,14
(González *et al.*, 2010)	Espagne	diverses		< 0,19-829,3 88,0	< 0,75-524,8 33,8	< 0,42-343,7 14,0
(Martin-Ruel *et al.*, 2010)	France	traitées	3,6 ± 3,2	9,9 ± 4,3	8,9 ± 5,3	6,5 ± 4,5
(Mougin *et al.*, 2003)	France	digérées stabilisées		200-506		

Une évolution temporelle des teneurs en AP a été observée par Patureau *et al.* (2007) sur quatre échantillons de boues de STEP datant de 1976, 1981, 1989 et 1991. Le NP1EO et le 4-NP présentent la même évolution, marquée par une faible diminution entre 1976 et 1981, suivie d'une forte augmentation (passant de 20 à 230 mg/kg pour le NP1EO). Les auteurs identifient comme principale raison à cette augmentation le durcissement des normes vis-à-vis des effluents de STEP dans les années 1980, ce qui a conduit à concentrer davantage les micropolluants dans les boues (Patureau *et al.*, 2007).

Dans leur étude, González *et al.* (2010) ont trouvé une teneur en 4-NP dans les boues supérieure à la limite fixée dans la version provisoire de la directive européenne relative à l'utilisation des boues en épandage (50 mg/kg) dans 75 % des échantillons analysés. Des recherches sont encore nécessaires pour étudier les risques biologiques et sanitaires de telles teneurs dans le cas d'un épandage sur des cultures. Cependant, Patureau *et al.* (2007) ont mesuré dans des sols amendés par des boues de STEP des teneurs élevées, de 410 et 118 mg/kg pour le NP1EO et le 4-NP respectivement. Ces

teneurs sont inférieures mais proches des PNEC. Douze ans après l'arrêt de l'épandage, des teneurs dans le sol environ 10 fois supérieures à celles de l'échantillon de contrôle sont encore observées pour le NP1EO. Il semblerait que les teneurs diminuent fortement les six premières années mais que la réduction soit plus modérée les sept années suivantes, suggérant une certaine difficulté des micro-organismes à dégrader ces molécules qui finissent par se stabiliser dans les sols (Patureau *et al.*, 2007). Des premières études sur le traitement des boues de STEP montrent qu'il est possible de réduire la contamination des AP et des APEO. Des combinaisons de digestion aérobie/digestion anaérobie d'une part et digestion anaérobie/traitement à l'ozone d'autre part permettent d'améliorer la dégradation de ces composés (Patureau *et al.*, 2008).

CHAPITRE 3 : ANALYSE DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS DANS LA LITTERATURE

1. ANALYSE DES POLLUANTS PAR CHROMATOGRAPHIE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Les polluants organiques à l'état de traces sont généralement analysés par chromatographie gazeuse ou liquide (GC ou LC) couplée à une technique de spectrométrie de masse (MS). La chromatographie permet de séparer les composés et la spectrométrie de masse permet de les détecter, de les identifier et de les quantifier. Des rappels sur ces deux techniques, utilisées dans ce travail, sont présentés dans les paragraphes suivants.

1.1. RAPPELS SUR LES TECHNIQUES DE SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE

La chromatographie est une technique de séparation : les différents composants d'un échantillon sont entraînés par un fluide (liquide ou gaz, appelé phase mobile) sur un support fixe (solide ou liquide, appelé phase stationnaire) dans une colonne. En fonction des propriétés physico-chimiques des molécules, leurs interactions (de type électrique ou électrostatique, telles que les liaisons hydrogène ou de Van der Walls) avec la phase stationnaire sont plus ou moins fortes et les molécules se répartissent entre les deux phases. Le fluide vecteur étant continu, les molécules vont être séparées sur la colonne et caractérisée par un temps de rétention plus ou moins long. Plus le composé a d'affinités avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne.

1.1.1. DESCRIPTION DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

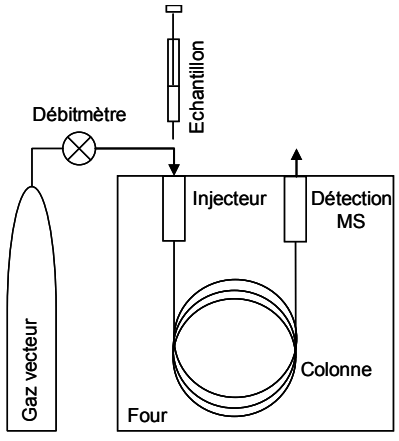


Figure 30 : Principaux organes en GC

La GC s'applique à des échantillons gazeux ou liquides susceptibles d'être vaporisés sans se décomposer dans l'injecteur. La phase mobile est alors un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur, qui balaie la colonne en continu. Cette dernière est située dans un four (Figure 30), la température du four étant un critère important pour une bonne séparation des composés. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés mais inférieure à leur température de dégradation. Elle peut être fixe ou variable selon un programme prédéfini, afin de favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne.

Pour les composés faiblement volatils, une étape de dérivation chimique (réaction chimique quantitative entre un réactif et une molécule peu ou non volatile pour augmenter sa volatilité) peut être nécessaire.

1.1.2. DESCRIPTION DE LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE

La LC permet d'injecter directement des échantillons aqueux dans la colonne. De plus, comparée à la GC, cette technique ne nécessite aucune dérivation chimique des molécules.

L'appareil comprend quatre organes principaux :
- les réservoirs de solvants (pour constituer la phase mobile)
- les pompes qui permettent de transporter en continu les solvants dans la colonne
- une vanne d'injection pour l'échantillon
- une colonne qui contient la phase stationnaire. Celle-ci peut être normale (phase stationnaire polaire et phase mobile peu polaire) ou à polarité inversée (phase stationnaire très peu polaire et phase mobile polaire).

En LC, il est possible de faire varier la composition de la phase mobile (fluide vecteur) au cours de l'injection, selon un gradient d'élution prédéfini. Ceci permet d'accélérer ou de ralentir la progression des composés dans la colonne. Il est également possible d'ajouter des substances ioniques (ex : sels d'ammonium) dans la phase mobile : dans le cas de composés ionisables, des associations de type dipôle-dipôle se forment. Du fait de leur polarité plus faible, elles ralentissent la progression des molécules. Ces différentes techniques conduisent à une meilleure séparation des composés.

Les appareils LC les plus courants sont de type HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Leur phase stationnaire comprend des particules de diamètres compris typiquement entre 2,1 et 4,6 µm (Nguyen, 2007). Depuis 2004, de nouveaux appareils, dits UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography), ont été commercialisés. Leur phase stationnaire est composée de particules plus petites, inférieures à 2 µm. Les dimensions des colonnes sont alors généralement réduites. La longueur des colonnes, comprise entre 150 et 250 mm en HPLC, est de l'ordre de 50 à 150 mm en UPLC. De même, le diamètre des colonnes passe de 3 - 4,6 mm en HPLC à 1 - 2,1 mm en UPLC. Dans ces conditions, la consommation de solvant est réduite et les durées d'analyse sont beaucoup plus courtes, jusqu'à 15 fois plus rapides qu'en chromatographie liquide conventionnelle (Nguyen, 2007). Cependant, le faible diamètre des particules induit des pertes de charges bien plus importantes, qui doivent être compensées par des pressions beaucoup plus élevées. Inférieures à 6 000 psi en HPLC, elles sont comprises entre 8 000 et 15 000 psi en UPLC.

A la sortie de la colonne, les composés sont détectés afin d'être identifiés et quantifiés. Il existe plusieurs types de détecteurs. Les plus couramment utilisés sont la spectroscopie UV-visible, la fluorescence et la spectrométrie de masse. Le détecteur utilisé au cours de cette thèse est un spectromètre de masse à émission atomique, dont le principe est détaillé dans le paragraphe suivant.

1.2. RAPPELS SUR LES TECHNIQUES DE DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

L'identification de molécules par spectrométrie de masse repose sur la mesure du rapport masse sur charge (m/ze) des molécules ionisées et de leurs produits de fragmentations. Par abus de langage, le rapport masse sur charge est généralement noté m/z, notation reprise dans ce manuscrit.
Le spectromètre de masse comprend trois organes principaux :

- une source d'ionisation qui permet à la fois le passage sous phase gazeuse en GC de l'échantillon à analyser, l'ionisation des molécules et l'acheminement vers l'analyseur
- un analyseur qui trie les ions en fonction de leur rapport m/z par l'application et le balayage d'un champ électrique ou magnétique
- un détecteur qui récupère les ions séparés suivant leur rapport m/z pour former un courant électrique proportionnel à l'abondance relative de ces différents ions.

1.2.1. LA SOURCE D'IONS

L'ionisation est la perte ou le gain d'un ou plusieurs électrons par un atome. La source d'ionisation est située en sortie de colonne chromatographique. Elle permet tout d'abord de vaporiser ou de sublimer l'échantillon si ce dernier n'est pas sous forme gazeuse, par chauffage sous vide. Il existe plusieurs techniques d'ionisation. Les méthodes historiques mais encore largement utilisées sont l'ionisation par impact électronique et l'ionisation chimique. Ces dernières décennies, des méthodes plus douces ont été mises au point, telles que l'ionisation par nébulisation. Ces différentes méthodes sont décrites dans les paragraphes suivants.

1.2.1.1. Ionisation par impact électronique (EII)

Il s'agit de l'une des plus anciennes méthodes d'ionisation. Elle est adaptée aux molécules volatiles, apolaires et stables thermiquement (Laprévote, 2001). Elle est utilisée en couplage avec la chromatographie gazeuse. Cette technique d'ionisation est très courante pour l'analyse des PBDE par GC-MS (Kierkegaard *et al.*, 2009; Lepom *et al.,* 2009) (voir aussi Annexe 2). Elle repose sur les collisions entre un faisceau d'électrons et les molécules de l'échantillon vaporisé. Les électrons émis dans une chambre sous vide sont accélérés par une différence de potentiel (ddp). Des champs magnétiques et électriques sont appliqués et modifient leur trajectoire afin de favoriser les collisions avec les molécules. Au cours du bombardement électronique, des radicaux ionisés (positivement ou négativement) sont formés. Selon leur énergie interne, diverses réactions de fragmentation peuvent avoir lieu. Lorsque la source d'ionisation est utilisée en mode positif, seuls les ions positifs sont étudiés (et vice versa) : les fragments neutres sont éliminés du système par pompage, les ions négatifs sont piégés tandis que les ions positifs sont accélérés par une ddp, à l'interface de la source et de l'analyseur. Le mode d'ionisation (positif ou négatif) dépend de l'énergie cinétique des électrons incidents : plusieurs dizaines d'eV en mode positif (+) et seulement quelques eV en mode négatif (-). Les équations dans le Tableau 41 illustrent le processus de formation des radicaux et des fragments ionisés.

Tableau 41 : Formation des radicaux et fragments ionisés par impact électronique

Mode positif : électrons rapides (~70 eV)		Mode négatif : électrons lents (quelques eV)	
$M + e^- \rightarrow M_{\bullet}^+ + 2e^-$	Arrachement électronique	$M + e^- \rightarrow M_{\bullet}^-$	Attachement électronique
$M_{\bullet}^+ \rightarrow A^+ + B^{\bullet}$ et $A^{\bullet} + B^+$ et/ou $M_{\bullet}^+ \rightarrow A^{\bullet +} + B$ et $A + B^{\bullet +}$	Dissociation des ions moléculaires		

Si les composés ont tendance à trop se fragmenter, l'ionisation chimique (en mode positif ou négatif) peut s'avérer plus adéquate (Laprévote, 2001).

1.2.1.2.Ionisation chimique

Cette méthode s'applique, comme l'EII, aux molécules volatiles, apolaires et stables thermiquement. Tout comme l'EII, il s'agit d'une méthode d'ionisation très répandue pour l'analyse des PBDE (voir Annexe 2). Les molécules doivent être susceptibles de se protoner (elles doivent contenir un hétéroatome). L'ionisation chimique s'effectue en présence d'un gaz interférent, généralement CH_4 ou NH_3 en mode (+) et N_2O ou NH_3 en mode (-). Des ions réactifs, positifs ou négatifs, sont formés à partir du gaz précurseur, par impact électronique : les électrons émis dans la source sont accélérés et ionisent les molécules du gaz réactif, présentes dans la chambre d'ionisation. Les ions ainsi formés se comportent comme un acide de Brönsted et réagissent avec les molécules de l'échantillon (Laprévote, 2001). Les équations dans le Tableau 42 illustrent le processus de formation des radicaux et des fragments ionisés.

Tableau 42 : Formation des radicaux et fragments ionisés par ionisation chimique

Mode positif : électrons rapides (~70 eV)		Mode négatif : électrons lents (quelques eV)	
$R + e^- \rightarrow R_{\bullet}^+ + 2e^-$	Ionisation du réactant (arrachement électronique)	$R + e^- \rightarrow e_{Th}^- + R^{\bullet}$	Thermalisation de l'électron (énergie cinétique ~0,4 eV)
$R_{\bullet}^+ + R \rightarrow RH^+ + (R-H)^{\bullet}$	Autoprotonation du réactant		
$RH^+ + M \rightarrow R + MH^+$	Transfert de proton à l'analyte	$M + e_{th}^- \rightarrow M_{\bullet}^-$	Attachement électronique

Pour les molécules peu volatiles, polaires et/ou thermolabiles, comme les alkylphénols, d'autres techniques, plus douces, ont été proposées, surtout pour des applications en couplage avec la LC. Les deux techniques les plus courantes pour l'analyse des alkylphénols sont décrites ci-après.

1.2.1.3.Ionisation par électrospray ou électronébulisation (ESI)

Lors de l'ionisation par électrospray, l'échantillon liquide en sortie de colonne LC est introduit dans un capillaire métallique où il est transformé en un nuage de particules très fines (brouillard composé de gouttelettes). Pour cela, une ddp élevée de plusieurs kV est appliquée entre l'extrémité du capillaire et une électrode, ce qui provoque la formation d'un nuage de gouttelettes chargées, accélérées vers l'électrode. Ces gouttelettes sont ensuite envoyées vers l'analyseur. Pendant le transport, elles subissent un gradient de champ électrique et un gradient de pression. De plus, un flux de gaz inerte, appelé gaz de nébulisation (N_2 en général), est appliqué à l'interface entre la source et l'analyseur pour aider à l'évaporation du solvant (désolvatation) en vue de produire des ions isolés. L'évaporation du solvant et les forces de répulsion électrostatiques conduisent à une réduction de la taille des gouttelettes par divisions successives, jusqu'à ce qu'elles deviennent monomoléculaires mais multichargées (Bouchoux *et al.*, 2005). Le principe de fonctionnement est décrit Figure 31.

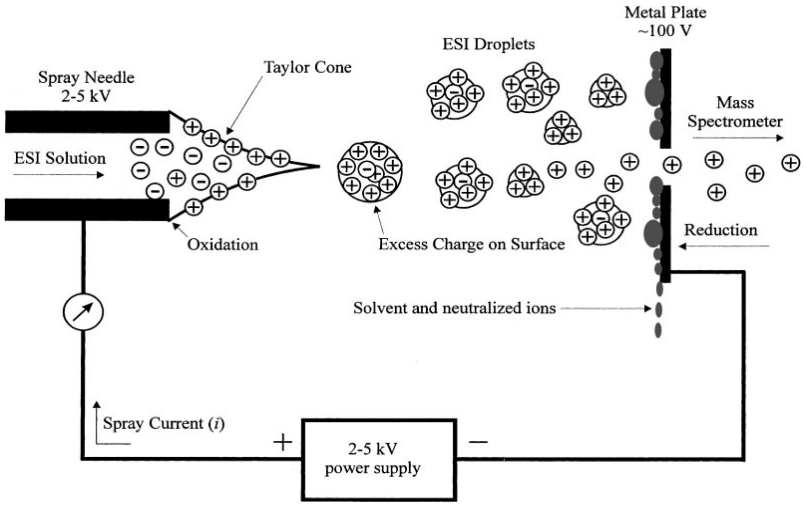


Figure 31 : Principe de l'ionisation par ESI (Cech *et al.*, 2001)

Il existe une autre méthode douce d'ionisation, appelée ionisation chimique à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI). Elle est souvent proposée par les constructeurs en complément de l'ESI, dont elle diffère principalement par la présence d'une décharge « corona ». Cependant, très peu de références mentionnent cette méthode d'ionisation pour l'analyse des alkylphénols ; l'ESI est de loin la plus utilisée (Annexe 3).

1.2.2. L'ANALYSEUR

Une fois ionisés, les composés ou fragments de composés sont envoyés vers l'analyseur où ils sont séparés en fonction de leur rapport m/z par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique. Il est nécessaire qu'il y ait un vide important au sein de l'analyseur afin que le libre parcours moyen des ions soit supérieur à la distance à parcourir dans l'appareil pour atteindre le détecteur. L'étude des trajectoires de ces espèces permet ensuite de déterminer le rapport m/z des ions. Il existe différents analyseurs, parmi lesquels les analyseurs à temps de vol, les analyseurs magnétiques, la trappe ionique et les analyseurs quadripôles (Bouchoux *et al.*, 2005). Seuls les analyseurs quadripôles utilisés dans ce travail sont décrits ci-après.

1.2.2.1. Analyseurs quadripôles

Le quadripôle comprend quatre électrodes soumises deux à deux à un potentiel alternatif (Figure 32). Parmi les ions qui entrent dans le quadripôle, seuls les ions étant dans leur zone de stabilité sont détectés. Cette zone de stabilité peut être définie pour chaque valeur de m/z en balayant les potentiels U et V, ce qui permet d'obtenir un spectre des molécules contenues dans l'échantillon. Cet analyseur est le plus couramment utilisé.

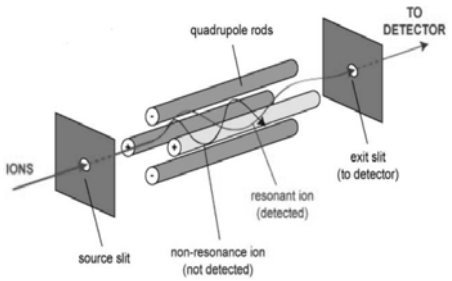


Figure 32 : Fonctionnement d'un analyseur quadripôle (Gates, 2005)

1.2.2.2.Analyseurs quadripôles couplés ou LC-MSMS

Les analyseurs peuvent être couplés et agir de façon séquentielle. Il s'agit de spectrométrie de masse à plusieurs dimensions. Un premier quadripôle sélectionne dans un mélange d'ions ceux qui ont un certain rapport m/z. Les ions retenus (ions parents) sont alors fragmentés dans une chambre de collision par impact avec de l'argon (en faisant varier l'énergie de collision). Un deuxième analyseur quadripôle sélectionne les m/z des fragments créés (ions fils). C'est le principe de la spectrométrie de masse en tandem (MSMS, à deux dimensions) lequel est illustré Figure 33.

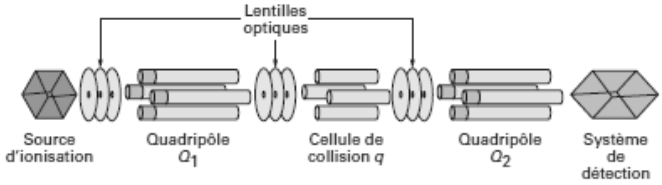


Figure 33 : Principe de la spectrométrie de masse en tandem (Bouchoux *et al.*, 2005)

Contrairement à la LC-MS où le risque de co-élution de certains composés existe, la LC-MSMS permet d'identifier de façon certaine les molécules (Gonzalez *et al.*, 2007). Cette technique s'est fortement développée au début des années 2000 et tend à s'imposer (voir Annexe 3).

1.2.3. LE DETECTEUR

En sortie d'analyseur, le détecteur transforme un flux ionique en un flux électronique. Les ions sont détectés proportionnellement à leur nombre et le signal électrique est converti en un signal mesurable par l'électronique du système. Le fonctionnement des détecteurs actuels repose sur le principe de la cage de Faraday ou sur le principe du multiplicateur d'électrons. Dans la cage de Faraday, les ions qui pénètrent dans la cage et viennent heurter son fond en lui communiquant leur charge. Ce courant de décharge est ensuite amplifié et mesuré par un électromètre. Dans un multiplicateur d'électrons, un courant électronique est généré suite à la collision de l'ion avec une série de dynodes : les ions se heurtent à la surface métallique d'une dynode, ce qui provoque l'émission d'électrons secondaires. Ces derniers sont accélérés et dirigés sur une deuxième dynode. Le processus d'amplification continue jusqu'à la dernière dynode (Bouchoux *et al.*, 2005). Ce détecteur est le plus couramment utilisé.

1.2.4. MODES D'ACQUISITION

Le mode d'acquisition contient les informations sur les ions ou transitions suivis et les plages de temps et de rapports m/z. Les différents modes utilisés au cours de ce travail sont les modes Scan, daughter Scan, SIM (Single Ion Monitoring) et MRM (Multiple Reaction Monitoring).

Dans le mode Scan, l'analyseur considère l'ensemble des ions détectés dans une plage de rapports m/z déterminée. Cela permet un suivi exhaustif des composés et de leur temps de rétention. Le mode daughter Scan, spécifique à la spectrométrie de masse en tandem, fonctionne sur le même principe mais les ions détectés sont les ions fils issus de la cellule de collision.

En mode SIM, l'analyseur est programmé pour détecter de façon sélective les ions ou groupes d'ions au voisinage des valeurs de m/z d'ions d'intérêts qui ont été renseignées et sur une plage de temps donnée. Cela permet d'augmenter la spécificité en éliminant les contributions d'un grand nombre d'interférents. Au cours d'une analyse en mode SIM, il est possible de définir un grand

nombre de plages de temps, chacune contenant un nombre variable d'ions. Toutefois, plus il y a d'ions considérés, plus le temps consacré à chacun d'eux sera limité, ce qui peut entraîner une diminution de la sensibilité.

Le mode MRM est limité au fonctionnement de la MSMS. En effet, il s'agit d'un balayage de transitions spécifiques aux ions parents et aux ions fils issus de la cellule de collision. Cette détection est donc très sélective et permet d'identifier des composés cibles avec plus de certitude.

Pour chaque molécule à identifier, deux types de transitions d'ions parents en ions fils sont suivis en MSMS : les transitions de quantification et les transitions de qualification. Les transitions de quantification sont choisies en fonction de leur spécificité et de leur abondance ; elles sont utilisées pour l'intégration du signal. Les transitions de qualification sont utilisées pour confirmer qu'il s'agit bien de la bonne molécule (leur signal est plus faible). Pour chaque molécule, seulement une ou deux transitions de chaque type (quantification et qualification) sont recherchées. De façon similaire, deux ions (issus de l'ionisation et /ou de la fragmentation) sont suivis en MS : l'ion de quantification et l'ion de qualification.

1.3.EFFETS DE MATRICE ET METHODES DE QUANTIFICATION

1.3.1. EFFETS DE MATRICE

Malgré une préparation soignée des échantillons et la séparation par chromatographie, des interférents présents dans la matrice peuvent altérer la détection des analytes. Ces interférents peuvent empêcher l'ionisation d'une partie des composés (suppression de signal) ; ils peuvent également contribuer au signal des analytes en provoquant une amplification du signal. Aussi, une différence de signal peut être observée entre les composés cibles présents dans un solvant pur et ceux présents dans une matrice complexe. Ces effets de matrice peuvent être calculés en utilisant l'Équation 3 (Koh *et al.*, 2008) :

$$\textit{Suppression ou amplification du signal}\ (\%) = 100 \times \left(1 - \frac{Ad - And}{As}\right) \qquad \textbf{Équation 3}$$

Avec Ad : aire de l'analyte dans l'échantillon dopé avant injection
And : aire de l'analyte dans l'échantillon non dopé
As : aire de l'analyte dans un solvant pur dopé

Un résultat positif indique une suppression du signal. A l'inverse, un résultat négatif indique une amplification du signal. Les effets de matrice sont souvent mentionnés dans la littérature mais rarement calculés. Cependant, plusieurs valeurs ont été rapportées pour les alkylphénols éthoxylés et leurs métabolites. Ainsi, Jahnke *et al.* (2004) ont étudié les effets de matrice pour les AP et leurs métabolites éthoxylés et carboxylés dans des effluents de STEP. La suppression du signal est élevée pour tous les composés (comprise entre 39 % pour NP1EO et 72 % pour OP1EC). Une dilution des échantillons d'un facteur 4 a permis de réduire les effets de matrice, alors compris entre 16 % (OP) et 50 % (OP1EC). Des effets de matrice plus faibles (entre -26 % et 27 %) ont été rapportés dans la littérature (Baugros, 2008; Koh *et al.,* 2008; Vega-Morales *et al.,* 2010). Des différences ont été observées selon le type de matrices : les effets de matrice sont plus marqués dans les boues et les MES (entre -26 % et 27 %) que dans les effluents de STEP (entre -1 % et 24 %) (Baugros, 2008; Koh *et al.,* 2008). Cependant, les résultats sont parfois contradictoires : Koh *et al.* (2008) observent des effets de matrice plus importants pour les rejets de STEP (8-24 %) que pour les eaux décantées

(8-11 %). A l'inverse, Vega-Morales *et al.* (2010) notent une diminution des effets de matrice entre les effluents primaires (14-24 %), secondaires (12-18 %) et les rejets (3-9 %).

Il existe diverses possibilités pour atténuer les effets de matrice. Il est notamment recommandé de privilégier une extraction sélective, de purifier les échantillons et d'ajouter des additifs dans la phase mobile (pour une analyse en LC) pour favoriser certains adduits. L'utilisation d'étalons internes peut permettre de corriger partiellement les effets de matrice (Benijts *et al.,* 2004).

Pour la quantification des composés cibles, deux méthodes sont généralement appliquées : la quantification par étalonnage externe (qui ne prend pas en compte les effets de matrice) et la quantification par étalonnage interne (qui corrige partiellement les effets de matrice).

1.3.2. ETALONNAGE EXTERNE

Cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre. La quantification des analytes dans l'échantillon est réalisée à partir de droites d'étalonnage établies pour chacune des molécules étudiées. Une solution contenant tous les composés cibles est analysée à différentes concentrations, ce qui permet de tracer, pour chaque composé, une droite représentant l'aire du signal en fonction de la concentration. Pour que la quantification soit optimale, il faut que la concentration du composé dans l'échantillon ainsi déterminée se trouve au milieu de la droite d'étalonnage et non pas aux extrémités, où la précision est la moins bonne. Cependant, cette méthode reste incertaine dans la mesure où la droite d'étalonnage est constituée à partir du signal des composés dans un solvant pur. Avec cette méthode, les effets de matrice ne sont pas pris en compte dans la quantification. C'est pourquoi l'étalonnage interne est considéré comme étant plus fiable.

1.3.3. ETALONNAGE INTERNE

Un étalon interne est une molécule non présente dans l'échantillon à l'état naturel mais qui a des propriétés physico-chimiques et une réponse chromatographique proches de celles du composé étudié. Les étalons internes sont souvent des isotopes des molécules étudiées (substitution du carbone par du C^{13} ou de l'hydrogène par du deutérium). Il est difficile d'utiliser un étalon interne pour chaque molécule étudiée (pour des raisons de coût, de mise en œuvre et de disponibilité des étalons internes). Aussi, il est courant qu'un étalon interne soit associé à un groupe de molécules aux caractéristiques physico-chimiques similaires. Pour couvrir l'ensemble des composés étudiés, il est souvent nécessaire d'utiliser plusieurs étalons internes.

Les étalons internes peuvent être ajoutés à l'échantillon soit au début du protocole (étalons internes d'extraction ; ils subissent la même chaîne analytique que les composés cibles), soit avant injection. La quantification des analytes peut être rapportée au signal des étalons internes d'extraction (les pertes de l'étalon interne lors de la préparation des échantillons permettent de corriger celles du groupe de molécules associées qui sont estimées équivalentes) ou au signal des étalons internes d'injection (cela permet de corriger les effets de matrice dans le cas où le composé et l'étalon interne sont affectés de façon similaire). Dans ce dernier cas, il est également possible de corriger les concentrations obtenues par les rendements des étalons internes d'extraction.

1.4.ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES PBDE DANS LA LITTERATURE

1.4.1. ANALYSE DES PBDE PAR GC-MS

L'analyse des PBDE se fait quasi-exclusivement par GC-MS. La difficulté vient surtout du BDE-209 qui est peu soluble, non volatil et thermosensible (Kierkegaard *et al.,* 2009). Il se dégrade alors en octa et nona-BDE. Des études inter-laboratoires menées en 2002 et 2006 ont montré que les résultats du BDE-209 n'atteignaient pas les exigences requises (de Boer *et al.*, 2002; de Boer *et al.*, 2006). Lors d'une récente étude, une méthode d'analyse des PBDE dans les boues de STEP par LC-APCI-MSMS a été mise au point (Mascolo *et al.,* 2010). Cette méthode élimine tout risque de dégradation thermique du BDE-209.

1.4.2. COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES

Généralement, une colonne d'au moins 30 mètres est préconisée pour une bonne séparation des PBDE légers par GC-MS (Kierkegaard *et al.,* 2009). En revanche, pour le BDE-209, il est primordial que le temps de rétention dans la colonne et dans l'injecteur soit minimisé, afin que le risque de dégradation thermique soit le plus faible possible (Covaci *et al.,* 2003). En effet, il y a un recouvrement entre la température de volatilisation du BDE-209 et le domaine de températures sur lequel il y a risque de dégradation. Il est donc recommandé de travailler avec une colonne courte, de 15 mètres maximum, et une phase stationnaire de faible épaisseur (0,1 µm) (Covaci *et al.,* 2003; Kierkegaard *et al.,* 2009). Etant donné ces contraintes, la plupart des équipes travaillent :

- soit avec une colonne courte (10-15 m) pour tous les congénères (ter Schure *et al.,* 2004a; Wurl *et al.,* 2006; Knoth *et al.,* 2007; Clarke *et al.,* 2008; Mariani *et al.,* 2008; Sánchez-Avila *et al.,* 2009; Labadie *et al.,* 2010b), voire 20 m (Shin *et al.,* 2007),
- soit avec deux colonnes : une longue (30 m) pour les tri-heptaBDE, voire 50 m (de Boer *et al.,* 2003) et une courte (12,5-15 m) pour les octa, nona et déca-209 (Fabrellas *et al.,* 2004; Moon *et al.,* 2007; Eljarrat *et al.,* 2008; Guan *et al.,* 2009; Peng *et al.,* 2009)
- soit avec une colonne longue de 30 m pour tous les congénères, y compris le BDE-209 (North, 2004; Quiroz *et al.,* 2008), ce qui peut conduire à une quantification erronée du déca-BDE.

La phase stationnaire peut être apolaire avec une composition diméthyl (100 %) - polysiloxanes (ex : DB-1, Rtx-1614, SolGel 1 ms) ou semi-polaire avec diphényl (5 %) - diméthyl (95 %) - polysiloxanes (DB-5, CP-Sil 8, Rtx-5, HP-5, HP-5-ms, AT-5) (Covaci *et al.,* 2003). D'autres phases stationnaires sont utilisées (Annexe 2), telles que arylène-méthyle modifié-polysiloxane (DB-XLB) ou phényl (14 %) - diméthyl (86 %) polysiloxane (CP-Sil 13 CB).

1.4.3. INJECTEURS

Deux types d'injecteurs sont couramment employés pour l'analyse des PBDE : « splitless » (système sans division de flux), le plus couramment utilisé (van Leeuwen *et al.*, 2008) et « cold on-column » (injection dans la colonne). Dans le premier cas, l'échantillon est vaporisé dans une chambre de vaporisation (ou liner) située dans l'injecteur, avant d'être injecté dans la colonne. Avec ce type d'injecteurs, il faut vérifier que les interactions avec la surface active du liner sont minimales (Kierkegaard *et al.,* 2009). Sinon, les PBDE et notamment le BDE-209 risquent de s'adsorber sur ces sites actifs. Si nécessaire, il faut changer le liner traditionnellement utilisé contre

un liner à paroi désactivée, comme illustré sur la Figure 34. Il est d'ailleurs recommandé de changer régulièrement le liner car des dégradations thermiques de polluants ont été observées à cause de liner encrassé (van Leeuwen *et al.*, 2008). L'efficacité du transfert de l'échantillon dans la colonne peut être faible avec ce type d'injecteurs : il est donc nécessaire d'optimiser la température de l'injecteur, le temps de présence des polluants dans l'injecteur et le volume injecté (Covaci *et al.,* 2003; Kierkegaard *et al.,* 2009).

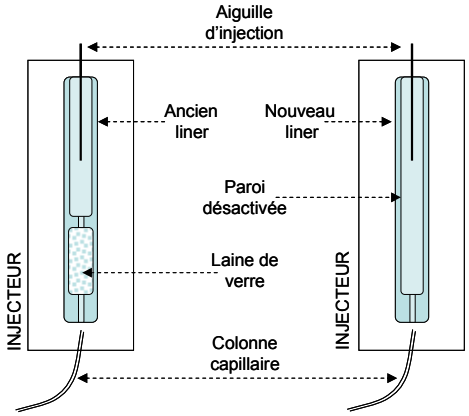


Figure 34 : Différents liners dans le cas d'injecteurs « splitless » (Muresan, 2008)

Dans le deuxième cas (« cold on-column »), l'échantillon liquide est déposé lentement, à froid, directement dans la colonne. Une fois dans la colonne, l'échantillon est vaporisé. Ceci limite la dégradation thermique des composés lors de la vaporisation, ainsi que la perte des composés. En revanche, cette technique impose d'avoir des échantillons très propres, afin de ne pas encrasser la colonne et ne pas détériorer ses performances (Kierkegaard *et al.,* 2009). Sinon, une colonne de garde située avant la colonne peut s'avérer nécessaire.

1.4.4. ETALONS INTERNES POUR LA QUANTIFICATION DES PBDE

Les EI utilisés pour la quantification des PBDE sont assez variés. Il peut s'agir de PBDE absents des mélanges commerciaux et par conséquent absents dans les échantillons naturels, tels que les BDE-77, BDE-116, BDE-126 (Covaci *et al.,* 2003) ou BDE-181 (Eljarrat *et al.,* 2008; Labadie *et al.,* 2010a). Certains polybromobiphényls (PBB) peuvent également servir d'EI, à condition qu'ils ne soient pas présents dans le mélange Firemaster® qui a été commercialisé. L'emploi du PBB-209 comme EI est mentionné dans la littérature (Covaci *et al.,* 2003). Toutefois, ce composé a été fabriqué en France jusqu'en 2000. Il convient donc de vérifier qu'il n'est pas présent dans les échantillons analysés. Les PCB sont également couramment utilisés comme EI (Annexe 2). Les molécules permettant une quantification très précise sont les isotopes ^{13}C. Cependant, leur utilisation pour les PBDE légers n'est possible qu'avec une ionisation par impact électronique. En effet, par impact électronique, les ions suivis sont $[M]^+$ ou $[M\text{-}2Br]^+$. En revanche, par ionisation en mode ECNI, les isotopes ^{13}C pour les PBDE légers ne sont pas compatibles : l'ion moléculaire n'est pas assez présent et ce sont donc les ions bromures qui sont suivis, ce qui ne permet pas de distinguer les PBDE et leur isotope ^{13}C. Le BDE-209 fait exception car en mode ECNI, d'autres fragments suffisamment abondants tels que les ions phénoxyde bromés $[C_6H_{(5-x)}Br_x0]^-$ peuvent être produits (Kierkegaard *et al.,* 2009). Cela permet donc de travailler avec des EI ^{13}C pour le BDE-209, quel que soit le mode d'ionisation. La société Chiron Co. basée en Norvège propose depuis quelques années des fluoro-PBDE (un atome d'hydrogène est substitué par un atome de fluor) pour une utilisation en tant qu'EI (Stapleton, 2006). Des essais inter-laboratoires vis-à-vis de ces molécules se sont montrés concluants (Sawal, 2010).

Covaci *et al.* (2003) énumèrent un certain nombre de molécules qui sont utilisées comme EI d'extraction ou d'injection, notamment des PBDE, PBB ou PCB. Le Tableau 43 récapitule différents étalons internes rapportés dans la littérature et mentionnés dans l'Annexe 2.

Tableau 43 : Etalons internes d'extraction et d'injection utilisés pour la quantification des PBDE

Etalons internes d'extraction				Etalons internes d'injection		
^{13}C-BDE		^{13}C-PCB	Autres	^{13}C-BDE	^{13}C-PCB	Autres
BDE-3	BDE-126	PCB-28	BDE-71 BDE-77 BDE-181 PCB-209 PBB-153	BDE-77 BDE-79 BDE-126 BDE-139 BDE-180 BDE-206	^{13}C-PCB-208 Autres ^{13}C-PCB (congénères non précisés)	PCB-209 Cl-BDE-208 ^{13}C-Heptachlorobiphényl Anthracène-d10 4-4'-dibromo-octafluorobiphényl
BDE-15	BDE-153	PCB-52				
BDE-28	BDE-154	PCB-101				
BDE-47	BDE-183	PCB-138				
BDE-77	BDE-197	PCB-141				
BDE-99	BDE-205	PCB-153				
BDE-100	BDE-207	PCB-180				
BDE-118	BDE-209	PCB-208				

Il existe différentes façons de prendre en compte les étalons internes lors de la quantification des composés. La prise en compte des EI la plus courante est une quantification des composés par rapport aux EI d'extraction (Knoth *et al.,* 2007; Ricklund *et al.,* 2009; Sánchez-Avila *et al.,* 2009; Labadie *et al.,* 2010b). Les EI d'injection servent généralement à calculer les taux de récupération des EI d'extraction, pour un suivi qualitatif de l'extraction (Eljarrat *et al.,* 2008; Clarke *et al.,* 2010). Mais les teneurs obtenues dans les particules sont parfois corrigées par les taux de récupération des EI d'extraction (North, 2004). Enfin, il arrive que les composés soient quantifiés par rapport aux EI d'injection (Guan *et al.,* 2009; Peng *et al.,* 2009).

1.5.ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES AP DANS LA LITTERATURE

1.5.1. ANALYSE DES AP PAR GC-MS, LC-MS OU LC-MSMS

Les premières analyses des AP dans les années 1980 étaient réalisées par GC-MS. Cependant, les AP et APEO ont une faible volatilité. Hormis les NPEO à courtes chaînes éthoxylées, l'analyse directe par GC n'est pas possible. Une dérivation préalable des molécules est nécessaire afin d'augmenter leur volatilité (Gonzalez *et al.,* 2007; Koh *et al.,* 2008). Pour cette raison, l'analyse par GC-MS a été peu à peu délaissée au profit d'autres techniques qui permettent une analyse directe. La GC a été remplacée dans un premier temps par la chromatographie liquide avec détection par fluorescence (LC-Fluo) ou par ultraviolets (LC-UV) mais ces techniques manquent de sensibilité (Koh *et al.,* 2008). Aujourd'hui, les modes d'ionisation ESI et APCI permettent de coupler la chromatographie liquide à la spectrométrie de masse pour les polluants organiques polaires. Par conséquent, la LC-MS est plus fiable pour la détection de ces composés et devient peu à peu la technique la plus utilisée. En LC-MS, il y a un risque de co-élution de certains composés. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser la LC couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MSMS), laquelle permet d'identifier les composés de façon certaine (Gonzalez *et al.,* 2007). Le mode d'ionisation le plus courant est l'ESI. L'ionisation est en mode positif (ESI +) pour les NPEO et négatif (ESI -) pour les AP, APEC et CAPEC.

1.5.2. COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES

La plupart des colonnes citées dans la littérature pour l'analyse des APEO et de leurs métabolites par LC-MS ou LC-MSMS sont des colonnes à phase inverse, avec une phase stationnaire apolaire,

telle que C18 ou C8 (Koh, 2008) (voir aussi Annexe 3). Les dimensions des colonnes sont variables mais deux types se distinguent : longueur de 250 mm et diamètre de 2 à 5 mm d'une part, longueur de 125 à 150 mm et diamètre de 2 mm d'autre part. Le diamètre des particules est compris entre 3 et 5 µm en HPLC (Koh, 2008).

1.5.3. PHASES MOBILES POUR LA LC

Les phases mobiles utilisées pour l'analyse des APEO et de leurs métabolites par chromatographie liquide sont variées (Koh, 2008) (Annexe 3). La phase aqueuse est généralement constituée d'eau ultrapure ou d'un mélange eau ultrapure/méthanol (dans des proportions 3:1 ou 1:1, v/v). La phase organique est un solvant polaire, tel que le méthanol ou l'acétonitrile. Des sels sont couramment ajoutés, soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase organique, soit dans les deux. Ils servent à favoriser la formation d'adduits, notamment pour la détection des alkylphénols éthoxylés en ESI +. Le sel le plus fréquemment ajouté est NH_4Ac (entre 1,5 et 15 mM), suivi de NaAc (entre 0,1 et 25 mM) et NH_4OH (20 mM) (voir Annexe 3). Cependant, les adduits $[APEO+Na]^+$ sont très stables et leur fragmentation est difficile à obtenir. A l'inverse, les adduits $[APEO+NH_4]^+$ formés à partir de l'ammonium se fragmentent facilement (Houde *et al.,* 2002; Koh, 2008; Vega-Morales *et al.,* 2010). C'est pourquoi l'acétate d'ammonium est préféré à l'acétate de sodium.

1.5.4. ETALONS INTERNES POUR LA QUANTIFICATION DES AP

La diversité des composés alkylphénoliques est importante : alkylphénols, alkylphénols éthoxylés, carboxylés, dicarboxylés, avec un nombre d'unités éthoxylées variable. Tous les isotopes ^{13}C ne sont pas disponibles commercialement mais d'autres isomères des composés cibles peuvent être utilisés, tels que les isomères deutérés ou des isomères linéaires (pas de ramification dans le groupe alkyle). Certains auteurs n'utilisent qu'un seul étalon interne pour une même catégorie de molécules. Par exemple, le 4-n-NP peut être utilisé pour quantifier tous les alkylphénols et alkylphénols éthoxylés (Arditsoglou *et al.*, 2008; Ying *et al.*, 2009). Certaines molécules sont ajoutées avant extraction (EI d'extraction) et d'autres sont ajoutées avant injection (EI d'injection). Le Tableau 44 récapitule différents étalons internes rapportés dans la littérature et mentionnés dans l'Annexe 3.

Tableau 44 : Etalons internes d'extraction et d'injection utilisés pour la quantification des AP

Etalons internes d'extraction	Etalons internes d'injection
4-n-NP, 4-n-NP-d8, 4-NP-d6, $^{13}C_6$-NP	4-n-NP
BPA-d16	BPA-d8, BPA-d16
NP1EO-d2, $^{13}C_6$-NP2EO, $^{13}C_6$-NP3EO, ^{13}C-NP(1,6)EO, ^{13}C-NP(9,5)EO	Anthracène d10
n-NP2EC, NP1EC-d2	4-heptylphénol
	DEHP-d4

Généralement, la quantification des composés cibles est réalisée par rapport au signal de l'étalon interne d'extraction (Voutsa *et al.*, 2006; Loyo-Rosales *et al.*, 2007b; Pothitou *et al.*, 2008; Jonkers *et al.*, 2009; Sánchez-Avila *et al.*, 2009). Le rendement des EI d'extraction est parfois pris en compte pour corriger les concentrations des analytes (Jahnke *et al.*, 2004; Loos *et al.,* 2007; Jonkers *et al.,* 2009).

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

2.1.SEPARATION DES PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES

L'analyse des polluants organiques dans l'eau peut être réalisée sur l'échantillon total (l'échantillon brut préparé sans filtration préalable), sur la phase dissoute et/ou sur la phase particulaire (ces deux phases sont préalablement séparées par filtration ou centrifugation). Les préconisations sur le traitement des matières en suspension (MES) dans l'eau en vue de l'analyse des polluants organiques sont rares et les méthodes standardisées restent floues (Coquery *et al.,* 2005; Lepom *et al.,* 2009). La récente circulaire du 5 janvier 2009 sur la « mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation » donne des recommandations sur la façon de prendre en compte les MES (MEEDDM, 2009). Ainsi, l'analyse séparée des MES est obligatoire pour des matrices contenant plus de 250 g/mL de MES. Pour des concentrations comprises entre 50 et 250 mg/L, le laboratoire doit préciser la méthode mise en œuvre mais il est recommandé de réaliser trois extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation. Pour les PBDE, l'analyse est à réaliser uniquement sur la fraction particulaire pour les effluents dont la teneur en MES est supérieure ou égale à 50 mg/L. Cependant, selon Lepom *et al.* (2009), les niveaux de concentration des PBDE en phase dissoute varient considérablement en fonction de la teneur en MES dans l'échantillon. Il préconise par conséquent l'analyse séparée des 2 fractions, dissoutes et particulaires. Dans la littérature, la prise en compte des MES pour l'analyse des PBDE et des AP est variée (voir chapitres 1 et 2). Le Tableau 45 précise la fraction prise en compte lors de l'analyse des échantillons (fraction totale, dissoute et/ou particulaire) selon la matrice considérée, pour un certain nombre d'études.

Tableau 45 : Fraction analysée pour les PBDE et les AP : échantilon total, dissous et/ou particulaire

Polluants	Source	Matrice	t*	d*	p*
PBDE	(North, 2004; Anderson *et al.*, 2006; Sánchez-Avila *et al.*, 2009; Clarke *et al.*, 2010)	Eaux usées	x		
	(de Boer *et al.*, 2003; Ricklund *et al.,* 2009)	Eaux usées			x
	(Ikonomou et al., 2002; Wurl et al., 2006; Moon et al., 2007; Guan et al., 2009; Peng et al., 2009)	Eaux usées, eaux de surface, eau de mer, retombées atmosphériques		x	x
AP	(Houde et al., 2002; Martinez et al., 2004; Lara-Martín et al., 2006; Sánchez-Avila et al., 2009)	Eaux usées	x		
	(Jahnke et al., 2004; Voutsa et al., 2006; Loos et al., 2007; Jonkers et al., 2009; Ying et al., 2009)	Effluents de STEP, eaux usées, eaux de surface		x	
	(Petrovic *et al.*, 2003; Cailleaud *et al.*, 2007; Clara *et al.*, 2007; Gatidou *et al.*, 2007; Loyo-Rosales *et al.*, 2007b; Arditsoglou *et al.*, 2009; Lian *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2009)	Eaux de surface, eaux usées		x	x

* t : total, d : dissous, p : particulaire

La plupart des études sur les polluants organiques concernent soit le total, soit le dissous et le particulaire. Néanmoins, pour les PBDE, il arrive que seule la valeur du particulaire soit reportée, tandis que pour les AP, il arrive que seule la valeur du dissous soit reportée. Ceci est lié à la fois à la

matrice et à la nature des polluants. Selon la concentration en MES dans la matrice et selon les propriétés physico-chimiques des polluants étudiés (notamment le log Kow), la stratégie peut être différente. En effet, les méthodes classiques d'extraction de la phase dissoute, présentées dans le paragraphe suivant, ne sont pas adaptées à des matrices aqueuses chargées en MES. Une extraction au solvant (ex : extraction liquide-liquide) sur une matrice riche en MES peut conduire à une sous-estimation de la concentration totale pour les polluants hydrophobes ayant une forte affinité pour les particules, telles que les PBDE (Coquery *et al.,* 2005; Lepom *et al.,* 2009). En revanche, il semblerait que les MES n'affectent pas la concentration des polluants ayant une solubilité modérée, tels que les pesticides et les composés organiques volatils (Lepom *et al.,* 2009). Si l'extraction est réalisée par extraction sur phase solide, les MES présentes dans l'échantillon risquent de colmater le support adsorbant, réduisant ainsi l'efficacité de l'extraction (Coquery *et al.,* 2005). Aussi, dans le cas des matrices chargées en MES, il est préférable d'isoler les MES, par filtration ou décantation. Lepom *et al*. (2009) notent toutefois que les particules séparées par ces deux techniques ne sont pas les mêmes, ce qui peut conduire à des résultats différents. Si les composés analysés sont hydrophobes, il est préférable d'extraire les MES isolées avec une technique d'extraction spécifique des matrices solides (Coquery *et al.,* 2005).

Zgheib (2009) a comparé les deux approches : une approche dite « standard » avec analyse de l'échantillon brut, sans filtration (analyse sur le total) et une approche dite « screening » avec analyse séparée des phases dissoutes et particulaires. Cette comparaison a été réalisée sur deux types de matrices (eaux usées et eaux pluviales) et sur 10 familles de polluants organiques. Au vu des résultats, la méthode « screening » est recommandée pour les familles de composés ayant des propriétés plutôt hydrophobes avec un log Kow > 3 (organoétains, hydrocarbures aliphatiques polycycliques, polychlorobiphényls, chlorophénols et une partie des pesticides). En effet, dans ce cas, la méthode « standard » conduit à une sous-estimation des niveaux de contamination. Pour les alkylphénols, les deux méthodes peuvent être appliquées. En revanche, pour les phtalates, la méthode standard est préférée. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Méthode d'analyse recommandée, selon la matrice et les familles de polluants (Zgheib, 2009)

	Eaux pluviales			Eaux usées de temps sec		
Méthode / Familles	« Standard »	« Par screening »	Les deux	« Standard »	« Par screening »	Les deux
Organoétains		X				X
HAP		X			X	
PCB		X		-	-	-
Alkylphénols			X			X
Chlorophénols		X			X	
Pesticides						
1er groupe			X		X	
2e groupe		X			X	
DEHP	X			X		

Au vu de ces préconisations, il est important de choisir des méthodes d'extraction spécifiques des phases liquides d'une part et solides d'autre part. Les méthodes les plus courantes mentionnées dans la littérature pour les AP et les PBDE sont décrites par la suite.

2.2.TECHNIQUES D'EXTRACTION DE LA PHASE DISSOUTE

L'extraction est la première étape de l'analyse qui permet d'isoler une substance d'une matrice complexe, de la concentrer et d'éliminer des interférents présents dans la matrice.

2.2.1. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE (LLE)

Il s'agit de la méthode d'extraction des matrices aqueuses la plus ancienne. Elle repose sur les différences d'affinités des composés étudiés avec les deux liquides d'extraction utilisés, non miscibles. Cette méthode a été intégrée à plusieurs protocoles normalisés, notamment pour le dosage d'alkylphénols (ISO, 2005). Cependant, plusieurs cycles peuvent être nécessaires afin d'obtenir une extraction suffisante. Ceci induit des pertes possibles du composé, des durées d'extraction allongées et une augmentation des quantités de solvants utilisés. De plus, cette technique ne peut pas s'appliquer aux composés polaires, du fait de leur faible affinité pour les solvants organiques. L'extraction liquide-liquide est peu mentionnée pour l'analyse des AP. Elle a été rapportée pour l'analyse d'eaux usées non filtrées (Janex-Habibi *et al.*, 2009) et pour l'analyse des APEC dans des eaux usées (Loyo-Rosales *et al.*, 2007b). En revanche, cette méthode reste la plus courante pour l'analyse des PBDE en phase dissoute ou sur le total (Ikonomou *et al.,* 2002; North, 2004; Song *et al.,* 2006; Wurl *et al.,* 2006; Clarke *et al.,* 2008; Guan *et al.,* 2009; Peng *et al.,* 2009; Clarke et al.).

Pour les AP, d'autres techniques plus performantes, avec automatisation possible, sont privilégiées. Actuellement, la technologie d'extraction des matrices liquides la plus répandue pour les AP est l'extraction sur phase solide, décrite dans le paragraphe suivant.

2.2.2. EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE)

L'extraction sur phase solide consiste à percoler l'échantillon aqueux sur un support solide adsorbant qui piège sélectivement les molécules étudiées en mettant en jeu des interactions de diverses natures. Les molécules retenues sont ensuite éluées par un solvant spécifique qui rompt les interactions établies.

Le déroulement d'une SPE suit les étapes suivantes :

- Conditionnement : la phase solide est mouillée avec un solvant organique pour solvater les groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant.
- Equilibration : l'excédent de solvant de conditionnement est éliminé en rinçant la cartouche avec le solvant de l'échantillon (de l'eau distillée par exemple dans le cas d'un échantillon aqueux).
- Dépôt et percolation de l'échantillon.
- Lavage : il est réalisé avec un solvant permettant d'éliminer certains interférents de la cartouche tout en maintenant les composés d'intérêt adsorbés.
- Séchage de la cartouche : cela permet d'éviter de récupérer de l'eau dans l'échantillon pur.
- Elution : les composés d'intérêt sont désorbés et récupérés en utilisant le solvant approprié.

Les adsorbants utilisés sont multiples. Les plus répandus sont à base de silice greffée mais des cartouches avec des phases de natures variées et dédiées à des composés et à des échantillons divers sont désormais commercialisées. Il existe quatre principaux types d'adsorbants décrits brièvement dans le Tableau 47.

Tableau 47 : Différents types d'adsorbants pour SPE (Chapuis *et al.,* 2005; Martinez *et al.,* 2008)

Type d'adsorbants	Phase inverse	Phase normale	Adsorbants échangeurs d'ions	Adsorbants polymériques
Matrice	Polaire	Mi ou non polaire	Solution ionique	Aqueuse
Analytes	Peu ou non polaires	Polaires	Composés ionisés en solution aqueuse	Polaires aromatiques et insaturés
Phase stationnaire	Non polaire	Polaire	Ionique	Polaire ou non polaire
Type d'interactions	Interactions hydrophobes Interactions Van der Waals	Interactions polaires (liaisons H, dipôle-dipôle, etc.)	Interactions électrostatiques	Selon support : inter-actions hydrophobes ou polaires
Supports	Silice greffée avec des groupes fonctionnels hydrophobes (alkyles/aryles)	Silice à courtes chaînes alkyles, greffée avec des groupes fonctionnels polaires (-CN, -NH2, -diol) ; adsorbants polaires (-Si, -Florisil, -Alumine)	Silice greffée avec des groupements acides (carboxylique ou sulfonique) pour les composés cationiques ou basiques (amine) pour les composés anioniques	Copolymères non polaires : ex : olystyrène-divinylbenzène (PS-DVB) ; Copolymères polaires : ex : N-vinylpyrolidone-divinylbenzène
Elution	Solvant non polaire	Solvant polaire	pH tel que les analytes soient sous forme moléculaire	Dépend du support
Exemples	C8, C18, etc.	ENVI-Florisil, LC-NH_2, etc.	LC-SAX, Oasis WAX, etc.	PS-DVB, Oasis HLB, etc.

Les supports à base de silice greffée présentent la plupart du temps des silanols résiduels qui n'ont pas réagi avec les groupes fonctionnels. Ceci peut conduire à des interactions parasitaires avec les composés cibles qui restent piégés sur le support, ce qui peut générer une diminution de leur taux de récupération.

La SPE a de nombreux avantages parmi lesquels une grande facilité de mise en œuvre, une faible consommation de solvants, une rapidité d'utilisation, une application pour une large gamme de composés, la possibilité de travailler simultanément sur plusieurs échantillons et une excellente reproductibilité. Elle est la méthode la plus répandue pour l'extraction des AP (Annexe 3) mais elle est également utilisée pour les PBDE (Moon *et al.,* 2007; Quiroz *et al.,* 2008; Sánchez-Avila *et al.,* 2009).

Les protocoles mis en place sont très variables. Les principales conditions opératoires (type de cartouches, solvants utilisés, conditions pH, etc.) mentionnées dans la littérature pour les AP et les PBDE sont présentées par la suite.

2.2.2.1.Protocoles d'extraction SPE pour les PBDE

2.2.2.1.1. Variété des cartouches

Plusieurs adsorbants sont mentionnés dans la littérature pour l'analyse des PBDE. Les supports les plus courants sont de type octadécylsilane (C18). Quelques études mentionnent le polystyrène-divinylbenzène (PSDVB) et le divinylbenzène-N-vinylpyrolidone (PSDVB-NVP) (Covaci *et al.,* 2003). Des études comparant plusieurs supports ont été menées par dopage d'eau ultrapure (Pepich *et al.,* 2005) ou de matrice réelle d'eaux usées (Sánchez-Avila *et al.,* 2009). Les rendements obtenus sont détaillés dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Rendement des PBDE sur différents supports SPE (Pepich *et al.*, 2005; Sánchez-Avila *et al.*, 2009)

Support*	Nom commercial	Fournisseur	BDE -28	BDE -47	BDE -99	BDE -100	BDE -153	BDE -154	BDE -183	BDE -209
PSDVB	Isolute ENV+	IST	136%	134%	97%	115%	121%	113%	-	-
PSDVB	Non précisé	Varian	-	84%	90%	90%	102%	-	-	-
PSDVB-NVP	Oasis- HLB	Waters	103%	111%	105%	110%	114%	114%	117%	77%
PSDVB-NVP	Oasis- HLB	Waters	-	96%	75%	75%	71%	-	-	-
PSDVB-RPS	Empore SDB-RPS	Varian	-	88%	74%	74%	73%	-	-	-
ESDVB-métacrylate	Abselut Nexus	Varian	-	66%	65%	64%	62%	-	-	-
ODS	SupelcleanLC-18	Supelco	113%	101%	72%	83%	93%	81%	-	-
ODS	Bond Elut C-18	Varian	-	76%	88%	88%	94%	-	-	-
Non précisé	Strata	Phenomenex	-	12%	10%	10%	6%	-	-	-

*PSDVB : polystyrène-divinylbenzène, C18 : octadécylsilane, RPS : sorbant à phase inverse modifié avec des groupes d'acide sulfonique pour le rendre hydrophile, NVP : N-vinylpyrolidone, ESDVB : estyrène-divinylbenzène

Il est difficile de comparer les rendements issus de deux équipes distinctes étant donné que les conditions opératoires varient sensiblement d'une étude à une autre (type de matrice, nature et volume des éluants, méthode d'analyse et de quantification, etc.). Cependant, il semble que les supports les mieux adaptés à l'analyse des PBDE soient de type PSDVB, PSDVB-NVP, PSDVB-RPS et C18.

2.2.2.1.2. Volume extrait

Le volume extrait doit être assez important, étant donné que les concentrations en PBDE en phase dissoute sont faibles (de l'ordre du nanogramme par litre). Dans les méthodes analytiques répertoriées en Annexe 2, le volume extrait est compris entre 500 mL et 8 L. L'influence du volume extrait sur le rendement de la méthode a été étudiée par Quiroz *et al.* (2008) pour trois volumes (1, 4 et 6 L) en dopant de l'eau MilliQ en PBDE à 0,015 ng/L. Aucune différence n'a été observée entre ces trois volumes.

Outre la SPE, d'autres méthodes ont été récemment développées. En particulier, un gros travail de développement de méthodes miniaturisées a été réalisé pendant les deux dernières décennies en vue de réduire davantage les volumes de solvants utilisés, la durée des opérations et le volume d'échantillon nécessaire (quelques dizaines de millilitres peuvent désormais suffire). Ainsi, une variante de la SPE a été développée dans les années 1990 sous le nom de micro-extraction sur phase solide (Solid Phase Micro-Extraction, SPME) tandis que l'extraction liquide-liquide miniaturisée est connue sous le nom de micro-extraction liquide-liquide (Liquid-Phase Micro-Extraction, LPME). D'autres technologies innovantes, telle que l'extraction par adsorption sur barreau aimanté (Stir-Bar Sorptive Extraction, SBSE), sont disponibles mais peu répandues pour le moment pour l'analyse des AP et des PBDE.

2.2.2.2.Protocoles d'extraction SPE pour les AP

2.2.2.2.1. Variété des cartouches

Les cartouches utilisées dans les différentes études citées dans la littérature sont très variées (Annexe 3). Les supports les plus courants pour l'analyse des AP sont l'octadécylsilane (C18), le polystyrène-divinylbenzène (PSDVB) et le divinylbenzène-N-vinylpyrolidone (PSDVB-NVP). Ces dernières années, le support PSDVB-NVP semble connaître un essor important via le modèle commercial Oasis HLB (Jahnke *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2004b; Loos *et al.*, 2007; Arditsoglou *et al.*, 2009; Jonkers *et al.*, 2009; Lian *et al.*, 2009; Ying *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2009). Les études comparatives de différentes cartouches sont fréquentes. Cependant, les conditions opératoires d'une

étude à une autre varient sensiblement (type de matrice, nature et volume des éluants, méthode d'analyse et de quantification, etc.). De plus, certains auteurs optimisent leur protocole sur de l'eau MilliQ (Liu *et al.,* 2004b), tandis que d'autres travaillent sur des matrices réelles (Baugros *et al.,* 2008; Sánchez-Avila *et al.,* 2009). Aussi, il est difficile de comparer les rendements obtenus par les différentes équipes, récapitulés Tableau 49.

Tableau 49 : Rendement des AP sur différentes cartouches SPE

Support	Nom commercial	Fournisseur	BPA	OP	NP	NP1EO	NP2EO	OP1EO	OP2EO	Réf.
Polyamide	DPA-6S	Supelco	104%	68%	61%					(1)
Carbone graphite	Envi Carb	Supelco		8%	30%	58%	75%	52%	65%	(2)
Cyanopropyle	Strata CN	Phenomenex	18%	12%	35%					(1)
Si	Strata SI-1	Phenomenex	6%	2%	44%					(1)
Si acidifiée	DSC-Si	Supelco	0%	8%	36%					(1)
ODS	Isolute C18	IST	122%	25%	87%					(1)
ODS	Strata-C-18	Phenomenex		90%	99%	99%	101%	110%	115%	(2)
ODS	SupelcleanLC-18	Supelco	101%	79%	74%	86%	76%			(3)
ODS	LC-18	Supelco		78%	72%	73%	76%	78%	79%	(2)
ODS	Bond Elut	Varian		94%	95%	98%	99%	95%	90%	(2)
ODS	C18	Water Spe-Pak	89%	93%	95%	98%	96%	105%	112%	(4)
ODS + liaisons polymériques	DSC-18	Supelco	97%	13%	32%					(1)
ODS et PSDVB	Isolute C18/ENV+	IST	104%	30%	83%					(1)
PSDVB	Isolute ENV+	IST	119%	138%	122%	97%	97%			(3)
PSDVB	BondElut ENV	Varian	7%	7%	12%	9%	8%	11%	8%	(4)
PSDVB modifié	Strata X	Phenomenex		28%	60%	80%	78%	70%	63%	(2)
PSDVB modifié	Strata X	Phenomenex	115%	50%	62%					(1)
PSDVB-NVP	Oasis- HLB	Waters	107%	102%	112%	124%	118%			(3)
PSDVB-NVP	Oasis	Waters	99%	55%	51%	49%	52%	59%	63%	(4)
PSDVB-NVP	Oasis HLB	Waters	106%	57%	66%					(1)
Polymère	Lichrolut EN	Merck	18%	7%	7%	11%	11%	17%	15%	(4)
Polymère	BondElut Plexa	Varian	98%	78%	82%	92%	83%	97%	96%	(4)

(1) : (Liu *et al.*, 2004b) ; (2) : (Baugros *et al.*, 2008) ; (3) : (Sánchez-Avila *et al.*, 2009) ; (4) : (Vega-Morales *et al.*, 2010)

Cependant, des supports semblent inadaptés (carbone graphite, silice non modifiée et silice acidifiée et certains supports polymériques) tandis que d'autres permettent d'obtenir de bons rendements (les supports de type C18, polyamide, certains PSDVB, le PSDVB-NVP et la cartouche BondElut Plexa).

2.2.2.2.2. Vitesse de chargement de la cartouche et volume extrait

La vitesse d'extraction est généralement comprise entre 5 et 10 mL/min (Petrovic *et al.*, 2001; Cespedes *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2006b; Loos *et al.*, 2007; Arditsoglou *et al.*, 2008; Koh *et al.*, 2008; Lian *et al.*, 2009). Une vitesse d'extraction trop faible peut altérer la cinétique d'équilibre entre l'adsorbant et l'échantillon. Baugros *et al.* (2008) ont comparé deux vitesses d'extraction (1 et 4 mL/min) sur une cartouche Strata-C18 (500 mg) : les taux de récupération des analytes sont compris entre 91 et 109 % à 4 mL/min mais ce taux diminue (entre 64 et 89 %) lors de l'extraction à 1 mL/min.

Pour déterminer le volume optimal à extraire, il y a plusieurs paramètres à prendre en compte. Le volume extrait doit être suffisant pour que les composés cibles soient assez concentrés et puissent être détectés par l'appareil analytique. Cependant, il faut veiller à ce que le volume de fin de fixation, volume au-delà duquel certains composés ne sont plus retenus quantitativement sur l'adsorbant, ne soit pas dépassé (Chapuis *et al.,* 2005). Pour des matrices chargées, il est possible

que la phase solide soit saturée si un grand volume est extrait : tous les sites d'adsorption sont alors occupés, à la fois par les analytes et par des interférents. Dans ce cas, les composés cibles ne sont plus retenus et sont élués lors de l'étape de chargement, donc non récupérés (Baugros, 2008). Il est également nécessaire de vérifier que pour chaque composé, les quantités détectées sont comprises dans la gamme d'étalonnage choisie. Dans la littérature, les volumes extraits sont variables et dépendent de la nature et de la quantité de support adsorbant mais aussi de la matrice étudiée. Pour les eaux usées brutes, le volume extrait varie entre 50 mL (Petrovic *et al.,* 2001; Céspedes *et al.,* 2008) et 1 L (Ying *et al.,* 2008; Yu *et al.,* 2009), mais de nombreuses références mentionnent un volume de 100 mL (Céspedes *et al.,* 2008; González *et al.,* 2008; Koh *et al.,* 2008; Jonkers *et al.,* 2009). Pour les effluents de STEP, les volumes extraits sont légèrement supérieurs, compris entre 200 mL (Petrovic *et al.,* 2001; Céspedes *et al.,* 2008; González *et al.,* 2008; Jonkers *et al.,* 2009) et 1 L (Loos *et al*., 2007; Ying *et al*., 2008; Yu *et al*., 2009). Cependant, Baugros *et al.* (2008) observent une amélioration du taux de récupération des composés en extrayant 300 mL d'effluent de STEP (taux de récupération compris entre 89 et 109 %) au lieu de 500 mL (taux de récupération compris entre 50 et 67%). Vega-Morales *et al.* (2010) et Ying *et al*. (2009) ont étudié l'extraction d'eau MilliQ pour des volumes compris entre 100 mL et 1 L. Ils ont observé une forte baisse du signal au-delà de 500 mL extrait. De plus, des tests sur eaux usées brutes ont montré une saturation de la cartouche après l'extraction de 300 mL. Pour les eaux de surface où les niveaux de contamination sont plus faibles, les volumes sont généralement compris entre 500 mL (Petrovic *et al.,* 2001; Céspedes *et al.,* 2008) et 1 L (Voutsa *et al.,* 2006; Loos *et al.,* 2007; Ying *et al.,* 2009).

2.2.2.2.3. Conditions pH

Les échantillons sont parfois acidifiés juste après prélèvement, afin de stopper les réactions abiotiques et les processus biologiques de dégradation (Ying *et al.,* 2009; Vega-Morales *et al.,* 2010). L'acidification à pH 2 ou pH 3 avant extraction SPE est en revanche plus courante (Di Corcia *et al.,* 2000; Jonkers *et al.,* 2001; Houde *et al.,* 2002; Martinez *et al.,* 2004; Cheng *et al.,* 2006b; Lara-Martín *et al.,* 2006; Clara *et al.,* 2007; Lian *et al.,* 2009), notamment lorsque les NPEC ou CAPEC sont analysés. Selon les auteurs, l'ajout d'acide sert à s'assurer que les acides faibles tels que les composés carboxylés sont bien sous forme protonnée. D'autres équipes travaillent à pH naturel (Petrovic *et al.,* 2001; Langford *et al.,* 2005; Cespedes *et al.,* 2006; Jonkers *et al.,* 2009) ou pH neutre (Voutsa *et al.,* 2006; Ying *et al.,* 2009; Vega-Morales *et al.,* 2010). La comparaison des rendements des AP et AP éthoxylés à pH3, pH7 et pH9 montre que le pH a peu d'impact (Liu *et al.*, 2004b; Vega-Morales *et al.*, 2010).

2.2.2.2.4. Salinité

Des sels sont parfois ajoutés afin de réduire la solubilité des composés organiques et d'augmenter ainsi l'efficacité de l'extraction sur la cartouche. Ainsi, l'ajout de chlorure de sodium à 0,1 et 0,5 mol/L permet d'augmenter le rendement de l'OP et, dans une moindre mesure, celui du 4-NP (Liu *et al.*, 2004b). Cependant, d'autres résultats montrent que l'ajout de NaCl n'améliore pas le rendement des AP et APEO (Lara-Martín *et al.,* 2006; Ying *et al.,* 2009; Vega-Morales *et al.,* 2010).

2.2.2.2.5. Lavage

Une étape de lavage est parfois ajoutée, après le chargement de l'échantillon. Ceci permet d'éliminer certains interférents de la cartouche tout en maintenant les composés d'intérêt adsorbés. L'étape de lavage consiste généralement à faire passer quelques millilitres d'eau ultrapure (Fries *et al.*, 2004; Lara-Martín *et al.*, 2006; Loos *et al.*, 2007; Koh *et al.*, 2008). Parfois, des solvants organiques sont utilisés, tels que l'hexane (Martinez *et al*., 2004), le mélange eau/méthanol (entre

5 % et 50 % de MetOH, v/v) (Houde *et al.,* 2002; Cailleaud *et al.,* 2007; Ying *et al.,* 2009; Yu *et al.,* 2009; Vega-Morales *et al.,* 2010) ou l'acétonitrile (ACN/eau 3:2, v/v) (Komori *et al*., 2006).

2.2.2.2.6. Solvant d'élution (composition et volume)

Les conditions d'élution sont très variées (solvants, volume, pH). Cependant, les solvants méthanol et dichlorométhane sont souvent utilisés, seuls, en mélange ou l'un après l'autre (Di Corcia *et al.,* 2000; Jonkers *et al.,* 2001; Houde *et al.,* 2002; Petrovic *et al.,* 2003; Jahnke *et al.,* 2004; Cespedes *et al.,* 2006; Cheng *et al.,* 2006b; Cailleaud *et al.,* 2007; Loyo-Rosales *et al.,* 2007b; Janex-Habibi *et al.,* 2009; Lian *et al.,* 2009; Ying *et al.,* 2009; Vega-Morales *et al.,* 2010). Quelques articles mentionnent l'utilisation de l'éthylacétate avec du méthanol et/ou du dichlorométhane, en mélange, ou l'un après l'autre (Langford *et al.,* 2005; Loos *et al.,* 2007; Koh *et al.,* 2008). Arditsoglou *et al.* (2008) ont comparé les rendements obtenus avec trois solvants d'élution (acétone, méthanol et éthylacétate) dans le cas d'une extraction SPE sur cartouche Oasis HLB, pour une matrice d'eau de mer artificielle. Parmi ces solvants purs, seul l'acétone permet d'éluer l'OP et le NP2EO. Toujours sur support Oasis, Liu *et al.* (2004b) ont testé le dichlorométhane, l'acétone, l'éthylacétate et le méthanol. Les deux derniers solvants donnent les meilleurs rendements pour le BPA, l'OP et le 4-NP. Sur cartouche C18, Lara-Martín *et al.* (2006) ont testé quatre élutions différentes : 5 mL DCM/Hexane 1:4 suivis de 5 mL DCM/Acétone 9:1(test A1); 10 mL de méthanol (test A2); 5 mL MetOH suivi de 5 mL DCM (test A3) et enfin, 5 mL MetOH/Acétone 1:1 suivis de 5 mL DCM/EtAc 1:1 (test A4). Les meilleurs rendements pour les NPEO sont obtenus avec A1 (90 %) et A2 (72 %) ; pour les NPEC, seul le test A4 donne des rendements supérieurs à 50 % (72 % pour NP1EC et 71 % pour OP1EC).

2.3.TECHNIQUES D'EXTRACTION DE LA PHASE PARTICULAIRE

Pour la phase particulaire, l'étape d'extraction a pour objectif de faire migrer dans un solvant les polluants étudiés, adsorbés sur la matrice.

2.3.1. EXTRACTION PAR AGITATION

L'extraction par agitation comprend l'agitation mécanique à froid et les ultrasons. Ces techniques reposent sur l'extraction solide-liquide : l'échantillon est agité mécaniquement ou via des ondes ultrasoniques (d'une fréquence minimale de 16 KHz) en présence d'un solvant à pression atmosphérique et à température ambiante (BRGM, 2001). Ces méthodes simples donnent de bons rendements. Cependant, elles consomment de grandes quantités de solvant (de l'ordre de 200 mL) et requièrent des durées d'extraction relativement longues. Malgré cela, ces techniques restent encore très répandues, en particulier pour l'analyse des AP en phase particulaire (Annexe 3).

2.3.2. EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE, TYPE SOXHLET

L'extraction par Soxhlet repose sur l'extraction liquide-solide, par recirculation continue sur l'échantillon de solvant porté à ébullition et condensé. Le cycle ébullition/condensation dure en pratique entre 6 et 24 heures (van Leeuwen *et al.*, 2008). Cette technique est simple à mettre en œuvre et son coût est raisonnable. Elle reste la méthode d'extraction la plus répandue en vue d'analyser les PBDE en phase particulaire (Annexe 2). Cependant, les quantités de solvant mises en jeu sont importantes (de l'ordre de 200 à 300 mL par échantillon). De plus, les composés

thermolabiles peuvent être dégradés. Aussi, d'autres techniques, qui utilisent moins de solvant et qui ont une durée d'extraction plus courte, tendent à s'imposer.

2.3.3. EXTRACTION PAR LIQUIDE PRESSURISE (PLE)

Cette technique, également commercialisée par Dionex sous la marque ASE® (Accelerated Solvant Extraction), est fondée sur l'extraction liquide-solide, à des températures et pressions élevées (100 °C ; 100 Bars). Dans ces conditions, la viscosité des solvants est réduite, ce qui améliore leur pouvoir de solvatation et leur pénétration dans l'échantillon (BRGM, 2001). Plusieurs équipes travaillent avec l'appareil Dionex pour l'extraction de matières solides, en vue d'analyser aussi bien les AP (Loyo-Rosales *et al.,* 2003; Petrovic *et al.,* 2003; Lara-Martín *et al.,* 2006; Céspedes *et al.,* 2008) que les PBDE (Fabrellas *et al.,* 2004; Clarke *et al.,* 2008; Ricklund *et al.,* 2009). Pour les PBDE, le taux de récupération est bon pour tous les composés (> 65 %), sauf pour le BDE-209 pour lequel il est faible (inférieur à 40 %). Il semblerait que ceci soit dû à une forte adsorption de cette molécule au niveau de l'appareil et des tubes (Covaci *et al.*, 2003).

2.3.4. EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE (SFE)

Ce procédé récemment développé repose sur la faible viscosité et le fort pouvoir de solvatation des fluides supercritiques (aux conditions de pressions et de températures caractéristiques du point critique). Le fluide fréquemment utilisé est le CO_2 supercritique. Une équipe a récemment publié une étude sur l'analyse des PBDE dans la poussière en utilisant la SFE avec du R134a, un fluide réfrigérant hydrofluorocarboné (Calvosa *et al.*, 2010). Les durées d'extraction sont inférieures à une heure et les volumes de solvants nécessaires sont faibles (inférieurs à 5 mL). Cependant, la mise en place de la méthode analytique via cette technique est laborieuse et dépend de la matrice étudiée. De plus, il semblerait que la SFE soit moins reproductive que le Soxhlet pour l'analyse des PBDE (Covaci *et al*., 2003) et qu'elle dégraderait de façon excessive le BDE-209 (Kierkegaard *et al*., 2009). Par conséquent, les procédés décrits précédemment ont trouvé davantage d'applications, notamment pour les PBDE (van Leeuwen *et al.*, 2008).

2.3.5. EXTRACTION ASSISTEE PAR MICRO-ONDES (MAE)

L'extraction assistée par micro-ondes fonctionne grâce aux interactions onde-matière, qui entraînent la transformation de l'énergie électromagnétique des micro-ondes en chaleur. Cette chaleur permet de libérer les polluants adsorbés sur les particules. Il existe deux types de systèmes d'extraction à micro-ondes : systèmes ouverts (à pression atmosphérique) ou systèmes fermés (sous pression). Ce mode de chauffage est bien homogène et permet une extraction en quelques dizaines de minutes. En revanche, il requiert une optimisation de plusieurs paramètres importants : la durée d'extraction, la température et/ou la puissance des micro-ondes et la nature du solvant. La nature diélectrique du solvant est un facteur critique dans la mesure où elle détermine l'efficacité du chauffage. L'échauffement sera d'autant plus élevé que la constante diélectrique du solvant sera grande. Ainsi, les solvants qui absorbent le mieux les micro-ondes sont le méthanol, l'éthanol et le dichlorobenzène. L'acétone et l'éthylacétate permettent d'obtenir un chauffage correct. En revanche, le dichlorométhane et le chloroforme absorbent peu les micro-ondes (van Leeuwen *et al.*, 2008). L'hexane, quant à lui, ne provoque aucun échauffement ; il est dit transparent. Des solvants ayant des caractéristiques diélectriques opposées peuvent néanmoins être utilisés sous forme de mélange (Sanchez-Prado *et al*., 2010). Cette méthode d'extraction est adaptée à la plupart des

polluants organiques persistants, y compris les composés thermolabiles. Elle a été utilisée pour l'analyse des AP dans les MES (Cailleaud *et al.*, 2007) et les sédiments (Liu *et al.*, 2004a) et l'analyse des PBDE dans les MES (Wurl *et al.,* 2006; Cailleaud *et al.,* 2007), les boues de STEP (Shin *et al*., 2007) et les sédiments (Yusa *et al*., 2006). Sanchez-Prado *et al.* (2010) rapportent de nombreuses autres utilisations de cette méthode d'extraction (poussières, biota, etc.) pour plusieurs familles de polluants émergents (retardateurs de flammes, surfactants, produits de soins corporels et produits pharmaceutiques).

Dans des conditions de fonctionnement optimisées, les rendements d'extraction des PBDE par MAE sont similaires à ceux obtenus par Soxhlet (van Leeuwen *et al.*, 2008). Shin *et al.* (2007) ont comparé les méthodes Soxhlet et MAE pour les BDE-47, 99, 100, 138, 153, 154, 183 et 209, dans des boues de STEP, à deux niveaux de dopage (20 ng et 500 ng pour le BDE-209 et 10 ng et 250 ng pour les autres congénères). Les rendements obtenus sont similaires pour la plupart des congénères mais une nette amélioration par MAE est observée pour le BDE-209 : de 35 % à 100 % pour un niveau de dopage élevé et de quasi-nul à 100 % à faible niveau de dopage (Shin *et al*., 2007).

D'après la revue bibliographique de Sanchez-Prado *et al.* (2010) sur la méthode MAE, les cycles d'extraction ont une durée comprise entre 10 min et 35 min pour les AP et les PBDE. La température varie entre 75 °C et 152 °C mais la plupart des études sont réalisées à 110-115 °C. Les solvants d'extraction utilisés sont assez variés. Pour les AP et le BPA, le dichlorométhane et le méthanol (seuls ou en mélange) sont les plus courants. L'acétone et le mélange hexane/acétone sont également cités. Liu *et al.* (2004a) ont comparé plusieurs solvants pour l'extraction MAE de sédiments : méthanol, éthylacétate et deux mélanges hexane/acétone (1:1 et 1:4). Pour le BPA, peu de différences sont observées entre les quatre solvants ; pour l'OP et le 4-NP, les meilleurs rendements sont obtenus avec le mélange hexane/acétone (1:1) mais dans tous les cas, le rendement est supérieur à 80 %. Pour les PBDE, l'hexane et le dichlorométhane (seuls ou en mélange) sont les solvants d'extraction les plus fréquemment utilisés. Les mélanges hexane/acétone et hexane/eau sont également mentionnés.

Une méthode miniaturisée a été récemment développée (Anastassiades *et al.*, 2003) pour la recheche de pesticides dans des échantillons agro-alimentaires (fruits, légumes, céréales, lait, vin, miel, etc.). Cette méthode appelée QuEChERS (acronyme de Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe pour rapide, facile, bon marché, efficace et sûre) repose sur une extraction liquide-liquide associée à une agitation manuelle. La purification consiste en une extraction par centrifugation en présence d'une petite quantité de support SPE (SPE dispersive). Cette méthode comprend un nombre limité d'étapes, présente une faible consommation de solvants (environ 15 mL), une quantité raisonnable d'échantillon (environ 15 g) et sa durée ne dépasse pas 20 minutes. Cette méthode n'est toutefois pas adaptée aux matrices environnementales.

La plupart de ces techniques d'extraction ne sont pas suffisamment sélectives pour s'affranchir d'une étape de purification, laquelle permet de réduire la co-élution des interférents (lipides, soufre, acides gras et acides humiques, etc.) et de limiter les effets de matrice. De plus, l'étape de purification peut permettre un fractionnement simultané de l'échantillon, pour pouvoir récupérer séparément les différentes familles de polluants.

2.4.TECHNIQUES DE PURIFICATION

Il existe des méthodes destructives ou non-destructives pour éliminer les lipides, acides gras et acides humiques.

La méthode destructive la plus répandue est le traitement à l'acide sulfurique, soit par ajout direct dans l'échantillon, soit en imprégnant d'acide une colonne de silice sur laquelle l'échantillon est déposé. Ce traitement est quasi-systématique dans le cas de l'analyse des PBDE (Annexe 2). Cependant, certains composés peuvent être dégradés sous l'action de l'acide. Dans ce cas, il est possible d'utiliser des méthodes non-destructives, telles que la chromatographie d'exclusion stérique ou la chromatographie d'adsorption.

La chromatographie d'exclusion stérique, également appelée chromatographie par perméation sur gel (Gel Permeation Chromatography, GPC), repose sur la différence de taille des molécules. Les colonnes chromatographiques sont remplies d'une phase stationnaire composée d'un gel de polymères. Suivant leur taille, les molécules éluées peuvent plus ou moins pénétrer dans les pores du polymère. Les molécules sont d'autant plus retenues qu'elles sont de petite taille. Cette technique est surtout utilisée pour les échantillons biologiques (tissus graisseux, organismes vivants, etc.). Son utilisation pour l'analyse des AP n'est pas mentionnée dans la littérature. Pour les PBDE, seules trois publications ont été recensées au cours de cette étude (de Boer *et al.*, 2003; Thanner *et al.*, 2004; Knoth *et al.*, 2007). En outre, la chromatographie d'exclusion stérique nécessite une deuxième purification pour pouvoir éliminer correctement tous les lipides et pour séparer les différents polluants organiques entre eux.

Le fractionnement de l'échantillon en vue de la récupération des PBDE et des AP séparément peut être réalisé par chromatographie d'adsorption sur des adsorbants neutres tels que le gel de silice, l'alumine ou le silicate de magnésium généralement désigné sous le terme Florisil (Covaci *et al.,* 2003). Il existe également des colonnes multicouches constituées de différentes combinaisons entre gel de silice neutre, acide ou basique, oxyde d'alumine, etc. (Kierkegaard *et al.,* 2009). Ces colonnes multicouches sont très utilisées dans le cas de l'analyse des PBDE, aussi bien pour la phase dissoute que particulaire (Annexe 2). Pour les PBDE, un traitement au cuivre activé est également recommandé pour l'élimination du souffre. Il peut être réalisé par ajout direct de cuivre activé dans l'échantillon ou par dépôt de cuivre activé en haut de la colonne sur laquelle l'échantillon est purifié.

Pour les AP, la purification est très rare pour la phase dissoute et peu répandue pour la phase particulaire. Des étapes de purification sur gel de silice (Isobe *et al.,* 2001), colonne Florisil (Arditsoglou *et al.*, 2008) ou alumine (Janex-Habibi *et al.*, 2009) sont néanmoins reportées dans le cas de matrices complexes. Pour l'analyse des AP dans les sédiments, Arditsoglou *et al.* (2008) ont testé plusieurs techniques de purification : SPE Oasis HLB, SPE C-18, Florisil, gel de silice et mélange d'alumine et de silice. Il s'avère que la plupart de ces techniques n'éliminent pas suffisamment d'interférents pour permettre d'identifier les polluants recherchés. Néanmoins, les meilleurs résultats sont obtenus sur colonne Florisil pour laquelle trois solvants d'élution sont testés : acétonitrile, acétone et acétate d'éthyle. Ce sont ces deux derniers solvants qui conduisent aux meilleurs rendements. Liu *et al*., (2004a) ont utilisé des colonnes de gel de silice pour la purification de sédiments en vue d'analyser le BPA, l'OP et le 4-NP. Des rendements supérieurs à 80 % ont été obtenus pour les trois composés avec deux mélanges éthylacétate/hexane testés comme éluant (4:6 et 2:8). Il semblerait cependant que la purification sur diverses phases adsorbantes puisse atténuer le rapport signal sur bruit (S/N) dans certains cas. Ainsi, la purification de 50 mL d'effluents de STEP dopés à 100 ng/L conduit à une réduction du ratio S/N de plus de 50 % pour le 4-NP, de plus de 70 % pour le NP1EC et de la disparition du signal de l'OP1EC, aussi bien sur adsorbant Florisil que gel de silice et alumine (Stavrakakis, 2007). Toutefois, un gain de plus de 300 % du ratio S/N est observé pour le BPA dans le cas d'une purification sur alumine.

CONCLUSIONS SUR LA SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette étude bibliographique souligne l'ubiquité des PBDE et des AP dans divers compartiments environnementaux. Malgré les réglementations en vigueur, les études récentes continuent de relever leur présence à des niveaux élevés. Du fait de leur potentiel de perturbation endocrinienne, il est essentiel, à terme, de réduire leurs niveaux de contamination, voire d'éliminer ces molécules des milieux aquatiques.

Les STEP sont de véritables interfaces entre certaines sources de ces contaminants (sources domestiques et/ou industrielles) et le milieu récepteur. Elles sont donc au cœur de cette problématique. Les performances des STEP vis-à-vis des PBDE et des AP sont élevées dans l'ensemble, supérieures à 80, voire 90 %. Cependant, la plupart de ces études portent sur le procédé boues activées. Peu de recherches sont menées à l'échelle de l'ouvrage et les données sur l'efficacité du traitement primaire sont parfois contradictoires, aussi bien pour les PBDE que pour les AP.

L'étude menée dans ce travail de thèse répond donc à un manque de connaissances, à la fois sur les traitements primaires et sur le procédé de biofiltration, largement répandu en zones urbaines. De plus, les données sur les rejets urbains par temps de pluie sont quasi-inexistantes pour les PBDE et les AP. L'étude de la qualité des eaux usées par temps sec et par temps de pluie apportera des premières informations. Enfin, aucune étude ne porte sur le fonctionnement dégradé des STEP (par temps de pluie) : s'y intéresser représente la principale originalité de ce travail.

Du point de vue analytique, même si les PBDE et les AP sont recherchés depuis plusieurs dizaines d'années, les méthodes proposées ne sont pas toujours adaptées. Par exemple, alors que des étalons internes sont commercialement disponibles pour la plupart des molécules ciblées dans cette étude, certaines équipes continuent de quantifier ces composés par étalonnage externe. Pour les AP, l'analyse séparée des phases dissoute et particulaire n'est pas systématique. Certains travaux rapportent des concentrations pour la phase dissoute uniquement, alors que dans les eaux usées la phase particulaire est souvent majoritaire. La première partie de ces travaux de recherche a donc consisté à mettre en place au LEESU une méthode d'analyse des PBDE par GC-MS et des AP par LC-MSMS, appliquée aux phases dissoute et particulaire des eaux usées. La méthode développée permet une quantification par étalonnage interne.

PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES

Cette partie présente les aspects expérimentaux mis en place au cours de cette thèse. Le chapitre 4 présente le fonctionnement des ouvrages de traitement des deux stations, Seine-Centre et Seine-Amont. Le suivi des paramètres d'exploitation par temps sec et par temps de pluie qui a permis de mettre au point les stratégies d'échantillonnage est également détaillé. Enfin, les caractéristiques des échantillons prélevés sont précisées et leur représentativité est évaluée.

A chaque prélèvement, les analyses des matières en suspension et du carbone organique dissous et particulaire sont réalisées au LEESU. En parallèle, un panel de paramètres globaux plus complet est analysé par le laboratoire d'analyse du SIAAP. Les différents paramètres analysés ainsi que leur protocole sont détaillés dans le chapitre 5.

Un travail important de développement de méthodes analytiques et/ou d'adaptation de protocoles existants à de nouvelles matrices et à de nouveaux appareils a été mené au cours de cette thèse. Le chapitre 6 expose dans un premier temps les paramètres chromatographiques retenus pour l'analyse des PBDE en GC-MS et des AP en LC-MSMS. Dans un second temps, les tests réalisés pour optimiser la préparation des échantillons et la quantification des molécules sont détaillés.

CHAPITRE 4 : DESCRIPTION DES SITES ET DES CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE

1. PRESENTATION GENERALE DES SITES D'ETUDE

Deux stations d'épuration du SIAAP (Service Public de l'Assainissement Francilien) ont été retenues dans le cadre de cette recherche. Il s'agit de la station d'épuration de Seine-Centre, située à Colombes dans le département des Hauts-de-Seine, et de Seine-Amont, située sur la commune de Valenton dans le département du Val-de-Marne (Figure 35).

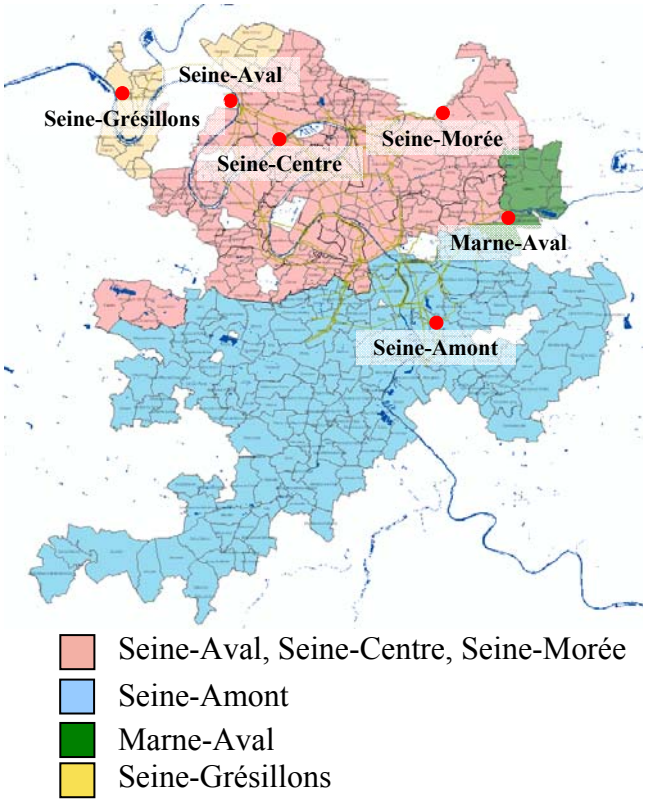


Figure 35 : Carte des bassins versants des usines du SIAAP

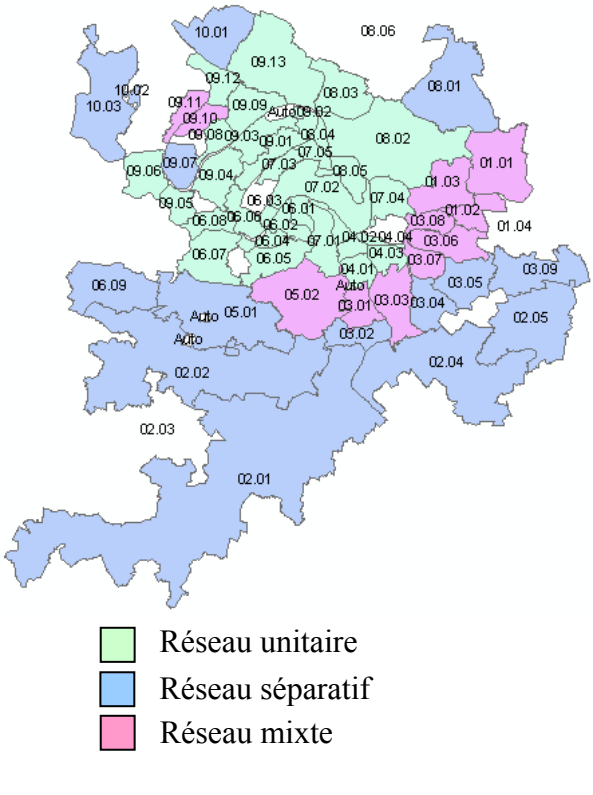


Figure 36 : Carte des secteurs d'apports et du type de réseaux alimentant les usines du SIAAP

La station Seine-Centre traite chaque jour 240 000 m^3 d'eaux usées générées par près de 800 000 équivalents-habitants, soit un débit nominal de 2,8 m^3/s. Le bassin versant qui alimente cette station est relativement vaste et est commun aux usines de Seine-Aval et de Seine-Morée (Figure 35). La Direction des flux du SIAAP gère les flux et les dirige vers les usines concernées. Ce bassin versant est drainé en grande majorité par un réseau unitaire (Figure 36). Les eaux sont essentiellement d'origine domestique.

La station Seine-Amont traite chaque jour les eaux usées générées par près de 1 100 000 équivalents-habitants, collectées dans le sud et le sud-est de Paris. La station est alimentée par 3 émissaires (VL2, CROSNE et SESAME), lesquels drainent des eaux de natures très différentes. SESAME, raccordé à Seine-Amont depuis mai 2010, est interconnecté avec la station d'Achères (Seine-Aval) et apporte des eaux collectées en réseau unitaire. CROSNE est un émissaire qui collecte des eaux usées en réseau séparatif, issues du sud-est de Paris. Cependant, des raccordements unitaires doivent être présents, du fait que les débits de cet émissaire augmentent par temps de pluie. La capacité de la station atteint 600 000 m^3/j mais le débit traité s'approche plutôt de 400 000 m^3/j. Environ 20 à 25 % du flux est d'origine industrielle. Selon l'exploitant de Seine-Amont, l'usine Sanofi-Aventis est un important vecteur de phosphore, tandis que l'usine de fabrication de levures Bio-Springer contribue de façon importante au carbone et au souffre.

Les surfaces des bassins versants qui alimentent chacune des deux STEP ne sont pas précisément connues par le SIAAP, du fait de la complexité de la gestion des flux dans les réseaux et de la connectivité des différents réseaux. A l'image de ce qui peut se faire en hydrologie urbaine, il n'est donc pas possible dans cette étude de calculer des flux de micropolluants en g/ha. Cependant, les résultats en Ile-de-France de l'action nationale 3RSDE (recherche et réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau) ont montré une certaine présence de raccords de rejets industriels à la station Seine-Amont, à la différence de la station Seine-Centre (RSDE, 2007). Ainsi, sur les 232 établissements industriels étudiés en Ile-de-France, 68 % sont raccordés à une station d'épuration. Parmi ces rejets raccordés, 40 % sont acheminés à l'usine Seine-Aval (à Achères), 12 % sont raccordés à Seine-Amont et Seine-Centre n'en reçoit aucun.

En termes de procédés, la station Seine-Centre est une usine moderne, mise en service en 1998. Construite sur une surface de 4 hectares et implantée en milieu urbanisé, elle est entièrement confinée et comprend des procédés de traitement modernes très compacts. L'usine Seine-Amont a été construite en plusieurs phases. La première demi-tranche a été mise en service en 1987. La station est gérée par le SIAAP qui en délègue l'exploitation à la société Degrémont (Suez-Environnement). A la différence de Seine-Centre, l'usine de Seine-Amont, construite sur une surface de 80 hectares, comprend des ouvrages non compacts et disposés à l'air libre.

2. STATION D'EPURATION SEINE-CENTRE

2.1. FONCTIONNEMENT ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-CENTRE PAR TEMPS SEC

2.1.1. DESCRIPTION DES PROCEDES DE SEINE-CENTRE PAR TEMPS SEC

Le traitement des eaux résiduaires urbaines comprend trois étapes : un pré-traitement, un traitement primaire par décantation lamellaire physico-chimique et un traitement biologique par biofiltration (Figure 37). Le pré-traitement inclut un dégrillage (4 pré-grilles de maille 40 mm puis 4 grilles de maille 15 mm), un dessablage - déshuilage (6 bassins de 950 m^3 dont 3 en service par temps sec) et un tamisage (6 tamis de maille 6 mm). Cette étape permet d'éliminer les gros déchets flottants, les graviers et une partie des graisses, ce qui protège et fiabilise les ouvrages de traitement situés en

aval. L'étape suivante est un traitement physico-chimique qui consiste en une décantation lamellaire (9 décanteurs lamellaires de type Densadeg® dont 3 en service par temps sec, d'une surface unitaire de 140 m^2, et d'une vitesse de décantation au miroir allant jusqu'à 35 m/h), favorisée par l'ajout de coagulant-floculant (30 g/m^3 de chlorure ferrique $FeCl_3$ et 0,5 g/m^3 de polymère anionique). Cette étape vise à abattre une part importante des MES et du phosphore par précipitation des ions PO_4^{3-} avec les ions ferriques. Le temps de séjour hydraulique dans le décanteur ne dépasse pas 30 minutes. La décantation physico-chimique est suivie d'un tamisage (5 tamis de maille 1,5 mm) puis du traitement biologique. Par temps sec, la biofiltration (procédé biologique à cultures fixées) est effectuée sur 3 étages de biofiltres submergés (Figure 37) et permet l'élimination complète de la pollution carbonée et azotée (nitrification et dénitrification).

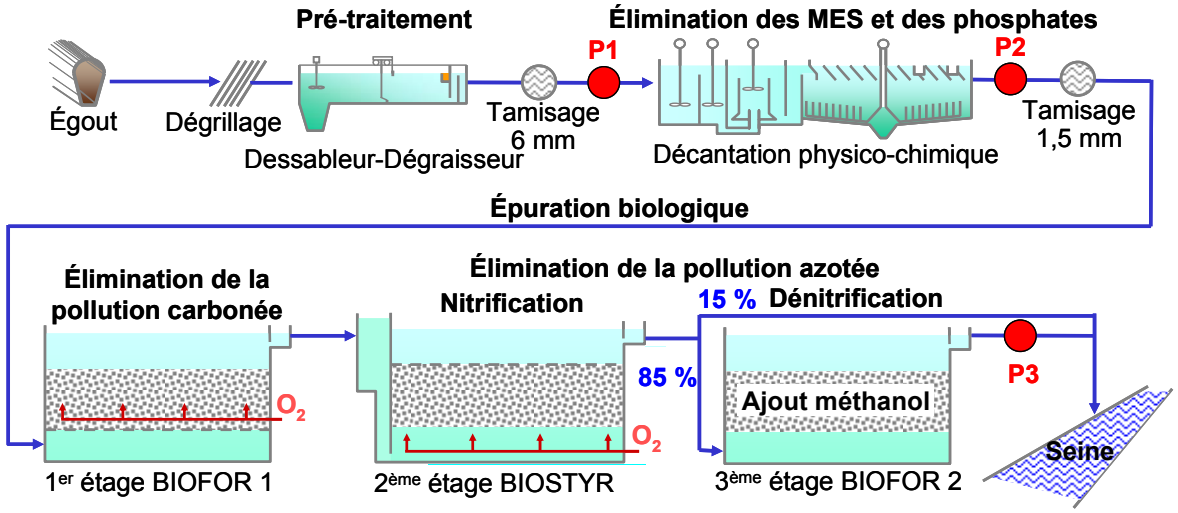
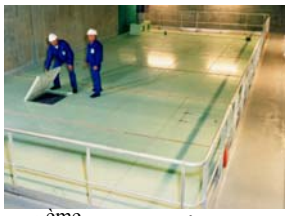


Figure 37 : Fonctionnement de la station Seine-Centre par temps sec (Rocher *et al.*, 2006)

Le temps de séjour hydraulique dans chaque étage ne dépasse pas 20 minutes. Le premier étage nommé Biofor 1 est constitué de filtres biologiques de type Biofor® (jusqu'à 24 filtres en service), de surface unitaire de 104 m^2, remplis de billes d'argile expansée (Biolite®) et aérés par un dispositif placé à la base du matériau filtrant (vitesse en air de 9,3 m/h). Sur ce premier étage, une biomasse majoritairement constituée de bactéries hétérotrophes aérobies colonise le matériau filtrant et dégrade la pollution carbonée véhiculée par l'effluent. Environ 70 % des particules non piégées lors de la décantation sont également retenues sur cet étage (Rocher *et al.*, 2008). Le deuxième étage comprend des filtres biologiques de type Biostyr® (jusqu'à 29 filtres en service), de surface unitaire de 111 m^2, remplis de billes de polystyrène (Biostyrène®) et également aérés par un dispositif placé à la base du matériau filtrant (vitesse en air de 8 m/h). Sur ce deuxième étage, la limitation du carbone organique, dégradé sur l'étage précédent, favorise le développement d'une biomasse nitrifiante (Rocher *et al.*, 2006). Le passage de l'effluent sur les biofiltres colonisés par ces bactéries s'accompagne donc de l'oxydation de la pollution ammoniacale en nitrates (processus de nitrification par formation de l'ammoniaque en nitrites puis en nitrates). Le dernier étage nommé Biofor 2 est composé de filtres biologiques de type Biofor® (jusqu'à 12 filtres en service). Cet étage, non aéré, est destiné à la dénitrification des eaux usées, laquelle nécessite dans cette configuration l'ajout d'une source de carbone exogène (méthanol). Les critères d'ajout de méthanol sont basés sur le rapport C/N (avec N, la concentration des NOx en entrée), qui varie entre 2,3 et 2,8. Sur cet étage, les conditions d'anoxie et la présence de carbone organique (par l'ajout de méthanol) favorisent le développement d'une population bactérienne hétérotrophe aérobie facultative qui consomme le carbone organique et utilise les nitrates comme oxydant. Les nitrates produits sur l'étage précédent sont donc réduits en nitrites, eux-mêmes réduits en azote gazeux (N_2), lors du passage de l'effluent sur ce troisième étage. Les principaux ouvrages de la station Seine-Centre sont illustrés Figure 38.

Décanteur primaire

1er étage Biofor 1


2ème étage Biostyr

3ème étage Biofor 2

Figure 38 : Principaux ouvrages de la station Seine-Centre

Il est à noter que 15 % du flux sortant du 2ème étage est rejeté directement, sans passer par le 3ème étage. Les eaux rejetées dans la Seine sont donc le mélange des eaux traitées en sortie du 3ème étage et les eaux by-passées en sortie du 2ème étage (Figure 37). Ce mélange respecte la Directive européenne sur les Eaux Résiduaires Urbaines qui limite à 10 mgN/L les rejets en azote en zone sensible. Ce seuil est plus strict que celui fixé par arrêté préfectoral et auquel est soumise l'usine Seine-Centre (20 mgN/L). Le by-pass du 3ème étage permet ainsi d'économiser des réactifs (du méthanol) et de l'énergie.

2.1.2. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA STATION SEINE-CENTRE PAR TEMPS SEC

2.1.2.1. Variabilité des débits traités

L'analyse des débits horaires en entrée de Seine-Centre sur une durée de 13 mois (du 01/01/2010 au 31/01/2011) montre que les débits traités sont relativement stables. En effet, le débit moyen journalier, calculé à partir des débits horaires des journées de temps sec (n = 328), s'élève à 233 900 m^3/j avec un coefficient de variations de 3 % seulement. Une analyse plus fine de cette base de données montre qu'il y a peu de différences entre les jours de semaine (44 < n < 48), les week-end (43 < n < 45) et les jours fériés (n = 9) (Figure 36).

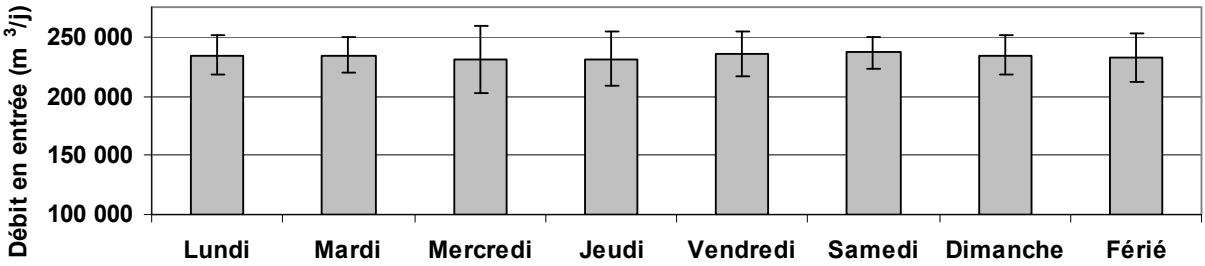


Figure 39 : Débits journaliers par temps sec en entrée de Seine-Centre en fonction du jour de la semaine

L'analyse des débits horaires traités selon la plage horaire considérée montre des débits relativement stables, autour de 10 000 m^3/h (Figure 40). Des variations sont néanmoins observées, avec une diminution du débit traité suivie d'une augmentation entre 4h00 et 11h00. Ces variations sont liées aux rythmes des activités humaines. Une tendance similaire est observée pour les jours de semaine, les week-end ou jours fériés.

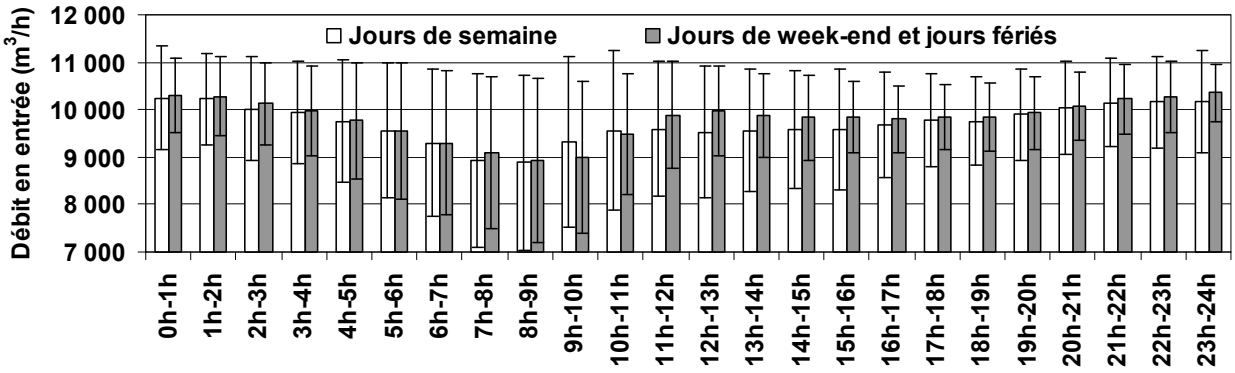


Figure 40 : Débits horaires par temps sec en entrée de Seine-Centre

2.1.2.2.Variabilité des paramètres globaux

Afin de mieux cerner la variabilité de certains polluants au cours d'une journée, il est possible d'établir des pollutogrammes sur 24h. Un seul pollutogramme de ce type a été réalisé par les équipes du SIAAP pour les paramètres globaux (du 01/04/2009, 7h00 au 02/04/2009, 7h00). Il comprend les concentrations en MES, DCO, DBO_5, NTK, NH_4^+, Ptot et PO_4^{3-} (Figure 41). Etant donné les données disponibles limitées, ce pollutogramme ne permet que d'établir des tendances au cours de la journée.

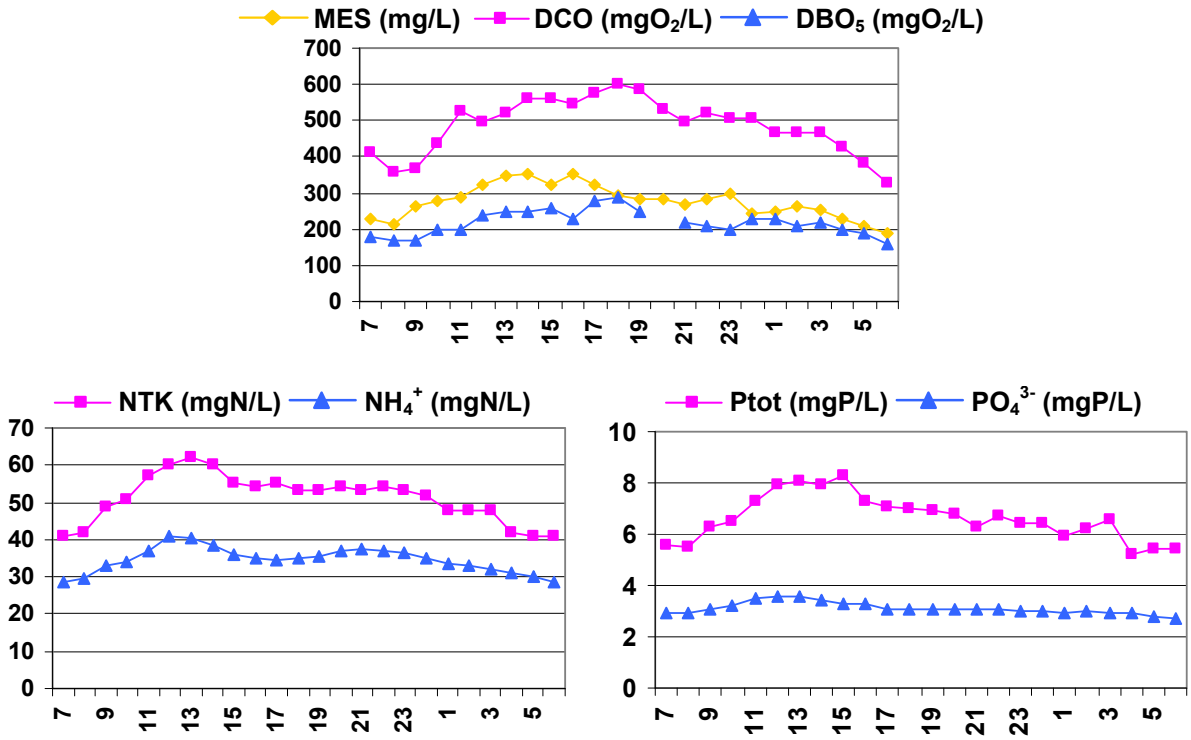


Figure 41 : Pollutogramme MES, DCO, DBO_5, NTK, NH_4^+, Ptot et PO_4^{3-} en entrée de Seine-Centre par temps sec (du 1er au 2 avril 2009)

Sur le pollutogramme disponible, une évolution synchronisée entre azote et phosphore est observée. Au cours d'une journée, le phosphore augmente entre 8h00 et 13h00 pour décroître par la suite. L'azote suit la même tendance. Le rapport des quartiles d25/d75 est compris entre 80 et 90 % pour tous ces paramètres. Pour les MES, la DCO et la DBO_5, les valeurs les plus élevées sont observées entre 16h00 et 18h00.

2.1.2.3.Conductivité de temps sec

La conductivité de temps sec est relativement stable pour les eaux brutes de Seine-Centre. La valeur moyenne sur 1 983 mesures (suivi en continu du 18 mars au 20 avril 2010 avec une valeur toutes les 15 minutes en écartant les jours de pluie) est de 1 137 ± 62 µS/cm. Une légère variation au cours de la journée est néanmoins observée (Figure 42) : la conductivité des eaux brutes est maximale vers 9h00 et 21h00 ; elle est minimale vers 5h00 et 13h00.

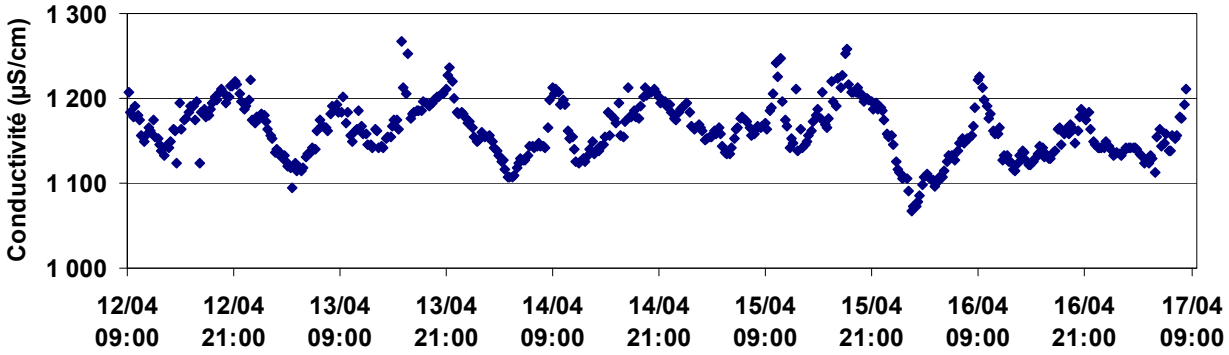


Figure 42 : Conductivité des eaux brutes sur Seine-Centre

2.1.3. ECHANTILLONNAGE ET CARACTERISTIQUES DES CAMPAGNES SUR SEINE-CENTRE PAR TEMPS SEC

Les dispositifs de prélèvement utilisés sont des préleveurs automatiques (Sigma SD 900, HACH) placés en poste fixe et réfrigérés à 4°C. L'aspiration de l'effluent est réalisée à l'aide d'une pompe à vide. Le tuyau de prélèvement est en téflon (Tygon® SE 200, diamètre interne de 12,8 mm et diamètre externe de 16 mm). Le flaconnage utilisé est un monoflacon de 20 litres en verre, préalablement lavé au détergent et grillé à 500 °C.

Un blanc « préleveur » a été réalisé en duplicat avant les campagnes pour vérifier que le dispositif n'induit pas de source d'AP et de PBDE. Pour cela, 1 litre d'eau du robinet a été analysé en duplicat sans passage et avec passage dans le préleveur (l'eau du robinet circule en circuit fermé pendant 30 minutes avant le prélèvement). Les PBDE ne sont pas détectés, tandis que pour les AP, les concentrations trouvées dans les échantillons passés dans le préleveur ne sont pas très différentes de l'échantillon d'eau du robinet analysé directement (Figure 43).

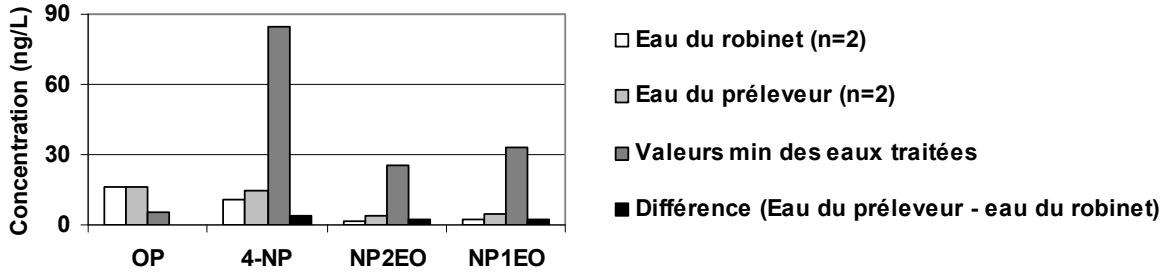


Figure 43 : Concentrations en AP dans le blanc « préleveur »

Pour l'OP et le 4-NP, la contribution du préleveur est évaluée à moins de 4 % ; pour les NP1EO et NP2EO, elle est inférieure à 10 %.

Pour étudier les traitements primaire et secondaire (décantation lamellaire physico-chimique et unité complète de biofiltration), trois préleveurs ont été positionnés en amont et en aval des 9 décanteurs lamellaires et à la sortie de la biofiltration (P1, P2 et P3, Figure 37). Les préleveurs ont été positionnés de sorte qu'il n'y ait pas de recirculation des eaux de process (eaux de lavage des biofiltres, jus issus du traitement des boues, etc.) entre les points de prélèvement. De plus, la biofiltration a été étudiée dans sa globalité (entrée et sortie du traitement biologique et non les trois étages séparément). Le préleveur P3 a donc été placé en sortie du 3ème étage et non au point de mélange des eaux rejetées.

Par temps sec, des échantillons moyens 24 heures en monoflacons ont été considérés. L'asservissement au débit n'a pas été possible pour des raisons techniques. Les préleveurs ont donc été asservis au pas de temps. Pour P1 et P2, 100 mL ont été collectés toutes les 15 minutes, soit 10 L environ sur 24 heures. Pour P3, 200 mL ont été collectés toutes les 15 minutes soit 19 L environ sur 24 heures. Le volume d'eau échantillonné dépend de la concentration en MES aux différents points de prélèvement, l'objectif étant de récupérer entre 100 et 200 mg de matière sèche pour analyser les micropolluants en phase particulaire. Le temps de séjour hydraulique dans les différents procédés étant très court, les 3 préleveurs sont déclenchés simultanément.

Les campagnes de temps sec sur Seine-Centre ont été menées sur une période de deux semaines, en janvier 2010. Les informations sur ces campagnes sont récapitulées Tableau 50.

Tableau 50 : Campagnes de temps sec sur la station Seine-Centre

Période de prélèvement	Jour de la semaine	Débit sur les 24 heures de prélèvement (m^3/j)
du 04/01/2010 8h00 au 05/01/2010 8h00	lundi/mardi	225 873
du 05/01/2010 8h00 au 06/01/2010 8h00	mardi/mercredi	232 468
du 06/01/2010 8h00 au 07/01/2010 8h00	mercredi/jeudi	239 396
du 10/01/2010 8h00 au 11/01/2010 8h00	dimanche/lundi	216 234
du 11/01/2010 8h00 au 12/01/2010 8h00	lundi/mardi	227 553

En dépit de quelques précipitations mineures (0,4 mm pour le 6 janvier et 0,8 mm pour le 7 janvier selon la station météorologique de Paris-Montsouris), la station Seine-Centre est restée en configuration temps sec ces jours-là. Le relevé des débits horaires sur la période des prélèvements (Figure 44) montre des profils similaires pour les 5 campagnes de temps sec : une diminution du débit entre minuit et 8h00 ; un premier pic entre 11h00 et 13h00 ; une faible diminution jusqu'à 19h00 puis un deuxième pic entre 19h00 et minuit. Ces profils sont proches de ceux observés Figure 40 sur une moyenne de 328 jours mais la variation liée aux activités humaines est plus marquée Figure 44.

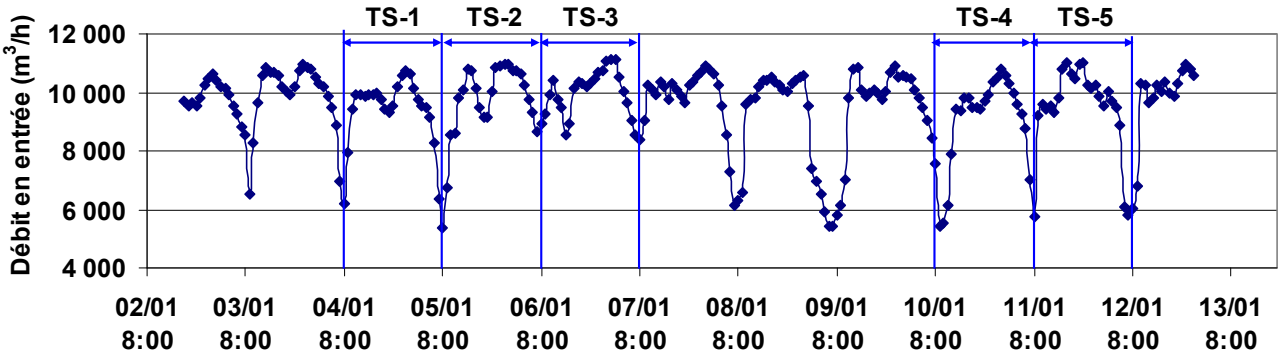


Figure 44 : Débits horaires en entrée de Seine-Centre lors des campagnes réalisées par temps sec

Les 6 et 7 janvier, la diminution du débit jusqu'à 8h00 du matin n'est pas aussi forte que celle observée les autres jours. Ceci est probablement dû aux apports dans le réseau liés aux chutes de flocons de neige.

2.2. FONCTIONNEMENT ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-CENTRE PAR TEMPS DE PLUIE

2.2.1. DESCRIPTION DES PROCEDES DE SEINE-CENTRE PAR TEMPS DE PLUIE

La particularité de la station Seine-Centre est qu'elle peut moduler sa configuration par temps de pluie pour traiter des débits plus importants (jusqu'à 8,5 m^3/s). Au niveau du pré-traitement, les 6 bassins de dessablage-déshuilage sont alors en service, contre 3 par temps sec. De même, le nombre de décanteurs lamellaires peut varier de 3 à 9 selon le débit entrant (un décanteur supplémentaire est mis en service tous les 1,2 m^3/s de plus à traiter). La filière de biofiltration est également modifiée : le troisième étage (Biofor 2) est mis en dérivation des deux autres (Figure 45). Dans cette configuration, 70 % du débit passe sur les étages Biofor 1 et Biostyr disposés en série. Ces 2 étages visent à éliminer la pollution carbonée et une partie de la pollution azotée (nitrification partielle). Les 30 % restant ne passent que sur l'étage Biofor 2, qui est alors aéré, et qui permet une élimination partielle de la pollution carbonée.

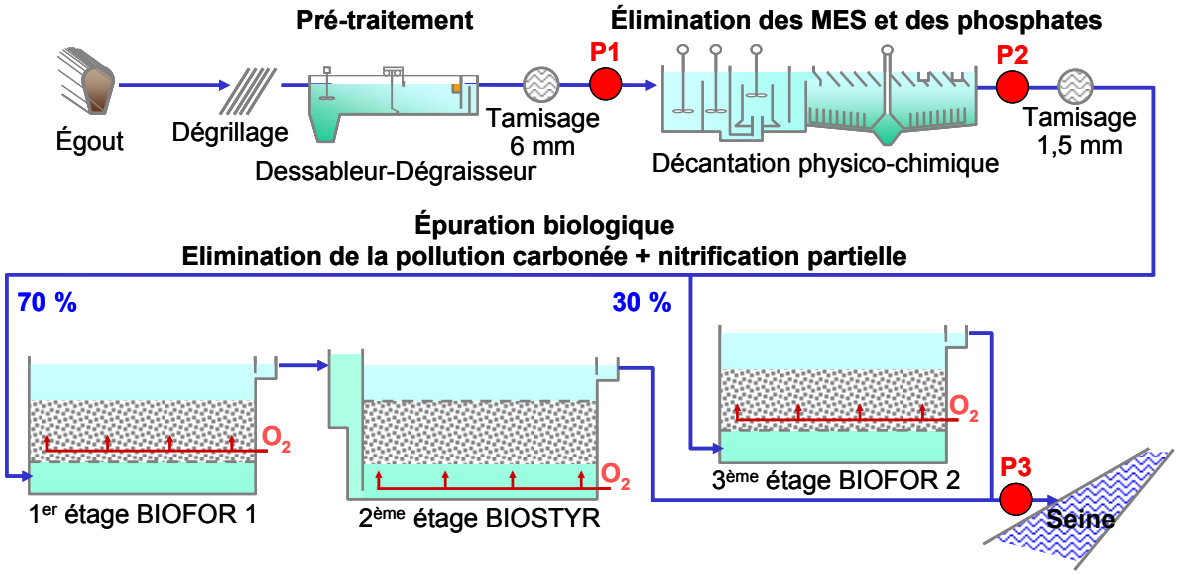


Figure 45 : Fonctionnement de la station Seine-Centre par temps de pluie

Le nombre de décanteurs et de biofiltres en fonctionnement sur chaque étage et les débits massiques de chlorure ferrique et de polymère sont adaptés en fonction du débit d'eaux brutes entrant.

2.2.2. CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-CENTRE PAR TEMPS DE PLUIE

Outre le fait de prélever des échantillons par temps de pluie, le critère le plus contraignant pour les campagnes sur la station de Seine-Centre est de faire les prélèvements lorsque la station est en configuration de temps de pluie. Ce passage en configuration de temps de pluie intervient parfois plusieurs heures après le début de la pluie. Il ne dépend ni des débits en entrée, ni de la qualité des eaux brutes mais uniquement de la gestion des flux au niveau des réseaux du SIAAP. Ces

changements de configuration n'étant pas programmables, le déclenchement des préleveurs a été manuel et restreint aux jours et heures ouvrés. De plus, la durée de ce fonctionnement spécifique est limitée et n'est pas déterminée à l'avance. Afin de s'assurer que les volumes prélevés soient suffisants, des échantillons moyens ont été constitués en monoflacons par asservissement au pas de temps sur une période de 2-3 heures maximum. Dans la configuration de temps de pluie, le préleveur P3 est situé avant rejet, après le mélange des deux filières de traitement (Figure 45).

Afin de vérifier que l'eau échantillonnée a bien les caractéristiques d'eaux de temps de pluie, une mesure de la conductivité est effectuée avant de déclencher les préleveurs, ainsi qu'à la fin du prélèvement dans l'échantillon moyen.

La conductivité typique des eaux usées collectées dans le réseau unitaire parisien est comprise entre 1 000 et 1 300 µS/cm (Kafi-Benyahia, 2006). A l'inverse, selon cette étude, la conductivité des eaux de ruissellement sur la même zone est comprise entre 56 et 141 µS/cm. La mesure de la conductivité dans les effluents de temps de pluie arrivant à la station permet donc de remonter à la proportion des eaux pluviales et des eaux usées selon les Équation 4 et Équation 5. L'hypothèse est faite que la conductivité des eaux usées et des eaux pluviales est constante au cours de la pluie.

$$\sigma_{moy} = \sigma_{EU} \times f_{EU} + \sigma_{EP} \times f_{EP} \quad \text{avec} \quad f_{EU} = 1 - f_{EP} \qquad \textbf{Équation 4}$$

et σ_{moy} : la conductivité dans un effluent de temps de pluie donné (µS/cm)
σ_{EU}: conductivité typique dans les eaux usées unitaires (µS/cm)
σ_{EP} : conductivité typique dans les eaux pluviales (µS/cm)
f_{EU} : proportion d'eaux usées dans l'effluent de temps de pluie (%)
f_{EP} : proportion d'eaux pluviales dans l'effluent de temps de pluie (%)

soit $$f_{EP} = \frac{\sigma_{EU} - \sigma_{moy}}{\sigma_{EU} - \sigma_{EP}} \qquad \textbf{Équation 5}$$

Pour calculer f_{EP} dans les campagnes de temps de pluie effectuées sur la station Seine-Centre, σ_{EU} est remplacé par 1 137 µS/cm (valeur moyenne du suivi en continu du 18/03 au 20/04 avec une mesure toutes les 15 minutes). Pour σ_{EP}, le calcul est réalisé selon une hypothèse dite min (56 µS/cm) et une hypothèse dite max (141 µS/cm), valeurs minimale et maximale de la conductivité des eaux de ruissellement observées par Kafi-Benyahia (2006).

La proportion d'eaux pluviales peut également être estimée à partir de la concentration en ammonium, traceur des eaux usées. Un raisonnement similaire à celui présenté pour la conductivité peut s'appliquer en utilisant les Équation 6 et Équation 7.

$$[NH_4^+]_{moy} = [NH_4^+]_{EU} \times f_{EU} + [NH_4^+]_{EP} \times f_{EP} \quad \text{avec} \quad f_{EU} = 1 - f_{EP} \qquad \textbf{Équation 6}$$

et $[NH_4^+]_{moy}$: concentration en ammonium dans un effluent de temps de pluie donné (mgN/L)
$[NH_4^+]_{EU}$: concentration en ammonium typique dans les eaux usées unitaires (mgN/L)
$[NH_4^+]_{EP}$: concentration en ammonium typique dans les eaux pluviales (mgN/L)
f_{EU} : proportion d'eaux usées dans l'effluent de temps de pluie (%)
f_{EP} : proportion d'eaux pluviales dans l'effluent de temps de pluie (%)

soit $$f_{EP} = \frac{[NH_4^+]_{EU} - [NH_4^+]_{moy}}{[NH_4^+]_{EU} - [NH_4^+]_{EP}} \qquad \textbf{Équation 7}$$

Pour calculer f_{EP} dans les campagnes de temps de pluie effectuées sur la station Seine-Centre, $[NH_4^+]_{EU}$ est remplacé par 25 mgN/L (hypothèse min) ou 33 mgN/L (hypothèse max). Pour les eaux pluviales, $[NH_4^+]_{EP}$ est remplacé par 1 mgN/L (hypothèse min) ou 2 mgN/L (hypothèse max).

Etant donné la relative sécheresse du printemps 2010 d'une part et la fréquence élevée des événements pluvieux en dehors des heures ouvrées d'autre part, les prélèvements par temps de pluie sur la station Seine-Centre se sont révélés plus difficiles que prévu. Cinq campagnes de temps de pluie ont pu néanmoins être prélevées entre le 24 février et le 15 septembre (Tableau 51).

Tableau 51 : Caractéristiques des prélèvements de temps de pluie sur la station Seine-Centre

Date	Jour	Plage horaire	Débit moyen TS (m^3/h)	Débit (m^3/h) min - max (moyenne)	σ_{moy} ($\mu S/cm$)	f_{EP} [1] min - max	f_{EP} [2] min - max
24/02/2010	Mercredi	12h00-14h00	9 483 ± 2 092	12 835 - 15 994 (14 693)	1050	8 - 9 %	< 17 %
27/05/2010	Jeudi	13h00-16h00	9 514 ± 1 034	12 587 - 14 252 (13 452)	1073	6 %	0 %
09/06/2010	Mercredi	16h00-18h00	9 610 ± 1 048	13 503 - 14 285 (13 847)	987	14 - 15 %	< 14 %
12/07/2010	Lundi	9h00-11h00	9 755 ± 947	18 238 - 20 861 (19 586)	432	65 - 71 %	65 - 76 %
15/09/2010	Mercredi	8h00-11h00	8 919 ± 2 041	14 605 - 20 984 (18 769)	528	56 - 61 %	55 - 68 %

[1] calcul fondé sur les valeurs de conductivité ; [2] calcul fondé sur les concentrations en NH_4^+

Les deux approches (fondées sur la conductivité ou la concentration en ammonium) mènent à des résultats similaires pour les événements pluvieux marqués. En revanche, pour les petites pluies, les valeurs en ammonium conduisent à une incertitude plus élevée. Cependant, quelle que soit la méthode de calcul employée, deux campagnes de prélèvement se distinguent avec une proportion d'eaux pluviales majoritaire (supérieure à 55 %), tandis que les trois autres campagnes présentent une faible proportion d'eaux pluviales (inférieure à 17 %).

Les débits moyens pendant les prélèvements par temps de pluie sont 1,4 à 2,1 fois plus élevés que les débits moyens de temps sec sur les mêmes plages horaires ($88 < n < 138$). Cette augmentation de débit est donc bien imputable aux précipitations.

Un événement pluvieux est défini par les caractéristiques pluviométriques suivantes : la hauteur totale de précipitation (H en mm), la durée de l'événement pluvieux (D en h), l'intensité moyenne égale au rapport H/D (Imoy en mm/h) et la durée de temps sec précédent la pluie (DTS en j). Ces différents paramètres, issus du relevé de pluviométrie de Paris-Montsouris, sont répertoriés Tableau 52 pour les pluies correspondant aux prélèvements effectués sur la station Seine-Centre.

Tableau 52 : Caractéristiques des événements pluvieux lors des campagnes de temps de pluie sur Seine-Centre

Jour de la pluie	Hauteur d'eau (mm)	Durée (h)	Imoy (mm/h)	DTS (j)
24/02/2010	5,4	14	0,4	0,88
27/05/2010	17,8	15	1,2	0,67
09/06/2010	6,4	22	0,3	2,54
12/07/2010	32,6	4	8,2	1,54
15/09/2010	7,8	8	1,1	2,75

Les événements pluvieux interceptés sont hétérogènes en termes de hauteur précipitée (trois pluies inférieures à 10 mm ; deux pluies entre 17 et 33 mm), de durée (deux pluies inférieures à 8 heures ; trois pluies entre 14 et 22 heures) et d'intensité (quatre pluies d'intensité moyenne proche de 1 ; une pluie d'intensité moyenne égale à 8). Il est à noter que la stratégie de prélèvement déployée ne vise

pas à suivre un événement pluvieux complet mais elle a pour objectif d'étudier le fonctionnement perturbé de la station en configuration de temps de pluie. Les graphes présentés Figure 46 pour deux campagnes de temps de pluie permettent de situer le prélèvement effectué par rapport à l'augmentation du débit traité sur Seine-Centre. La courbe des précipitations souligne le décalage de temps entre l'événement pluvieux et l'augmentation des débits en entrée de Seine-Centre (temps de réponse du bassin versant).

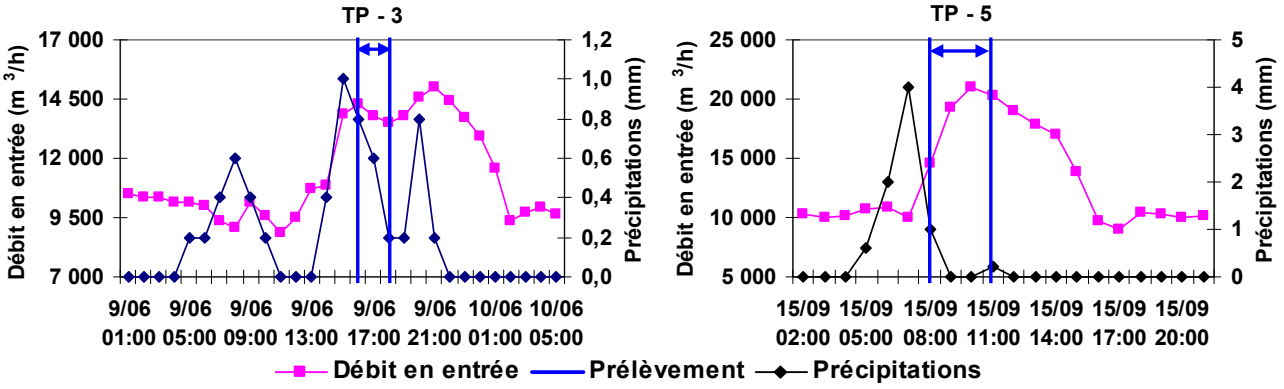


Figure 46 : Débit en entrée de Seine-Centre lors des campagnes de temps de pluie du 9 juin et du 15 septembre 2010

3. STATION D'EPURATION SEINE-AMONT

L'usine a été construite en plusieurs phases. Une première demi-tranche a été mise en service en 1987 (file Valenton 1A) avec une capacité de 150 000 m^3/j, doublée en 1992 par l'ajout d'une demi-tranche identique (file Valenton 1B). Depuis 2006, l'usine a été agrandie par l'ajout d'une file parallèle (Valenton 2), portant sa capacité à 600 000 m^3/j. Chaque file comprend 4 sous-files : 1-1, 1-2, 1-3 et 1-4 pour la file 1 ; 2-5, 2-6, 2-7 et 2-8 pour la file 2 (voir Annexe 4).

3.1. FONCTIONNEMENT ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-AMONT PAR TEMPS SEC

3.1.1. DESCRIPTION DES PROCEDES DE SEINE-AMONT PAR TEMPS SEC

Le traitement des eaux brutes comprend trois ou quatre étapes selon les files considérées :

- un pré-traitement,
- un traitement primaire par décantation simple,
- un traitement biologique par boues activées à aération prolongée (charge massique de 0,07 kg DBO_5/kg MVS/j et temps de séjour hydraulique supérieur à 24 heures)
- un traitement tertiaire (clarifloculation Actiflo®) pour le flux traité sur la file 1 mais non présent sur la file 2 (Figure 47).

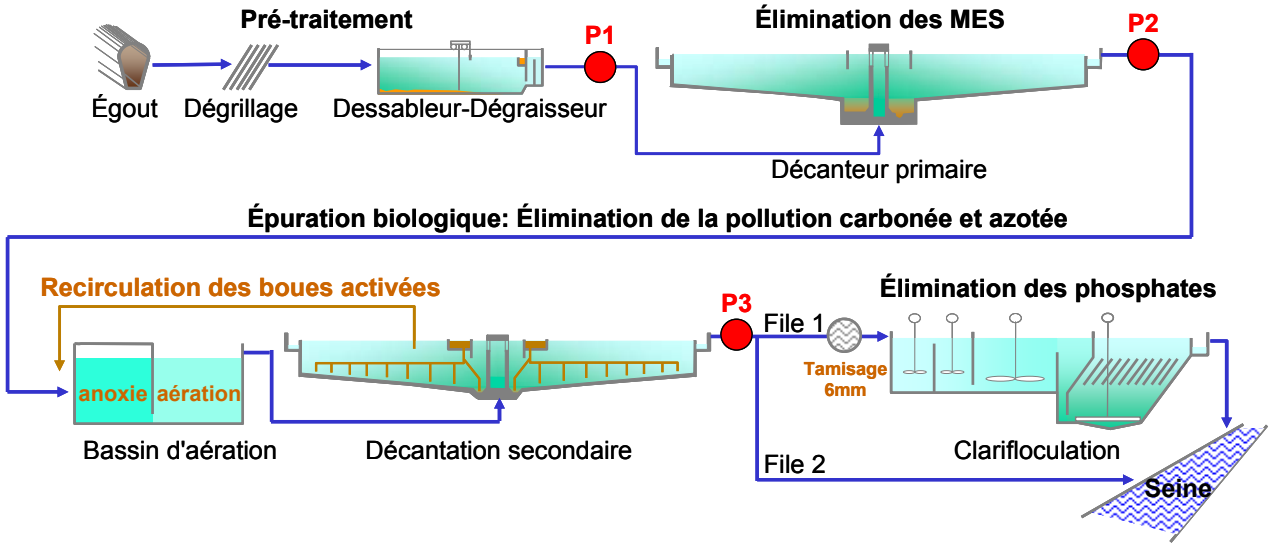


Figure 47 : Fonctionnement de la file 2 de la station Seine-Amont en configuration temps sec (SIAAP, 2002)

Le pré-traitement inclut un dégrillage et un dessablage - déshuilage. Comme pour Seine-Centre, cette étape permet d'éliminer les gros déchets flottants, les graviers et une partie des graisses. Les eaux subissent ensuite une décantation simple qui permet d'abattre une partie des MES. Six décanteurs primaires de 52 m de diamètre sont en service. Ils ont une surface et un volume unitaires de 2 122 m^2 et 8 500 m^3 respectivement. Les vitesses ascensionnelles sont comprises entre 1,5 et 2,5 m/h. La décantation est suivie d'un traitement biologique à cultures libres (boues activées) à aération prolongée (charge massique de 0,07 kg DBO_5/kg MVS/j) qui comprend 6 bassins d'aération. Chaque bassin comporte trois zones (Figure 48). Les dimensions des bassins ne sont pas identiques sur les files V1 et V2. Seules les données concernant V2 sont détaillées.

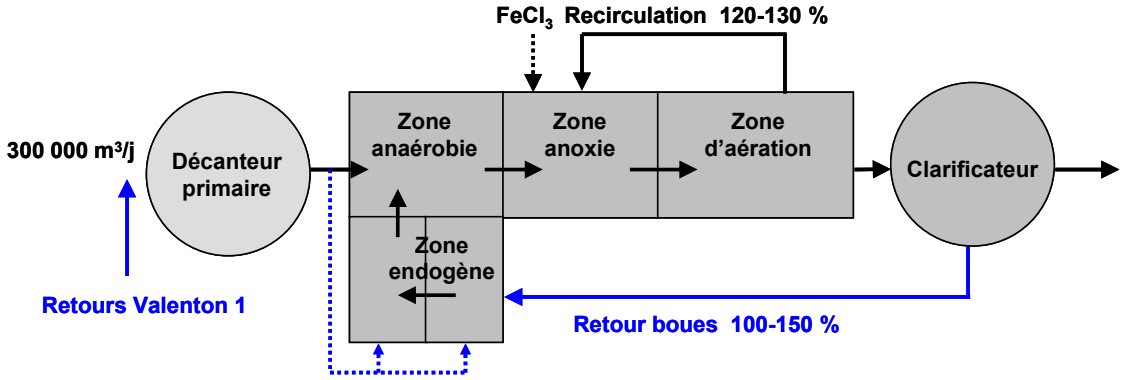


Figure 48 : Configuration du traitement biologique à boues activées, file 2 de Seine-Amont (Rechdaoui, 2011)

La première zone traversée par les eaux décantées est une zone anaérobie de 2 500 m^3, où les bactéries privées d'oxydants relarguent du phosphore (première étape de la déphosphatation biologique). La deuxième zone est une zone anoxie de 10 000 m^3 qui permet à la fois la déphosphatation et la dénitrification. Les bactéries adsorbent en effet davantage de phosphore que ce qu'elles ont relargué en zone anaérobie. De plus, sur la file V2, du chlorure ferrique est ajouté pour augmenter l'élimination du phosphore et maintenir un taux résiduel constant en sortie. La dénitrification a lieu du fait de l'apport de nitrates par la recirculation de la liqueur mixte de la zone d'aération vers la zone anoxie. Le taux de recirculation hydraulique est de l'ordre de 120-130 % (Rechdaoui, 2011). La troisième zone est une zone d'aération de 32 100 m^3 qui permet de traiter la pollution carbonée et ammoniacale (nitrification). Les eaux sont ensuite dirigées vers les décanteurs secondaires. Seize décanteurs sont en service. La file V2 en comprend 8, ce qui représente une surface totale de 19 680 m^2 et un volume de 83 200 m^3. La vitesse ascensionnelle dans les

décanteurs de la file 2-6 est comprise entre 0,6 et 1,0 m/h sur la période des prélèvements (2ème semestre 2010). Ces valeurs sont plus élevées que celles observées lors du premier semestre (0,4-0,6 m/h). Ceci est dû au fait que les deux décanteurs de la file 2-5 ont été mis hors service en août 2010 pour effectuer des travaux ; ceux de la file 2-6 ont donc traité des débits plus importants (Rechdaoui, 2011). Les boues activées sont recirculées en tête des bassins d'aération, tandis que les boues en excès sont récupérées par aspiration. Le taux de recirculation des boues varie entre 100 et 150 %. L'âge de boues est de 20 jours. La concentration des boues fluctue entre 4 et 10 g/L de MES sur l'année 2010 (Rechdaoui, 2011). Les boues recirculées passent par une zone endogène de 7 500 m^3 qui élimine les oxydants et garantit l'environnement anaérobie de la première zone. Les principaux ouvrages de la station Seine-Amont sont illustrés Figure 49.

(a) Décanteur primaire (b) Bassin d'aération (c) Décanteur secondaire

Figure 49 : Principaux ouvrages de la station Seine-Amont

Pour la file 1, une unité de clarifloculation Actiflo® utilisée en traitement tertiaire par temps sec permet de compléter le traitement en éliminant davantage de pollution particulaire ainsi que la pollution phosphorée (avec ajout de $FeCl_3$).

Des retours de la file V1 sont acheminés en tête de la file 2, très en amont du décanteur primaire. Il s'agit entre autres de centrats d'épaississement des boues, des jus de curage, de jus de déshydratation des centrifugeuses, des condensats de sécheurs et des laveurs de sable et d'eaux désodorisées. Des retours de V2 peu chargés sont également acheminés en tête de V2, au niveau du décanteur. Il s'agit de surverses des épaississeurs et des épaississements biologiques (eaux clarifiées ayant une concentration en MES inférieure à 1 mg/L). Ces retours représentent à peine 4 % des débits traités sur V2.

3.1.2. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA STATION SEINE-AMONT PAR TEMPS SEC

3.1.2.1. Variabilité des débits traités

Une analyse sur les débits horaires, similaire à celle effectuée sur Seine-Centre, souligne des variations plus marquées que sur Seine-Centre. Sur la période du 02/10/2010 au 22/11/2010, la moyenne des débits horaires des journées de temps sec (n = 29) en entrée de la file 2-6 est de 3 269 m^3/h, avec un coefficient de variations proche de 30 %.

La variabilité des débits journaliers traités sur la file 2-6 selon le jour de la semaine considéré est faible (Figure 50). Sur l'ensemble de la semaine, les débits moyens varient entre 70 633 et 85 213 m^3/j. Le coefficient de variations est compris entre 8 et 11 %, sauf pour le mercredi (n = 5, 27 %), le jeudi (n = 6, 18 %) et le samedi (n = 3, 30 %).

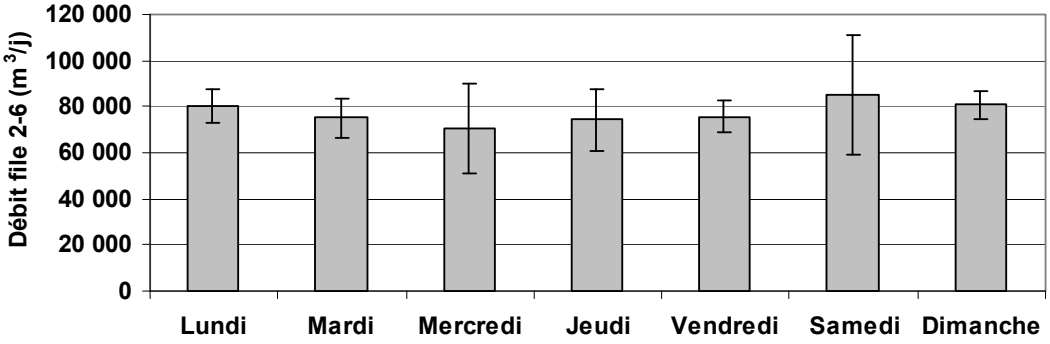


Figure 50 : Débits journaliers par temps sec en entrée de Seine-Amont en fonction du jour de la semaine

L'analyse des débits horaires pour les jours de semaine (n > 29) montre une diminution du débit traité entre minuit et 8h00 du matin (de 3 679 à 1 890 m^3/h). Une augmentation marquée est observée entre 9h00 et 14h00 (de 1 890 à 4 140 m^3/h) suivie d'une légère diminution jusqu'à 21h00. La tendance est la même pour les jours de week-end (n > 8) mais avec un décalage (Figure 51). Ainsi, les débits diminuent jusqu'à 9h00 avant d'atteindre un pic à 16h00. Ces variations reflètent le rythme des activités humaines, décalé d'une à deux heures le week-end.

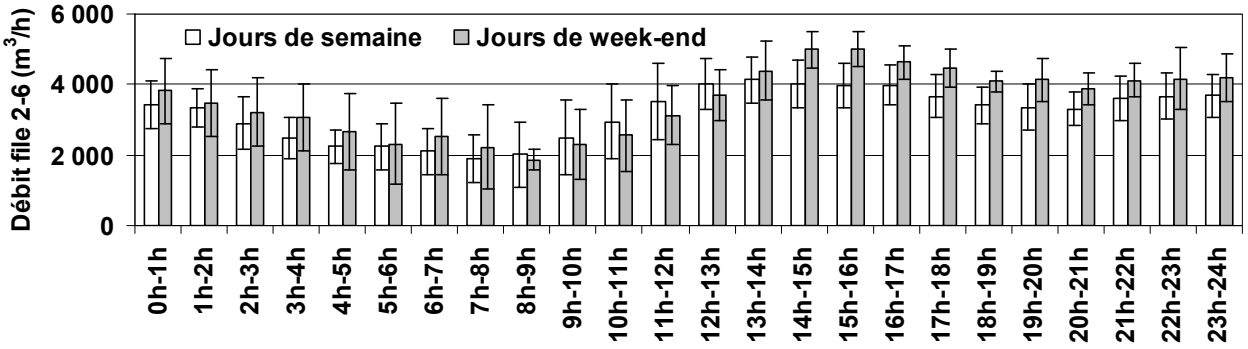


Figure 51 : Débits horaires par temps sec en entrée de Seine-Amont

La variabilité est plus forte entre 2h00 et midi les jours de semaine (coefficient de variations entre 22 et 46 %) et entre minuit et midi pour les jours de week-end (coefficient de variations entre 24 et 53 %). Ces variations sont plus fortes qu'à l'usine de Seine-Centre où les flux sont davantage lissés.

3.1.2.2.Temps de séjour hydraulique dans les ouvrages

Le temps de séjour hydraulique dans les ouvrages varie selon le débit traité : plus les débits sont élevés, plus le temps de séjour est court. D'après une base de données sur la période 03/01/2009 - 31/09/2010 (n = 514), le temps de séjour hydraulique (TSH) dans le décanteur varie entre deux et trois heures pour un débit en entrée du décanteur 5 compris entre 70 000 et 100 000 m^3/j. Pour des débits plus élevés, compris entre 100 000 et 200 000 m^3/j, le TSH diminue et varie entre une et deux heures (Figure 52). La tendance est la même pour le traitement biologique (Figure 53). Le TSH moyen dans le traitement biologique de la file 2-5 (ouvrage identique à la file 2-6) alimentée par le décanteur 5 est de 32 ± 6 heures (24 heures dans le bassin d'aération et 9 heures dans le clarificateur). Cependant, cette valeur moyenne cache de fortes disparités : pour les débits inférieurs à 75 000 m^3/j (n = 421), le TSH moyen est de 34 ± 6 heures tandis qu'il chute à 25 ± 5 heures pour les débits supérieurs (n = 93).

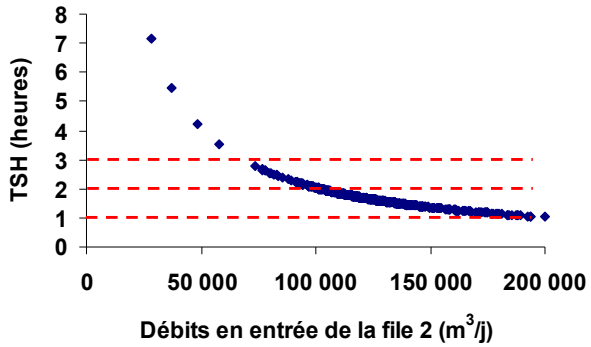


Figure 52 : TSH dans le décanteur 5 en fonction du débit en entrée de la file 2

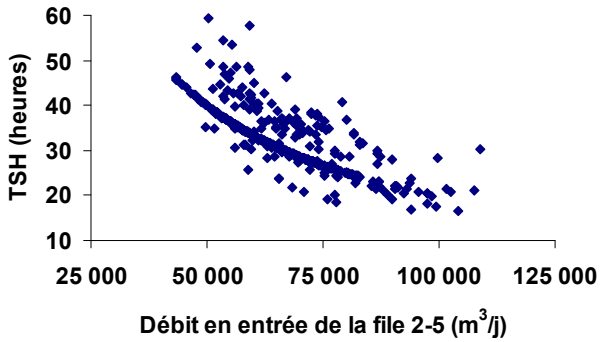


Figure 53 : TSH dans le bassin d'aération et le clarificateur en fonction du débit en entrée de la file 2-5

Il est à noter que sur la période des prélèvements, le TSH dans le traitement biologique (bassin d'aération et clarificateur) était plus faible que la moyenne observée en 2009 et au cours du premier semestre 2010. Compris entre 14 et 27 heures, il correspond à des valeurs de débits plus élevées, du fait de l'arrêt de la file 2-5 en août 2010 pour raisons de travaux d'entretien (Rechdaoui, 2011).

3.1.2.3.Taux d'aération

Les débits d'air injectés au cours de l'année 2010 ont varié entre 300 000 et 700 000 Nm^3/j. Ce débit est appliqué en fonction du débit traité sur le bassin d'aération : le rapport des deux est compris entre 4 et 6 Nm^3 d'air/m^3 d'eau (Rechdaoui, 2011).

3.1.2.4.Injection de chlorure ferrique ($FeCl_3$)

Les quantités injectées en $FeCl_3$ ont varié en 2010 entre 0,5 et 2,5 m^3/j. Ces variations suivent à la fois le débit d'alimentation du bassin d'aération et le flux d'orthophosphates (Rechdaoui, 2011). Ainsi, le rapport entre la quantité de $FeCl_3$ injectée et le débit traité oscille autour de 10 kg/m^3. Le rapport entre la quantité de $FeCl_3$ injectée et le flux de PO_4^{3-} oscille quant à lui autour de 2.

3.1.2.5.Conductivité de temps sec

La conductivité de temps sec est relativement stable. La valeur moyenne sur 489 mesures (suivi en continu sur 4 jours avec une valeur toutes les 10 minutes) est de 1 442 ± 39 µS/cm pour les eaux brutes et de 1 165 ± 18 µS/cm pour les eaux traitées. Une légère variation au cours de la journée est néanmoins observée (Figure 54) : la conductivité des eaux brutes est maximale vers 16h00 et minimale vers 3h00. Une conductivité inférieure à 1 200 µS/cm en P1 et inférieure à 1 000 µS/cm en P3 est donc le signal d'une perturbation liée au temps de pluie.

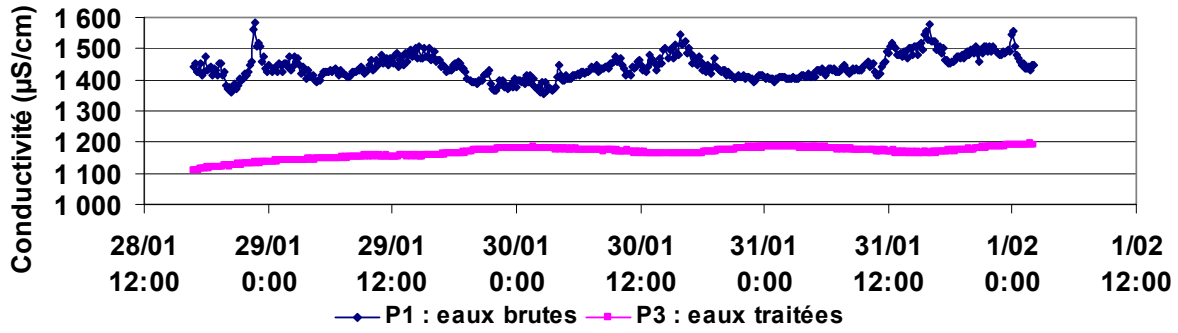


Figure 54 : Conductivité des eaux brutes et des eaux traitées par temps sec sur Seine-Amont

3.1.3. ECHANTILLONNAGE ET CARACTERISTIQUES DES CAMPAGNES SUR SEINE-AMONT PAR TEMPS SEC

L'étude des procédés de traitement primaire et secondaire (décantation simple et unité mixte bassin d'aération/clarificateur) est réalisée sur la file Valenton 2. Les conditions de fonctionnement de cette file y sont plus stables que sur la file 1 et la configuration y est identique par temps sec et par temps de pluie. Le calendrier des travaux en cours sur les clarificateurs nous a conduits à travailler sur la file 2-6 (Annexe 4), alimentée par le décanteur 5.

Trois préleveurs ont été positionnés en amont et en aval du décanteur primaire et à la sortie du clarificateur (P1-3, Figure 47). Le préleveur en amont du décanteur primaire est situé juste après les retours de la file Valenton 1, de sorte qu'il n'y ait pas de recirculation entre les points de prélèvement P1 et P2.

Le dispositif de prélèvement sur Seine-Amont est similaire à celui de Seine-Centre. Le modèle des préleveurs, les flacons et les volumes prélevés sont identiques. Le dispositif mis en place en entrée du décanteur 5 sur Seine-Amont est illustré Figure 55.

Figure 55 : Dispositif de prélèvement des eaux brutes, en amont du décanteur 5 sur Seine-Amont

Un échantillon moyen sur 24 heures est constitué par temps sec par asservissement au pas de temps. Les trois préleveurs sont déclenchés simultanément, malgré le temps de séjour dans les ouvrages, notamment dans le traitement biologique. La masse d'eau prélevée en entrée et en sortie de STEP n'est donc pas la même. Cependant, l'hypothèse d'un régime pseudo-stationnaire sur deux jours consécutifs est faite, sous condition qu'il ne pleuve pas au cours des 40 heures précédant le prélèvement (fourchette haute du TSH dans le procédé biologique). Ce critère a bien été respecté pour les cinq jours de campagnes de temps sec.

Ces campagnes ont été menées sur une période de deux semaines, en octobre 2010. Les informations sur ces campagnes sont récapitulées Tableau 53.

Tableau 53 : Campagnes de temps sec sur la station Seine-Amont

Période de prélèvement	Jours de la semaine	Débit en entrée de la file 2-6 sur les 24 heures de prélèvement (m^3/j)
du 12/10/2010 8h30 au 13/10/2010 8h30	mardi/mercredi	84 242
du 13/10/2010 9h20 au 14/10/2010 9h20	mercredi/jeudi	81 494
du 14/10/2010 10h30 au 15/10/2010 10h30	jeudi/vendredi	78 923
du 25/10/2010 9h30 au 26/10/2010 9h30	lundi/mardi	79 287
du 26/10/2010 10h00 au 27/10/2010 10h00	mardi/mercredi	77 791

Il s'agit de journées ensoleillées (durée d'ensoleillement comprise entre 6 et 10 heures), fraîches en matinée (températures comprises entre 3 et 9 °C à 9h00) et sèches (relevé de pluviométrie de Paris-Montsouris de 0 mm sur toute la durée des prélèvements).

Le relevé des débits horaires sur la période des prélèvements (Figure 56) montre des profils similaires pour les 5 campagnes de temps sec : une diminution du débit entre 22h00 et 8h00 ; un premier pic vers 15-16h00 ; une faible diminution jusqu'à 20h00 puis un deuxième pic à 22h00. Ces profils sont semblables à ceux observés Figure 51.

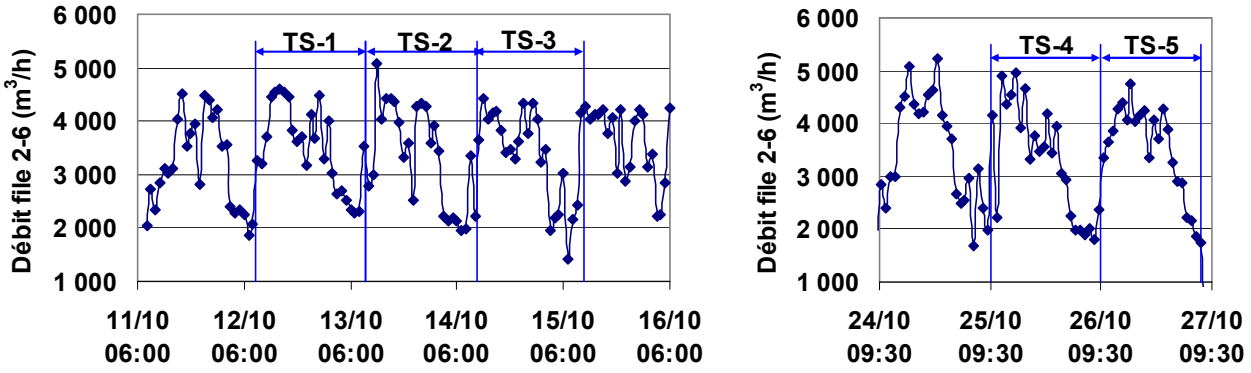


Figure 56 : Débits horaires en entrée de la file 2-6 de Seine-Amont lors des campagnes réalisées par temps sec

3.2. FONCTIONNEMENT ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-AMONT PAR TEMPS DE PLUIE

3.2.1. DESCRIPTION DES PROCEDES DE SEINE-AMONT PAR TEMPS DE PLUIE

Par temps de pluie, la capacité de la station peut être portée à 1 500 000 m^3/j (17,4 m^3/s). Le débit sur la file Valenton 2 peut atteindre 500 000 m^3/j et celui accepté par la file Valenton 1 peut atteindre 1 000 000 m^3/j. Dans ce cas, pour traiter les eaux excédentaires de temps de pluie, le flux traité sur la file 1 est séparé en deux : 450 000 m^3/j peuvent être traités selon le même traitement que la file 2 et 550 000 m^3/j issus du prétraitement peuvent être traités directement sur l'unité de clarifloculation, comme illustré Figure 57.

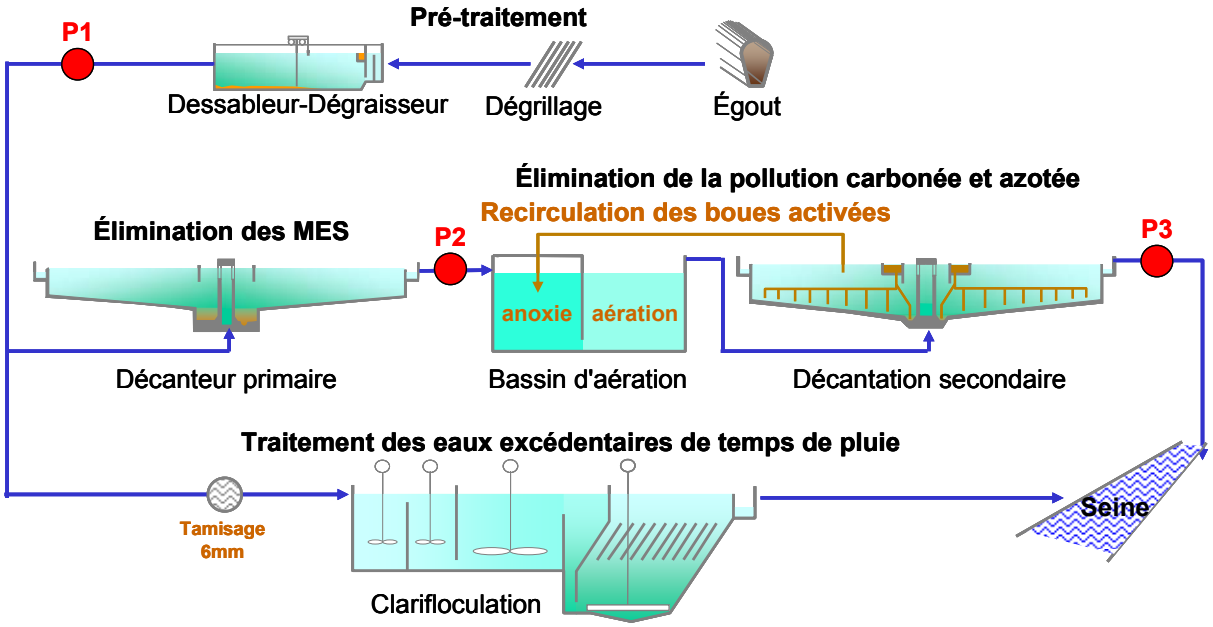


Figure 57 : Fonctionnement de la file 1 de la station Seine-Amont en configuration temps de pluie

Cette configuration étant très rarement mise en place, les campagnes de temps de pluie ont été réalisées sur la file Valenton 2, qui ne change pas de configuration par temps de pluie. Seuls les ouvrages de traitement primaire et secondaire sont étudiés.

3.2.2. CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE SUR SEINE-AMONT PAR TEMPS DE PLUIE

Le bassin versant alimentant l'usine de Seine-Amont est partiellement équipé d'un réseau séparatif. Il est donc important de cibler des événements pluvieux majeurs pour les campagnes de temps de pluie, afin que la dilution des eaux usées issues du réseau unitaire soit visible au niveau des paramètres physico-chimiques.

Les préleveurs n'étant pas asservis au débit, il est nécessaire soit de les déclencher manuellement si l'usine est accessible (de 8h00 à 18h00 les jours ouvrés), soit de les programmer la veille dans le cas de prévisions météorologiques fiables. Une difficulté technique supplémentaire est liée à la prise en compte du TSH dans les ouvrages de traitement biologique. En effet, il est indispensable de décaler le prélèvement en sortie du clarificateur afin de prélever une masse d'eau perturbée par le même événement pluvieux que celui considéré en entrée. L'hypothèse retenue dans ce travail est celle d'un fonctionnement du bassin biologique qui se rapproche davantage du réacteur dit « piston » (Figure 58).

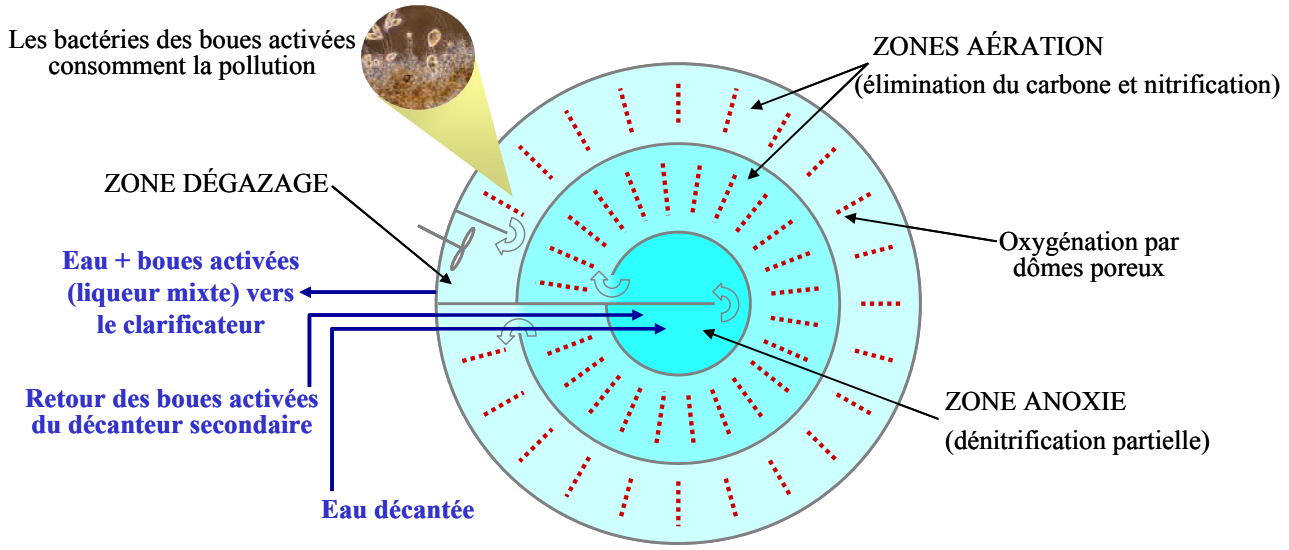


Figure 58 : Schématisation du bassin d'aération et de son fonctionnement (SIAAP, 2002)

Une analyse a été menée afin de déterminer la durée du décalage entre le prélèvement en entrée et en sortie du traitement biologique la plus adaptée. Pour cela, le TSH dans le bassin d'aération et le clarificateur de la file 2-5 a été étudié sur la période du 03/01/2009 au 31/09/2010, en ne conservant que les valeurs qui correspondent à une conductivité en entrée du décanteur inférieure à 1 000 µS/cm (eaux usées diluées contre 1 400 µS/cm pour des eaux usées non diluées). Les résultats sont représentés Figure 59. Pour des débits supérieurs à 75 000 m^3/j en entrée de la file 2-5 (soit 3 125 m^3/h), le TSH est systématiquement inférieur à 26 heures.

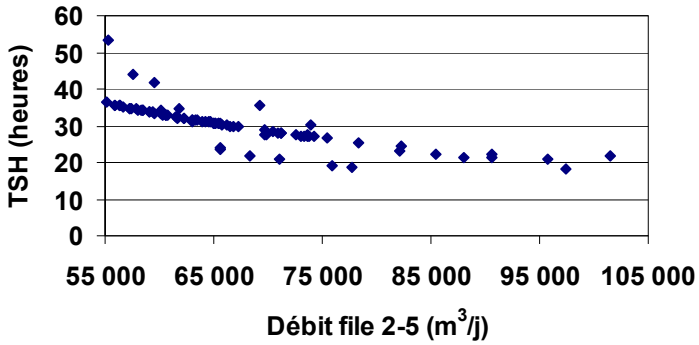


Figure 59 : TSH dans le traitement secondaire de la file 2-5 pour des conductivités inférieures à 1 000 µS/cm

Lors des campagnes, un décalage entre le déclenchement de P2 et de P3 compris entre 22 et 24 heures a été respecté. En théorie, ce décalage implique que les campagnes de temps de pluie sur Seine-Amont se déroulent sur deux jours ouvrés consécutifs afin de récupérer chaque échantillon le jour même du prélèvement. Dans la pratique, deux événements pluvieux ont été interceptés par déclenchement manuel en jour ouvré et deux autres l'ont été par déclenchement programmé la veille. Des échantillons moyens ont été constitués sur une durée comprise entre 2,5 et 6 heures, selon un asservissement au pas de temps. Lorsque le déclenchement a été manuel, la conductivité a été mesurée au début du prélèvement afin de vérifier qu'il s'agit bien d'eaux usées diluées. La valeur dans l'échantillon moyen à la fin du prélèvement permet de calculer la proportion des eaux pluviales selon les Équation 4 et Équation 5. Les hypothèses de calcul retenues pour Seine-Amont sont σ_{EU} = 1 506 µS/cm (valeur moyenne du suivi en continu du 28 janvier au 7 février 2011 avec une mesure toutes les 10 minutes), σ_{EP} min = 56 µS/cm et σ_{EP} max = 141 µS/cm. Pour le calcul de f_{EP} selon l'ammonium, $[NH_4^+]_{EU}$ est remplacé par 45 mgN/L (hypothèse min) ou 55 mgN/L (hypothèse max), fourchette de valeurs observées sur le deuxième semestre 2010 (Rechdaoui, 2011). Pour les eaux pluviales, les hypothèses de Seine-Centre sont conservées. Les caractéristiques

des prélèvements effectués en novembre (trois pluies rapprochées) puis en janvier sont récapitulées Tableau 54. Il est à noter que les pluies du 5, 6 et 7 janvier 2011 ont été volontairement délaissées car il s'agissait des premières fortes précipitations qui suivaient le mois enneigé de décembre 2010.

Tableau 54 : Caractéristiques des prélèvements de temps de pluie sur la station Seine-Amont

Date	Jour	Plage horaire	Débit moyen TS (m^3/h)	Débit (m^3/h) min - max (moyenne)	σ_{moy} ($\mu S/cm$)	f_{EP} [1] min - max	f_{EP} [2] min - max
08/11/2010	lundi	13h00-18h00	4 201 ± 517 (n = 24)	2 938 - 5 977 (5 274)	925	40 - 43 %	26 - 40 %
11/11/2010	jeudi	13h00-18h00	3 793 ± 752 (n = 24)	4 629 - 6 016 (5 714)	1170	23 - 25 %	4 - 22 %
13/11/2010	samedi	12h00-18h00	4 864 ± 474 (n=15)	3 804 - 5 890 (4 672)	1173	23 - 25 %	8 - 26 %
11/01/2011	mardi	08h50-11h20	2 893 ± 1 106 (n = 15)	5 137 - 5 721 (5 540)	1134	26 - 27 %	56 - 65 %

[1] calcul fondé sur les valeurs de conductivité ; [2] calcul fondé sur les concentrations en NH_4^+

Comme observé sur Seine-Centre, le calcul de la proportion d'eaux pluviales fondé sur l'ammonium est beaucoup plus sensible que celui fondé sur la conductivité. La fourchette obtenue par l'ammonium est ainsi bien plus large que celle obtenue par la conductivité, surtout pour les faibles événements. Dans le cas de l'hypothèse max, les deux approches mènent à des résultats similaires, sauf pour la pluie du 11 janvier. Il est possible que pour cet événement la valeur de la conductivité soit plus forte à cause de la persistance sur les chaussées de sels utilisés pour déneiger.

Sur les quatre campagnes de temps de pluie, deux présentent moins d'un quart d'eaux pluviales et deux comprennent entre un quart et la moitié d'eaux pluviales. Ces proportions sont significatives, dans la mesure où la station est alimentée par un collecteur en réseau unitaire et deux collecteurs en réseau séparatif.

Les caractéristiques pluviométriques des événements pluvieux interceptés sont récapitulées Tableau 55. Pour les campagnes sur Seine-Amont, l'intensité maximale sur la durée de remplissage d'un auget (Imax, en mm/h) est disponible. Ces données ont été fournies par Antoine Van-de-Voorde, qui les utilise dans le cadre de sa thèse et du projet de recherche QUALICO. Ces données sont issues d'un pluviomètre à augets basculants (0,2 mm par bascule) situé à la station de relevage des eaux de Valenton.

Tableau 55 : Caractéristiques des événements pluvieux lors des campagnes de temps de pluie sur Seine-Amont

Jour de la pluie	Hauteur d'eau (mm)	Durée (h)	Imoy (mm/h)	Imax (mm/h)	DTS (j)
08/11/2010	13	6	2,2	15,0	0,59
11/11/2010	8,6	13	0,7	31,3	1,10
13/11/2010	1,6	2,3	0,7	4,8	1,24
11/01/2011	6,8	7,5	0,9	6,7	1,84

Les événements pluvieux interceptés sont hétérogènes en termes de hauteur précipitée (une petite pluie inférieure à 2 mm et trois pluies entre 7 et 13 mm), de durée (une pluie courte inférieure à 2 heures ; deux pluies de durée intermédiaire entre 6 et 8 heures ; une pluie longue, de 13 heures) et d'intensité (deux pluies d'intensité maximale supérieure à 15 ; deux pluies d'intensité maximale inférieure à 7).

Les graphes présentés Figure 60 pour deux campagnes de temps de pluie permettent de situer le prélèvement des eaux brutes par rapport à l'augmentation du débit traité sur Seine-Amont, liée aux précipitations.

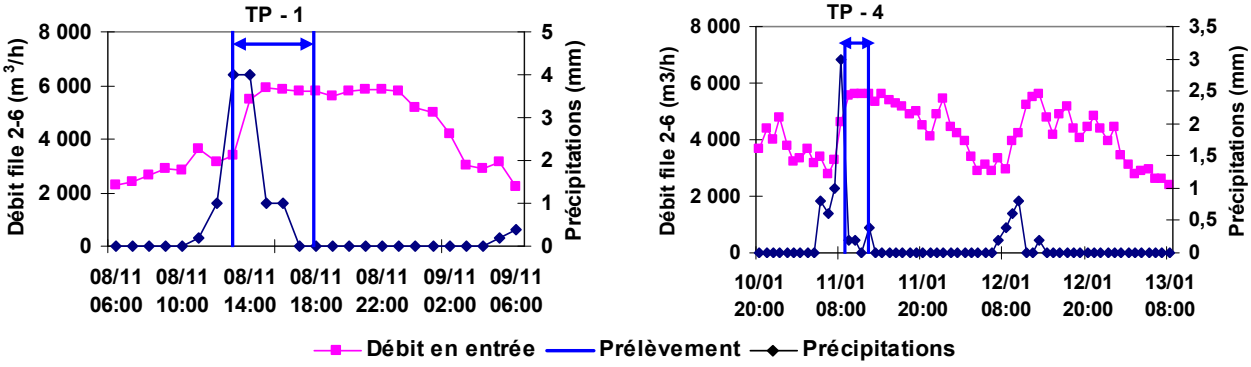


Figure 60 : Débit en entrée de la file 2-6 de Seine-Amont lors des campagnes de temps de pluie du 8 et du 13 novembre 2010

Il est improbable que la variabilité horaire des débits soulignée par la Figure 51 contribue à l'augmentation des débits observée pendant les prélèvements. En effet, la période 12h00-18h00 des trois premières campagnes est au contraire une plage horaire habituelle de diminution des débits.

De plus, le suivi en continu de la conductivité lors des deux dernières campagnes de temps de pluie (pas de temps compris entre 5 et 15 minutes) conforte notre stratégie d'échantillonnage. En effet, la perturbation liée à la pluie est bien répercutée sur la conductivité des eaux brutes (P1) qui sont diluées par les eaux pluviales (Figure 61). Elle est également visible sur les eaux traitées (P3).

(a) Conductivités du 12-13 novembre 2010

(b) Conductivités du 11-12 janvier 2011

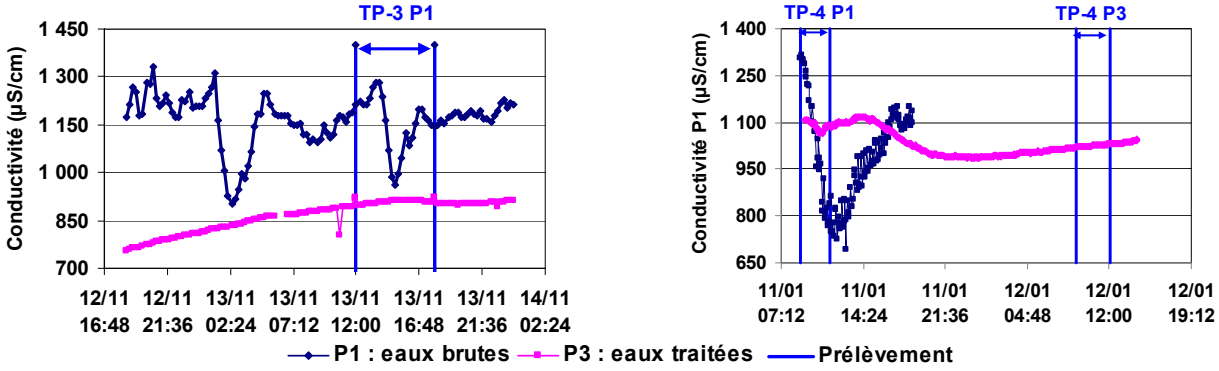


Figure 61 : Conductivité des eaux brutes et des eaux traitées par temps de pluie sur Seine-Amont

CHAPITRE 5 : ANALYSE DES PARAMETRES GLOBAUX

1. PROTOCOLE D'ANALYSE DES MES

La mesure des MES permet d'apprécier la quantité de solides en suspension dans un échantillon aqueux. Le protocole d'analyse des MES mis en place au laboratoire est dérivé des méthodes expérimentales recommandées par la norme AFNOR NFT90-105. Son principe repose sur la filtration sous vide de l'échantillon sur une membrane filtrante passée ensuite à l'étuve à 105 °C.

La membrane filtrante utilisée est un filtre GF/F en fibre de verre (filtre Whatman de diamètre 45 mm et de porosité nominale de 0,7 µm) préalablement calciné à 500 °C puis pesé (m_0, en mg). L'échantillon est homogénéisé puis un volume précis (V, en mL) mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée est filtré sous vide. Le volume filtré dépend de la nature de l'échantillon et de son chargement en MES, afin de ne pas colmater la membrane. Typiquement, le volume filtré est de 50 mL pour des eaux usées brutes, 200 mL pour des eaux décantées et 500 mL pour des eaux de rejet. Le filtre est ensuite séché à l'étuve 48 heures à 60 °C. Il a été montré que ces conditions de séchage sont équivalentes à celles recommandées par la norme, à savoir, 1h30 à 105 °C (Saad *et al.*, 1996). Le filtre recouvert de MES est pesé (m_1, en mg) et la concentration en MES (en mg/L) est alors donnée par l'Équation 8.

$$[MES] = \frac{m_1 - m_0}{V} * 1000 \qquad \textbf{Équation 8}$$

L'analyse des MES est réalisée en duplicat et le filtrat est récupéré pour l'analyse du carbone organique dissous (COD). La valeur des MES retenue est la valeur moyenne.

2. PROTOCOLE D'ANALYSE DU COD

Le COD est dosé dans la phase dissoute issue de la filtration sur filtre GF/F. Il a été vérifié dans des études antérieures que ce filtre est équivalent au filtre de cellulose (HVLP, Millipore) de porosité 0,45 µm (Gromaire-Mertz, 1998). Le COD est déterminé par détection infrarouge du CO_2 libéré suite à une réaction d'oxydation du carbone organique présent dans l'échantillon avec un oxydant puissant (persulfate de sodium). La quantité de CO_2 détectée est proportionnelle à la quantité de carbone organique, qui est alors déterminée par une droite d'étalonnage. L'appareil utilisé est l'analyseur 1010 d'OI Analytical.

Les droites d'étalonnage sont préparées à partir d'hydrogénophtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$) à 10 gC/L. Selon la nature des échantillons, deux gammes sont préparées : une gamme faible (solution de $C_8H_5KO_4$ à 20 mgC/L et gamme comprise entre 0 et 20 mgC/L) et une gamme forte (solution de $C_8H_5KO_4$ à 100 mgC/L et gamme comprise entre 0 et 100 mgC/L). La boucle d'injection en gamme faible est de 5 mL tandis qu'elle est de 1 mL en gamme forte. Les réactifs (200 µL d'acide orthophosphorique à 5 % et 1 000 µL de persulfate de sodium à 100 g/L) sont ajoutés par l'appareil.

Les échantillons sont préparés dans des tubes en verre de 40 mL en ajoutant 38 mL de filtrat (ou 9,5 mL de filtrat et 28,5 mL d'eau Elga si l'échantillon est trop concentré) et 2 mL d'acide orthophosphorique à 85 %. L'acidification sert à stopper l'activité biologique et fige la quantité de carbone organique. Le tube est fermé avec un septum en téflon et un bouchon et conservé à 4 °C avant analyse. Des blancs contenant de l'eau Elga et des contrôles d'analyse ($C_8H_5KO_4$ à 5 mgC/L pour le contrôle en gamme faible et à 40 mgC/L pour le contrôle en gamme forte) sont passés tous les 10 échantillons au cours d'une série. L'analyse du COD est réalisée en duplicat pour chaque échantillon.

3. PROTOCOLE D'ANALYSE DU COP

Le COP est dosé à partir du filtre GF/F sur lequel les MES sont récupérées. Il est déterminé par la mesure infrarouge du CO_2 libéré suite à la combustion du filtre à 960 °C, avec élimination préalable du carbone inorganique par acidification. La quantité de CO_2 détectée est proportionnelle à la quantité de carbone organique, qui est alors déterminée par une droite d'étalonnage.

Les filtres des échantillons et les filtres de la gamme sont disposés sur une rondelle d'aluminium dans une boîte de Pétri en verre. De l'acide chlorhydrique à 3 % est ajouté afin d'éliminer le carbone inorganique. Après 24 heures de séchage à température ambiante, les filtres sont pliés et encapsulés dans des creusets en étain, en vue de leur analyse (appareil rapid CS cube, Elementar Analysensystem GmbH).

Les gammes d'étalonnage sont préparées à partir de dépôts de quantités croissantes de $C_8H_5KO_4$ sur des filtres préalablement grillés. La gamme faible est comprise entre 0 et 2 000 µgC/filtre et la gamme forte est comprise entre 2 000 et 18 000 µgC/filtre. Des blancs (eau Elga et acide chlorhydrique déposés sur un filtre grillé) et des contrôles (1 000 µgC/filtre en gamme faible et 6 000 µgC/filtre en gamme forte) sont analysés tous les 10 échantillons. L'analyse du COP est réalisée en duplicat pour les échantillons d'eaux brutes, lesquels présentent une variabilité importante des MES.

4. PARAMETRES GLOBAUX ANALYSES PAR LE SIAAP

Le laboratoire d'analyses du SIAAP effectue les mesures des MES, de la DCO, de la DBO_5, du NO_3^-, des NO_2^-, du NH_4^+, et du PO_4^{3-} sur les échantillons moyens prélevés. Les analyses des paramètres globaux sont effectuées selon les normes indiquées dans le Tableau 56.

Tableau 56 : Normes suivies par le laboratoire d'analyses du SIAAP

Paramètre	Norme
MES	NF EN 872 (T90-105-1)
DBO_5	NF EN 1899-1 et 2 (T90-103-1 et 2)
DCO	NF T90-101
NH_4^+	Méthode dérivée de NF EN ISO 11732 (T-90-80)
NO_3^-, NO_2^-	Méthode dérivée de NF EN ISO 13395 (T90-012)
NTK	NF - EN 25663 - 11732
PO_4^{3-}	Méthode dérivée de NF EN 15681-2
Ptot	NF - EN ISO 6878
Conductivité	Méthode à la sonde NF EN 27888 (T 90-031)

Le SIAAP dispose également d'une base de données contenant les paramètres d'exploitation de la station (nombre de décanteurs et de biofiltres en fonctionnement, débit du coagulant-floculant et débit d'air) et les valeurs des paramètres globaux sur des échantillons moyens 24 h (MES, DCO totale, DCO soluble, DBO, NTK, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, Ptot, PO_4^{3-}, TAC et pH).

CHAPITRE 6 : ANALYSE DES POLYBROMODIPHENYLETHERS ET DES ALKYLPHENOLS

1. PRECAUTIONS DE MANIPULATION, MATERIELS ET REACTIFS

Les molécules recherchées sont présentes à l'état de traces et peuvent s'adsorber sur les matériaux plastiques et/ou en être relarguées. Le matériel utilisé est de préférence en verre, préalablement lavé au détergent (bain de 16 heures dans une bassine d'eau avec du détergent TFD4, Franklab, France), rincé à l'eau du robinet puis à l'eau osmosée (Milli-Ro, Millipore). Après séchage, le matériel est recouvert de papier aluminium puis grillé 2 heures au four à 500 °C (Thermicon P, Heraeus Instruments).

Les étalons internes employés pour les PBDE sont les BDE-77, BDE-181 et ^{13}C-BDE-209 (Cambridge Isotope Laboratories - CIL). Les étalons utilisés pour les gammes d'étalonnage sont les congénères BDE-205 (disponible individuellement, CIL), BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 et BDE-209 (en mélange, Method 1614 Native PAR, CIL).

Pour les AP, les étalons internes utilisés sont le n-NP (Reidel-de-Haën), le n-NP1EO (LGC Standards), le BPA-d16 et le n-NP2EC (CIL). Les étalons qui servent aux gammes d'étalonnage comprennent le 4-NP (Reidel-de Haën), le NP1EO, le NP2EO, l'OP, l'OP1EO et l'OP2EO (Dr Ehrenstorfer GmbH), le BPA (Sigma Aldrich) et le NP1EC (Dr Ehrenstorfer GmbH). Les étalons internes d'extraction également intégrés aux gammes sont le n-NP1EO-d2 (Sigma Aldrich), le n-OP-d17 (CDN Isotopes) et le BPA-d6 (CIL).

Plusieurs solvants de qualité GC sont utilisés pour la préparation des échantillons : il s'agit du dichlorométhane, du méthanol et de l'éthylacétate (Suprasolv, Merck), de l'heptane (Picograde, LGC Standards) et de l'acétone (Pro Analysis, Merck). Du méthanol de qualité LC-MS (Fisher Scientific) est employé pour l'analyse des alkylphénols. L'eau Ultrapure, dite « eau Elga », est préparée à l'aide d'un système Purelab Ultra (Elga Labwater).

Le cuivre activé est préparé à partir de cuivre en poudre (granulométrie 40, pureté 99,5 %, conditionnement 500 g, Sigma Aldrich) et les colonnes de silice sont réalisées à partir de gel de silice (porosité 60 Å, granulométrie 70 à 230, qualité Merck équivalente 7754, Sigma Aldrich).

2. QUANTIFICATION PAR ETALONNAGE INTERNE

2.1.ETALONS INTERNES DES PBDE

Pour l'analyse des PBDE, les étalons internes sont ajoutés dans chaque échantillon aussitôt après la filtration. Ils subissent l'ensemble des étapes de la chaîne analytique et permettent donc de corriger à la fois les pertes liées à la préparation des échantillons et les effets de matrice.

Le mélange d'étalons internes des PBDE comprend trois molécules : le BDE-77 pour la quantification des PBDE légers, le BDE-181 pour la quantification des PBDE lourds et le ^{13}C-BDE-209 pour le déca-BDE (Tableau 57). Le ^{13}C-BDE-209 a été ajouté au cours de la thèse (en février 2010) pour une meilleure quantification du BDE-209, lequel était initialement quantifié avec le BDE-181. La quantité injectée équivalente est de 0,05 ng pour le BDE-77 ; 0,2 ng pour le BDE-181 et 1 ng pour le ^{13}C-BDE-209.

2.2.ETALONS INTERNES DES AP

A ce jour, très peu d'alkylphénols marqués par des atomes ^{13}C sont commercialisés. Les molécules ayant une structure proche des composés cibles tout en étant absentes des matrices analysées sont principalement des molécules linéaires deutérées. En effet, le mélange de para-nonylphénols analysé est constitué de multiples isomères et il est très difficile de ne synthétiser qu'un seul de ces isomères en vue de le marquer par du deutérium ou du ^{13}C. Aussi, les molécules synthétisées pour servir de traceurs dans les analyses environnementales des AP sont généralement les isomères linéaires correspondants.

Les molécules retenues comme étalons internes au cours de cette recherche sont d'une part, le 4-n-NP (noté n-NP par la suite) et le n-OP-d17 pour le suivi de 4-NP et OP et d'autre part, le n-NP1EO et le n-NP1EO-d2 pour les composés éthoxylés. Le n-NP2EC et les BPA-d6 et BPA-d16 ont seulement été utilisés en phase de tests pour quantifier le NP1EC et le BPA respectivement.

Initialement, les n-NP et n-NP1EO étaient utilisés en tant qu'étalons internes d'extraction (ajoutés après filtration) et servaient également à la quantification des composés cibles. Cependant, le taux de récupération du n-NP après passage sur cartouche Oasis, proche de 20 %, était bien plus faible que celui des OP et 4-NP, de l'ordre de 80 %. Ceci reflète une différence de comportement entre les molécules linéaires et les molécules ramifiées sur l'adsorbant des cartouches. Il a donc été décidé d'utiliser les n-NP et n-NP1EO comme étalons internes d'injection pour la quantification (ajoutés avant analyse) et les n-OP-d17 et n-NP1EO-d2 en tant qu'étalons internes d'extraction, pour le suivi qualitatif.

2.2.1. ETALONS INTERNES D'EXTRACTION

Les étalons internes d'extraction ne servent que d'indicateurs qualitatifs ; ils ne sont pas utilisés pour corriger les concentrations obtenues pour les composés cibles. Le mélange d'étalons internes d'extraction comprend trois molécules : BPA-d6 pour le suivi qualitatif du BPA ; n-OP-d17 pour 4-NP, OP et NP1EC ; n-NP1EO-d2 pour les composés éthoxylés. 50 µL de ce mélange sont ajoutés aussitôt après la filtration. La quantité injectée en LC-MSMS équivalente pour la phase dissoute est de 0,50 ng pour le BPA-d6 ; 0,34 ng pour le n-OP-d17 et 0,52 ng pour le n-NP1EO-d2. Pour la phase particulaire, la solution d'étalons internes d'extraction est cinq fois plus concentrée car l'échantillon est dilué 10 fois avant injection. Le rendement des étalons internes d'extraction reflète les pertes des composés lors des différentes étapes de préparation des échantillons.

2.2.2. ETALONS INTERNES D'INJECTION

Les étalons internes d'injection servent à quantifier les composés cibles. Ils permettent de s'affranchir des variations du volume injecté et d'une partie des effets de matrice. Le mélange d'étalons internes d'injection comprend quatre molécules : BPA-d16 pour la quantification du BPA ; n-NP pour 4-NP et OP ; n-NP2EC pour NP1EC et n-NP1EO pour les composés éthoxylés. 50 µL de ce mélange sont ajoutés avant injection. La quantité injectée en LC-MSMS équivalente est de 0,54 ng pour le BPA-d16 ; 0,23 ng pour le n-NP ; 0,50 ng pour le n-NP2EC et 0,50 ng pour le n-NP1EO.

3. PARAMETRES CHROMATOGRAPHIQUES, QUANTIFICATION DES PBDE ET DES AP

3.1.ANALYSE DES PBDE PAR GC-MS

L'appareil disponible au laboratoire est un GC-MS équipé d'un spectromètre de masse DSQ dont l'analyseur est un simple quadripôle (Thermo Fischer Scientific). L'ionisation des molécules se fait par impact électronique.

3.1.1. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA GC

Au début de ce travail de thèse, une colonne capillaire Rtx-5MS (Restek) avec une phase diphényl (5 %) diméthyl (95 %) polysiloxanes a été utilisée. Par la suite, en août 2009, elle a été remplacée par une colonne Rtx-1614 (Restek) avec une phase méthylphényl (100 %) polysiloxanes, mieux adaptée aux PBDE lourds, notamment les BDE-205 et BDE-209. Les autres caractéristiques (longueur de 15 m, diamètre intérieur de 0,25 mm et épaisseur de film de 0,1 µm) sont restées inchangées.

L'injecteur, utilisé en mode « splitless » à 280 °C, est muni d'un liner Siltek à paroi désactivée (Restek) ; il permet d'injecter 1 µL d'échantillon. Le gaz vecteur est de l'hélium, introduit à un débit de 1,8 mL/min. La température de la ligne de transfert est de 320 °C. La programmation du four est détaillée Figure 62.

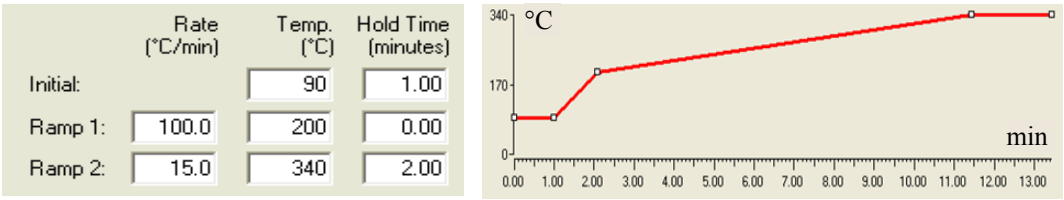


Figure 62 : Programmation du four sur colonne capillaire RTX5-MS (Muresan, 2008)

Les 9 PBDE étudiés sont séparés entre 3 et 11 minutes après le début de l'analyse (Tableau 57). La difficulté de cette analyse est de réussir à séparer correctement les différents congénères entre 200 et 340 °C tout en évitant la dégradation du BDE-209, laquelle peut avoir lieu à partir de 320 °C.

3.1.2. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA MASSE COUPLEE A LA GC

L'ionisation est réalisée par impact électronique à 70 eV. La température de la source d'ions s'élève à 230 °C, de même que celle du simple quadripôle. L'analyse est réalisée en mode SIM (Single Ion Monitoring), ce qui signifie que le spectromètre de masse est programmé pour ne détecter que les ions caractéristiques des analytes étudiés. Les ions recherchés sont récapitulés dans le Tableau 57. Généralement, deux ions issus de la fragmentation sont suivis pour chaque molécule : un ion de quantification et un ion de qualification. Les ions généralement suivis sont les ions majoritaires du massif isotopique $[M]^+$ ou $[M\text{-}2Br]^+$. Le massif isotopique est lié à la présence des deux isotopes ^{79}Br et ^{81}Br qui ont une abondance relative de 50,5 et 49,5 % respectivement.

Tableau 57 : Ions spécifiques en mode SIM pour les PBDE

Composé	Etalon interne	M (g/mol)*	Ion de quantification (m/z)	Ion de qualification (m/z)	Tr (min)*
BDE-28	BDE-77	407	405,8	407,8	3,02
BDE-47	BDE-77	486	485,7	325,9	3,73
BDE-77	-	486	485,7	325,9	4,07
BDE-100	BDE-77	565	563,6	403,8	4,44
BDE-99	BDE-77	565	563,6	403,8	4,67
BDE-154	BDE-181	644	643,5	483,7	5,32
BDE-153	BDE-181	644	643,5	483,7	5,66
BDE-183	BDE-181	723	721,4	561,6	6,67
BDE-181	-	723	721,4	561,6	7,20
BDE-205	BDE-181	802	641,5	801,3	8,28
BDE-209	^{13}C-BDE-209	959	799,3	959,2	10,39
^{13}C-BDE-209	-	971	809,6	-	10,39

* M : masse molaire ; Tr : temps de rétention

3.1.3. GAMMES ET LIMITES DE QUANTIFICATION INSTRUMENTALES DES PBDE

Une solution contenant tous les composés cibles est préparée à différentes concentrations, afin de tracer une droite d'étalonnage pour chaque composé. Chaque gamme comprend 10 points, la

quantité injectée variant de 0,0125 à 5 ng pour les BDE-205 et BDE-209 et de 0,0013 à 0,5 ng pour les autres congénères étudiés. Pour éviter que les points situés en haut de la gamme ne soient prépondérants dans la relation de droite affine obtenue par régression linéaire, il est préférable de séparer la gamme en deux. Deux gammes (une gamme basse et une gamme haute) contenant chacune 5 points minimum et ayant au moins un point en commun sont donc tracées pour chaque composé. Ceci permet de quantifier avec une meilleure précision les composés présents à des concentrations équivalentes aux points bas de la gamme. Ces droites sont tracées en rapport d'aires et en rapport de quantités de composés selon l'Équation 9 :

$$Log\left(\frac{Q_C}{Q_{EI}}\right) = f\left(Log\left(\frac{A_C}{A_{EI}}\right)\right) \quad \textbf{Équation 9}$$

Avec Q_C : quantité du composé cible détectée (en ng)
Q_{EI} : quantité de l'étalon interne détectée (en ng)
A_C : aire du signal du composé cible
A_{EI} : aire du signal de l'étalon interne

L'exemple du BDE-100 est illustré Figure 63.

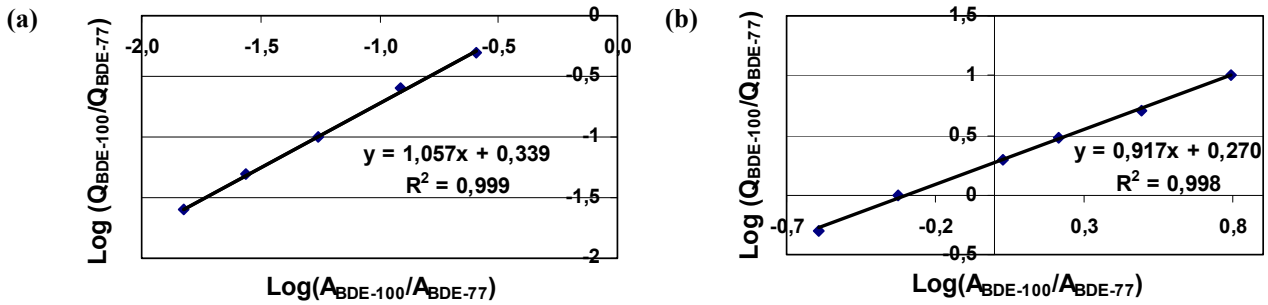


Figure 63 : Exemple d'une gamme basse (a) et d'une gamme haute (b) pour le BDE-100

Les solutions servant à faire ces gammes sont conservées 15 jours maximum. Lors de l'analyse d'une série d'échantillons, un point de contrôle (un point de milieu de gamme) est passé tous les 10 échantillons. La déviation des valeurs des contrôles par rapport à la gamme est calculée : une déviation inférieure à 20 % permet de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive de l'appareil. En outre, une nouvelle gamme est préparée après chaque maintenance de l'appareil (changement de colonne ou du volume d'ions, etc.) et à chaque renouvellement des solutions d'étalons internes. Des blancs « solvant » (heptane et étalons internes) sont injectés lors de chaque série d'analyses : les quantités observées sont inférieures à la limite de détection pour tous les composés.

Les domaines couverts par les gammes basses et hautes sont répertoriés Tableau 58. Le coefficient de détermination moyen sur 5 gammes (R^2) et son écart-type sont également indiqués. La limite de quantification (LQ) de l'appareil est déterminée pour chaque composé selon la norme AFNOR XP T90-210, en appliquant la méthode issue de l'étude de la linéarité. Les valeurs reportées dans le Tableau 58 ont été obtenues à partir de 5 gammes réalisées sur une période de 7 mois.

Tableau 58 : Domaines d'utilisation des gammes d'étalonnage des PBDE et LQ instrumentales

Composé	Etalon interne	Gamme basse		Gamme haute		LQ* instrumentale (ng)
		Q* injectée (ng)	R^2	Q* injectée (ng)	R^2	
BDE-28	BDE-77	0,0025 - 0,05	0,995 ± 0,004	0,05 - 0,50	0,995 ± 0,003	0,0030
BDE-47	BDE-77	0,0013 - 0,05	0,998 ± 0,002	0,05 - 0,50	0,998 ± 0,001	0,0018
BDE-100	BDE-77	0,0025 - 0,05	0,991 ± 0,013	0,05 - 0,50	0,997 ± 0,002	0,0036
BDE-99	BDE-77	0,0013 - 0,05	0,995 ± 0,004	0,05 - 0,50	0,997 ± 0,002	0,0020
BDE-154	BDE-181	0,0013 - 0,05	0,996 ± 0,003	0,05 - 0,50	0,996 ± 0,002	0,0026
BDE-153	BDE-181	0,0050 - 0,50	0,996 ± 0,002	0,05 - 0,50	0,997 ± 0,001	0,0081
BDE-183	BDE-181	0,0050 - 0,10	0,998 ± 0,001	0,10 - 0,50	0,998 ± 0,001	0,0089
BDE-205	BDE-181	0,0025 - 0,50	0,998 ± 0,002	0,50 - 0,50	0,999 ± 0,001	0,0378
BDE-209	^{13}C-BDE-209	0,0050 - 0,50	0,996 ± 0,004	0,50 - 0,50	0,998 ± 0,002	0,0547

*Q injectée : quantité injectée ; LQ : limite de quantification

3.2.ANALYSE DES AP PAR LC-MSMS

L'appareil disponible au laboratoire est un AQUITY UPLC®/TQD (Waters). L'UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) est équipée d'une colonne AQUITY UPLC/BEH C18 (diamètre : 2,1 mm ; longueur : 100 mm ; diamètre des particules : 1,7 µm). Elle est couplée à un spectromètre de masse en tandem dont l'analyseur est un triple quadripôle (TQD).

3.2.1. PHASE MOBILE ET PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA LC

La phase mobile utilisée pour l'analyse des AP comprend une phase aqueuse (de l'eau Elga) et une phase organique (du méthanol). Dans chacune des deux phases, de l'hydroxyde d'ammonium est ajouté afin de favoriser la formation d'adduits $[APEO+NH_4]^+$ d'une part et d'obtenir une meilleure séparation en formant des interactions dipôle-dipôle d'autre part. La quantité de NH_4OH ajoutée est de 0,05 % en volume, soit 4,5 mMol/L.

L'injection est réalisée en mode « full loop », avec une boucle d'injection de 10 µL. La colonne est préalablement chauffée à 40 °C puis elle est équilibrée à 0,4 mL/min avec un mélange de phase mobile eau Elga/méthanol (50/50, v/v). Le débit de la phase mobile est maintenu à 0,4 mL/min pendant l'analyse. Néanmoins, un gradient d'élution permet de modifier la composition de la phase mobile, laquelle évolue au cours de l'analyse selon la programmation détaillée dans le Tableau 59.

Tableau 59 : Programmation du gradient d'élution de la phase mobile pour l'analyse des AP en LC-MSMS

Période	0 min	0 - 3 minutes	3 - 5 minutes	5 - 6 minutes	6 - 8 minutes
Eau Elga - MetOH (%)	50 - 50	5 - 95	0 - 100	50 - 50	50 - 50

3.2.2. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA MASSE COUPLEE A LA LC

L'ionisation se fait par électrospray, en mode positif (ESI +) pour les composés éthoxylés qui forment un adduit de type $[M+NH_4]^+$ et en mode négatif (ESI -) pour les AP, le NP1EC et le BPA, lesquels forment un adduit de type $[M-H]^-$. L'analyse est réalisée en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring), ce qui permet de suivre des transitions spécifiques d'un ion parent à un ion fils sur un grand nombre de molécules. Lorsque cela est possible, deux transitions sont suivies : une pour la quantification et une pour la qualification. Pour chaque composé, les tensions de cône

(en V) et les énergies de collision (E_{col}, en eV) ont été optimisées. Les paramètres retenus sont récapitulés dans le Tableau 60.

Tableau 60 : Transitions MRM pour les AP et APEO

Composés	Etalon interne	M (g/Mol)*	m/z ion précurseur	Tension de cône (V)	Transition de quantification		Transition de qualification		Tr (min)*
					ion fils (m/z)	E_{col} (eV)*	ion fils (m/z)	E_{col} (eV)*	
4-t-OP	n-NP	206	205	45	134,2	17	133,2	30	3,25
OP1EO	n-NP1EO	250	268	20	113,4	10	139,2	12	3,34
OP2EO	n-NP1EO	294	312	20	183,3	10	121,2	18	3,38
4-NP	n-NP	220	219	40	133,2	26	147,2	26	3,52
n-OP-d17	n-NP	223	222	48	108,1	23	122,2	36	3,55
n-NP1EO-d2	n-NP1EO	266	284	22	127,2	8	71,1	15	3,57
NP1EO	n-NP1EO	264	282	20	127,3	8	85,4	15	3,58
NP2EO	n-NP1EO	308	326	40	183,3	10	71,2	20	3,61
4-n-NP	-	220	219	45	106,2	24	-	-	3,76
n-NP1EO	-	264	282	20	265,3	7	-	-	3,82

* M : masse molaire ; E_{col} : énergie de collision ; Tr : temps de rétention

Les paramètres du spectromètre de masse, communs à l'ensemble des composés, sont les suivants : la tension de capillaire est de 2,8 kV, la tension de l'extracteur est de 3 V et celle de la lentille de 0,1 V, la température de la source est de 150 °C, le débit de cône est de 10 L/h. La température et le débit de gaz de désolvatation (azote) sont de 380 °C et de 800 L/h respectivement et le débit de gaz de collision (argon) est de 0,25 mL/min.

3.2.3. GAMMES ET LIMITES DE QUANTIFICATION INSTRUMENTALES DES AP

Comme pour les PBDE, une solution contenant tous les composés cibles est préparée à différentes concentrations, afin de tracer une gamme basse et une gamme haute pour chacun des composés. Chaque gamme comprend 5 à 6 points (11 niveaux de concentrations au total), la quantité minimale injectée étant de 3 pg. A la différence des PBDE, les rapports de quantités et les rapports d'aires sont tracés linéairement, sans conversion en logarithme décimal. L'exemple de l'OP2EO est illustré Figure 64.

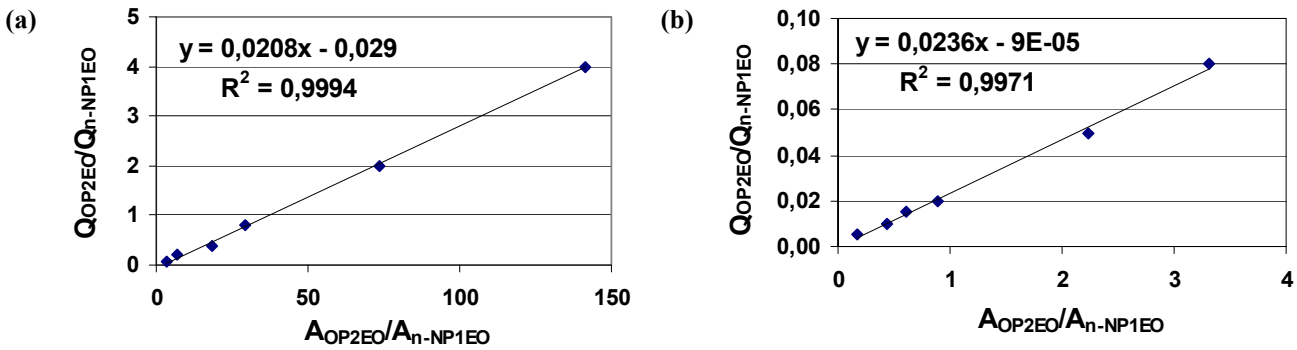


Figure 64 : Exemple d'une gamme basse (a) et d'une gamme haute (b) pour l'OP2EO

De même que pour les PBDE, les solutions servant à faire ces gammes sont conservées 15 jours maximum. Lors de l'analyse d'une série d'échantillons, deux points de contrôle (un contrôle de la gamme basse et un contrôle de la gamme haute) sont passés tous les 10 échantillons. La déviation

des valeurs des contrôles par rapport à la gamme est calculée : une déviation inférieure à 20 % permet de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive de l'appareil. En outre, une nouvelle gamme doit être préparée après chaque maintenance de l'appareil (changement de colonne, nettoyage du cône de la masse, etc.) et à chaque renouvellement des solutions d'étalons internes. Des blancs « solvant » (phase mobile et étalons internes) sont injectés lors de chaque série d'analyses : les quantités observées sont inférieures à la limite de quantification pour tous les composés.

Les domaines couverts par les gammes basses et hautes, ainsi que les coefficients de détermination moyens sur 5 gammes (R^2) sont répertoriés Tableau 61. La limite de quantification (LQ) instrumentale est déterminée pour chaque composé selon la norme AFNOR XP T90-210, en appliquant la méthode issue de l'étude de la linéarité. Les valeurs reportées dans le Tableau 61 ont été obtenues à partir de 5 gammes réalisées sur une période de 6 mois.

Tableau 61 : Domaines d'utilisation des gammes d'étalonnage des AP et LQ instrumentales

Composé	Etalon interne de quantification	Gamme basse		Gamme haute		LQ* instrumentale (ng)
		Q* injectée (ng)	R^2	Q* injectée (ng)	R^2	
OP	n-NP	0,007 - 0,134	0,978 ± 0,020	0,134 - 2,678	0,997 ± 0,003	0,008
OP1EO	n-NP1EO	0,010 - 0,200	0,984 ± 0,015	0,200 - 2,000	0,989 ± 0,008	0,019
OP2EO	n-NP1EO	0,005 - 0,100	0,984 ± 0,023	0,100 - 2,000	0,993 ± 0,003	0,007
4-NP	n-NP	0,014 - 0,135	0,994 ± 0,004	0,135 - 2,706	0,997 ± 0,002	0,015
NP1EO	n-NP1EO	0,011 - 0,217	0,966 ± 0,035	0,217 - 4,331	0,993 ± 0,003	0,010
NP2EO	n-NP1EO	0,008 - 0,081	0,978 ± 0,013	0,081 - 1,623	0,996 ± 0,003	0,014

*Q injectée : quantité injectée ; LQ : limite de quantification

4. PREPARATION DES ECHANTILLONS ; OPTIMISATION ET VALIDATION DES PROTOCOLES

4.1.FILTRATION

Une fois prélevés, les échantillons sont aussitôt acheminés au laboratoire et filtrés sur filtres en fibres de verre préalablement calcinés à 500 °C. Les échantillons sont d'abord filtrés sur filtres de porosité nominale 2,7 µm (GF/D, diamètre 90 mm, Whatman) puis sur filtres de porosité nominale 0,7 µm (GF/F, diamètre 90 mm, Whatman), ce qui correspond à une séparation dissous/particulaire à 0,45 µm (Gromaire-Mertz, 1998).

Le volume filtré dépend à la fois de la nature des eaux (eaux brutes, décantées ou traitées), du site (Seine-Centre ou Seine-Amont) et des campagnes (temps sec ou temps de pluie). Pour les eaux brutes, la filtration de 1 à 3 L suffit pour récupérer de l'ordre de 200 mg de MES. Pour les eaux décantées, 3 à 7 L ont été filtrés sur Seine-Amont et 10 L sur Seine-Centre. Enfin, pour les eaux traitées, la totalité du volume disponible (environ 16-17 L, après prélèvement d'échantillon pour l'analyse des paramètres globaux au SIAAP et des MES au LEESU) a été filtrée afin de récupérer entre 100 et 200 mg de MES. Par temps de pluie sur Seine-Amont, un volume d'eaux traitées compris entre 6 et 13 L suffit du fait de la plus forte concentration en MES.

Les filtres avec les particules retenues sont congelés puis lyophilisés (Alpha 1-2 LDplus, CHRIST). Après lyophilisation, ils sont conservés dans un dessiccateur ou en chambre froide à 4 °C. La phase dissoute est quant à elle extraite dans les 24 heures suivant la filtration.

4.2.PREPARATION DES ECHANTILLONS : PHASE PARTICULAIRE

Figure 65 : Système d'extraction par micro-ondes

La technique utilisée au cours de cette recherche pour extraire les micropolluants de la phase particulaire est l'extraction assistée par micro-ondes (MAE). L'appareil récemment acquis par le laboratoire est un Multiwave 3000 (Anton Paar), présenté Figure 65. Auparavant, les extractions au laboratoire étaient réalisées sur Soxwave (extraction Soxhlet assistée par micro-ondes). Il a donc été nécessaire d'adapter les protocoles antérieurs au nouvel appareil.

L'extraction des AP et des PBDE se fait simultanément. Les différentes familles sont ensuite récupérées séparément par fractionnement de l'échantillon sur colonne de silice.

4.2.1. PROTOCOLE D'EXTRACTION MULTIWAVE POUR LES PBDE ET LES AP

Entre 100 et 200 mg d'échantillon sont pesés et transférés dans des bombes en téflon (PTFE-TFM, polytétrafluoroéthylène-tetrafluoromethoxyl). Cette masse représente généralement un filtre GF/F et un filtre GF/D pour les eaux brutes et les eaux décantées et deux filtres de chaque catégorie pour les eaux traitées. Les filtres sont découpés et répartis dans plusieurs bombes (2 filtres maximum par bombe). 20 mL d'un mélange de solvants DCM/MetOH (90/10, v/v) sont ajoutés, ainsi que 50 µL d'étalons internes PBDE et 50 µL d'étalons d'extraction AP. Le cycle complet d'extraction dure 30 minutes, selon le programme suivant : une montée en température à 100 °C en 5 minutes, un palier à 100 °C de 10 minutes (7,3 bars et 1200 W maximum) et une descente en température de 15 minutes. Les bombes sont pesées avant et après extraction afin de vérifier qu'il n'y a pas eu de fuites pendant le cycle. Les échantillons sont alors filtrés sur filtres plissés, lesquels sont préalablement lavés au dichlorométhane (sonication pendant 10 minutes) et conservés à l'étuve. La fraction récupérée est ensuite évaporée à l'évaporateur rotatif (Rotavap WaterBath B-480, Buchï) jusqu'à un volume final d'environ 5 mL. Quelques-unes de ces étapes sont illustrées Figure 66.

Figure 66 : Remplissage des bombes, filtration après extraction et récupération dans un ballon

La phase particulaire d'eaux usées étant une matrice complexe, une étape de purification est indispensable. Cela permet également de fractionner l'échantillon afin de récupérer séparément les différentes familles de polluants étudiées. Avant la purification, l'échantillon est évaporé à sec sous azote et repris dans 300 µL d'heptane.

4.2.2. PBDE EN PHASE PARTICULAIRE : OPTIMISATION DU PROTOCOLE

4.2.2.1. Protocole initial appliqué aux sédiments

Un protocole d'analyse des PBDE dans les sédiments a été mis au point au LEESU par Muresan (2008). Il est brièvement décrit ci-après.

Figure 67 : Dispositif de purification sur colonne de silice

Les échantillons extraits sont purifiés sur colonnes de silice (2,1 g), lesquelles sont conditionnées avec 5 mL d'heptane (Figure 67). L'échantillon est ensuite déposé en tête de colonne et le contenant est rincé avec deux fois 100 µL d'heptane à chaque rinçage. Les PBDE sont alors élués avec 18 mL d'un mélange Hept/DCM (98/2, v/v), par ajouts successifs de 1x3 mL puis de 6x2,5 mL. Il a été vérifié que les PBDE étudiés ne sont pas élués dans les trois premiers millilitres (Muresan, 2008). Aussi, seuls les quinze derniers millilitres sont conservés.

La fraction récupérée est évaporée sous azote jusqu'à environ 1 mL. Elle est traitée au cuivre activé (ajout d'une pointe de spatule), lequel est préparé lors de chaque utilisation à partir d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. Ceci permet de neutraliser le soufre qui peut altérer le signal chromatographique. Après évaporation à sec, l'échantillon est repris dans 50 µL d'heptane pour une injection en GC-MS.

Des tests fondés sur ce protocole ont été effectués sur des sédiments certifiés. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.2.2.2. Analyse de sédiments certifiés

En phase particulaire, la validité d'une méthode est couramment confirmée par l'analyse de matériaux de référence certifiés ou non mais dont la concentration particulaire a été obtenue par des analyses inter-laboratoires et par répétitions multiples dans un même laboratoire (Feinberg, 2001). Dans ce travail, la méthode d'analyse des PBDE a été validée à l'aide de deux sédiments :

- le sédiment de référence 1944a, non certifié pour les PBDE mais pour lequel quelques valeurs sont disponibles dans la littérature (Stapleton *et al.*, 2006),
- le sédiment Broc02, candidat à la certification (van Leeuwen *et al.*, 2006).

Les valeurs de référence pour ces deux sédiments sont données dans le Tableau 62, sauf pour le BDE-205 qui n'a été quantifié qu'une seule fois dans le sédiment 1944a à $1{,}52.10^{-3}$ mg/kg.

Tableau 62 : Teneurs en PBDE dans deux sédiments de référence

		BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209
1944a	n	10	11	10	9	10	11	11	11
	Teneur* (10^{-3} mg/kg)	0,26 ± 0,24	1,63 ± 0,41	0,46 ± 0,12	1,8 ± 0,35	1,24 ± 0,58	6,53 ± 1,32	32,2 ± 7,9	128 ± 79
Broc2	n	6	7	9	7	8	8	7	6
	Teneur** (10^{-3} mg/kg)	0,63 ± 0,13	10 ± 1,4	3,04 ± 0,29	14 ± 1,4	1,71 ± 0,16	1,93 ± 0,16	0,45 ± 0,14	1164 ± 120

*moyenne ± écart-type ; **moyenne ± 2 écarts-types

Dans un premier temps, ces deux sédiments ont été analysés en triplicat avec deux masses extraites différentes (100 et 200 mg pour le Broc02 et 100 et 500 mg pour le 1944a).

Dans le cas du sédiment 1944a, le choix des masses extraites ne s'est pas avéré pertinent. En effet, pour 100 mg extraits, les teneurs obtenues sont trop proches des LQ, sauf pour le BDE-183 et le BDE-209 (Figure 68). Pour 500 mg extraits, la LQ est certes diminuée mais des effets de matrice réduisent la récupération du signal des étalons internes (34 % pour le BDE-77 et 6 % pour le BDE-181 contre 59 et 31 % respectivement pour 100 mg extraits). De plus, l'incertitude sur la mesure du BDE-209 dans la valeur de référence est telle qu'elle ne permet pas de conclure sur la validité de notre méthode pour sa quantification. L'analyse sur 200 mg de sédiment est de meilleure qualité mais les teneurs sont très faibles comparées à celles attendues dans les MES d'eaux usées. Ce sédiment n'est donc pas adapté à notre étude.

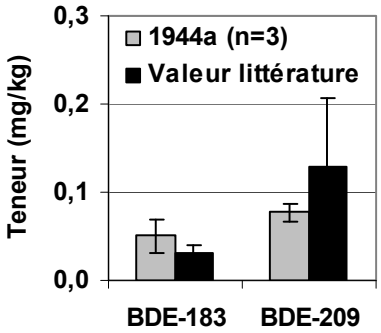


Figure 68 : Teneurs en BDE-183 et BDE-209 (moyenne ± écart-type) dans le sédiment 1944a

Pour le sédiment Broc02, la masse extraite n'a pas d'influence : les résultats sur 100 et 200 mg extraits sont similaires et sont donc présentés simultanément (Figure 69). Les BDE-28, BDE-153 et BDE-183 sont présents à des teneurs proches mais inférieures à nos limites de quantification. Pour les BDE-47, BDE-100 et BDE-99, la différence relative entre la teneur obtenue et la valeur de la littérature est inférieure à 10 %. Cette différence reste inférieure à 20 % pour BDE-154. En revanche, elle s'élève à 42 % pour le BDE-209, composé majoritaire qui est présent dans le sédiment à des teneurs 100 fois plus élevées que les autres congénères.

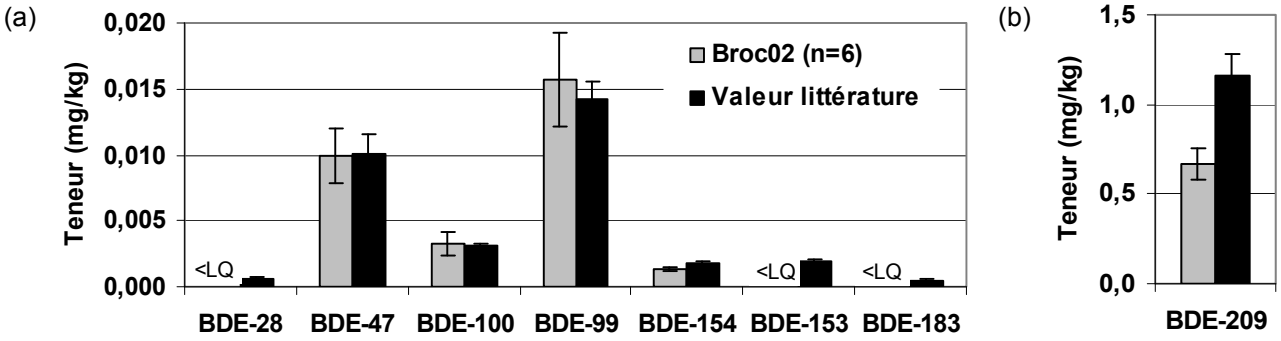


Figure 69 : Teneurs en tri-heptaBDE (a) et décaBDE (b) dans le sédiment Broc2 (moyenne ± écart-type)

Le protocole conduit à une précision correcte (le coefficient de variations pour le BDE-209 est de 13 % pour n = 6), ce qui n'est pas le cas de la justesse. Plusieurs modifications du protocole ont donc été effectuées en vue d'une meilleure quantification du BDE-209.

4.2.2.3.Optimisation de la quantification du BDE-209 et assurance qualité

Tout d'abord, la colonne chromatographique utilisée lors des premiers tests a été remplacée par une colonne mieux adaptée aux PBDE lourds (Chapitre 3, paragraphe 3.1.1). En outre, la difficulté à quantifier le BDE-209 ayant été soulignée dans la littérature (de Boer *et al.*, 2002), il a été décidé de

changer d'étalon interne de quantification du BDE-209. En effet, le BDE-181 utilisé jusqu'à présent a des propriétés physico-chimiques sensiblement différentes. Il est fort probable que les deux composés ne répondent pas de la même façon à l'ionisation. Deux autres étalons internes ont donc été testés : le décachlorobiphényl (ou PCB-209) et le ^{13}C-BDE-209. Le composé isotopique ^{13}C a été retenu car il permet une meilleure quantification des sédiments de référence.

Le sédiment Broc02 a été analysé dans ces nouvelles conditions en extrayant 100 et 200 mg en triplicat. Les résultats présentés Figure 70 montrent une bonne adéquation avec les valeurs données dans la littérature. L'écart relatif par rapport aux valeurs de la littérature reste inférieur à 15 %, sauf pour le BDE-154 pour lequel il atteint 22 %, ce qui reste cohérent avec les résultats discutés précédemment. Le coefficient de variations (CV%) ne dépasse pas 15 % pour l'ensemble des congénères. La valeur obtenue pour le BDE-209 ne diffère que de 7 % avec la valeur de la littérature, avec un CV% de 7 % pour n = 6, ce qui valide la méthode développée.

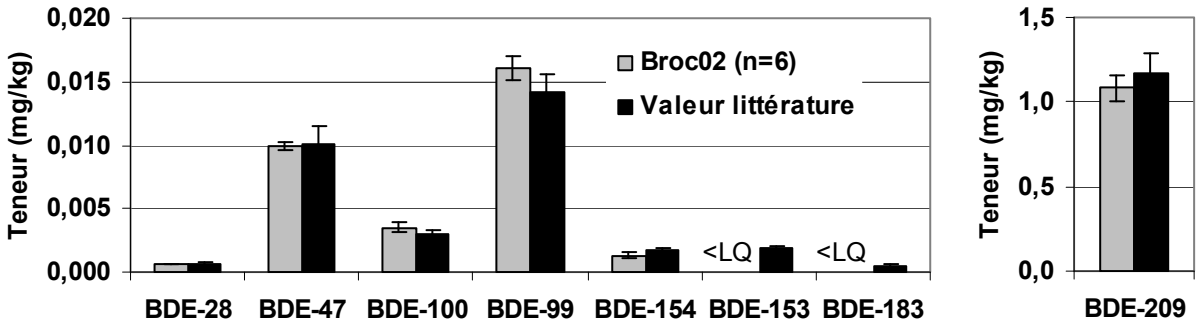


Figure 70 : Teneurs (moyenne ± écart-type) en tri-heptaBDE et décaBDE dans le sédiment Broc2

Afin de s'assurer que tous les composés sont extraits lors de la première extraction, une même prise d'essai du sédiment Broc02 (en triplicat pour 100 et 200 mg) a subi deux extractions successives. Les analyses séparées des deux extraits confirment qu'une seule extraction est suffisante puisqu'aucun des composés n'a de concentration particulaire supérieure à la LQ dans le deuxième extrait.

Un blanc « micro-ondes » a été réalisé lors de chaque cycle d'extraction. Seuls les solvants et les étalons internes sont introduits dans la bombe d'extraction. Cet échantillon est ensuite traité de la même façon que les autres. Les valeurs obtenues sont toujours inférieures aux limites de détection déterminées pour chacun des composés.

A l'exception du ^{13}C-BDE-209, les étalons internes de quantification BDE-77 et BDE-181 utilisés dans cette étude sont des congénères issus des mélanges commerciaux. Présents dans des quantités infimes, ils ne sont généralement pas retrouvés dans les échantillons réels. Afin de s'en assurer, 100 mg de Broc02 et de 1944a ont été analysés sans ajout préalable d'étalons internes. Les BDE-77 et BDE-181 n'ont pas été détectés dans ces échantillons.

Le protocole, adapté aux sédiments, a été appliqué sur des MES d'eaux usées.

4.2.2.4.Application du protocole à des MES d'eaux usées

L'analyse de MES d'eaux usées permet de quantifier correctement les échantillons. Il n'est pas possible de confronter les valeurs obtenues à d'autres résultats sur cette même matrice. Néanmoins, les taux de récupération des étalons internes sont corrects. Pour les BDE-77 et BDE-181, ils sont compris en moyenne entre 80 et 120 %, aussi bien dans les eaux brutes que dans les eaux traitées et ils dépassent toujours 60 %. Pour le ^{13}C-BDE-209, les rendements sont globalement compris entre

60 et 140 %, à l'exception de certains échantillons pour lesquels les rendements sont soit supérieurs à 200 %, soit inférieurs à 30%.

Les limites de quantification (LQ) obtenues pour les échantillons en phase dissoute (en ng/L) et en phase particulaire (en mg/kg) sont données Tableau 63. Ces valeurs sont calculées à partir des LQ instrumentales déterminées dans le solvant et ne sont pas corrigées par les taux de récupération des étalons internes.

Tableau 63 : LQ des PBDE dans les échantillons en phases dissoute et particulaire

	LQ (ng) instrumentale	LQ (ng/L) pour 1 L extrait	LQ (mg/kg) pour 100 mg extraits	LQ (mg/kg) pour 200 mg extraits
BDE-28	0,0030	0,148	0,001	0,0007
BDE-47	0,0018	0,090	0,001	0,0004
BDE-100	0,0036	0,180	0,002	0,0009
BDE-99	0,0020	0,100	0,001	0,0005
BDE-154	0,0026	0,130	0,001	0,0006
BDE-153	0,0081	0,404	0,004	0,0020
BDE-183	0,0089	0,447	0,004	0,0022
BDE-205	0,0378	1,889	0,019	0,0094
BDE-209	0,0547	2,733	0,027	0,0137

Le protocole final adopté pour l'analyse des PBDE en phase particulaire est récapitulé Figure 73 : Protocole final pour l'analyse des AP et des PBDE en phase particulaire.

4.2.3. AP EN PHASE PARTICULAIRE : MISE EN PLACE DU PROTOCOLE

4.2.3.1. Protocole initial

Le protocole de purification initialement en place au laboratoire pour les AP était adapté à l'analyse simultanée des PCB, HAP et AP (OP et 4-NP uniquement) par GC-MS (Bressy, 2010). Il comprenait trois élutions successives pour récupérer les PCB dans une première fraction (F1) de 15 mL Hept/DCM (98/2, v/v), les HAP dans une deuxième fraction (F2) de 10 mL Hept/DCM (80/20, v/v) et les AP dans une troisième fraction (F3) de 10 mL Hept/EtAc (80/20, v/v).

Dans un premier temps, le protocole a été optimisé pour permettre, à partir d'un même échantillon, l'analyse des PBDE par GC-MS et des alkylphénols (OP, 4-NP) et des alkylphénols éthoxylés (OP1-2EO et NP1-2EO) par LC-MSMS. En particulier, des efforts ont été réalisés pour optimiser les solvants d'élution, afin de récupérer les alkylphénols et les alkylphénols éthoxylés dans une même fraction. Initialement, l'objectif était également de récupérer le NP1EC, ce qui n'a pas pu être accompli.

4.2.3.2. Optimisation du solvant d'élution

Dans un premier temps, l'étape de purification sur colonne de silice a été optimisée sur un point haut de la gamme. Les tests ont été réalisés en duplicat et le taux de récupération des composés analysés a été déterminé qualitativement, à partir du rapport de l'aire du composé recherché dans le point de contrôlé purifié sur l'aire de ce même composé dans le point de contrôle non purifié. En effet, s'agissant de tests préliminaires, une quantification exacte n'était pas recherchée.

En plus des trois fractions d'élution utilisées par Bressy (2010), une quatrième élution (F4) de 10 mL DCM/EtAc (80/20, v/v) a été ajoutée. En effet, comme indiqué dans le paragraphe 2.2.2.2.6 du Chapitre 3, le dichlorométhane est couramment utilisé comme solvant d'élution pour les AP. D'après les résultats obtenus, les AP ne sont pas récupérés dans les deux premières élutions (F1 et F2). Le taux de récupération (aussi appelé rendement par abus de langage) dans ces deux fractions ne dépasse pas 3 %, sauf pour le 4-NP. La présence du 4-NP est due à une contamination constante qui a été quantifiée lors de l'analyse de blancs « micro-ondes » décrite par la suite. Le taux de récupération du NP1EC dans les fractions F3 et F4 reste très faible, ce qui peut signifier que ce composé est retenu sur la colonne de silice ou que l'étalon interne de quantification (n-NP) utilisé jusqu'alors n'est pas adapté. Un nouvel étalon interne est donc introduit pour la quantification du NP1EC : il s'agit du n-NP2EC, de structure plus proche.

Plusieurs combinaisons de solvants récapitulées dans le Tableau 64 ont été testées en duplicat pour d'une part, tenter d'améliorer le taux de récupération du NP1EC et d'autre part, récupérer tous les composés alkylphénoliques dans une même fraction.

Tableau 64 : Combinaisons de solvants testées pour optimiser l'élution des composés alkylphénoliques

		Solvants fraction 4	
		DCM/EtAc (80/20, v/v)	DCM/MetOH/EtAc (40/40/20, v/v/v)
Solvants fraction 3	Hept/EtAc (80/20, v/v)	X	
	Hept/EtAc (60/40, v/v)	X	X
	Hept/DCM/EtAc (20/40/40, v/v/v)	X	X
	Hept/DCM/EtAc (10/60/30, v/v/v)	X	X
	Hept/DCM/EtAc (10/30/60, v/v/v)	X	X

Le meilleur compromis en termes de rendement des composés et de récupération du signal des étalons internes est obtenu avec le mélange ternaire Hept/DCM/EtAc (10/30/60, v/v/v). Le taux de récupération des trois étalons internes de quantification (BPA-d16, n-NP et n-NP1EO) est compris entre 80 et 106 %. De plus, l'ajout de dichlorométhane dans le solvant d'élution de la fraction 3 permet de récupérer tous les composés dans la même fraction, y compris les composés éthoxylés (Figure 71). Ainsi, à l'exception du NP1EC, le rendement des composés dans la fraction 3 est compris entre 67 % pour le BPA-d6 et 131 % pour le NP1EO.

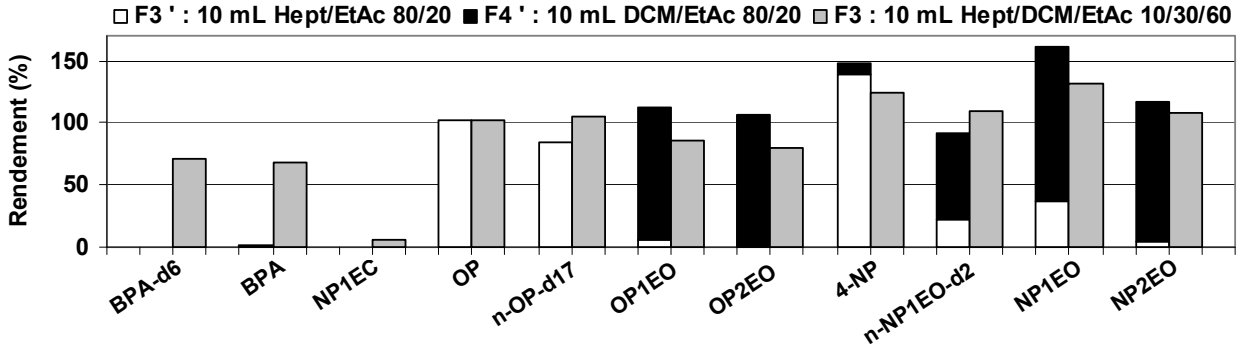


Figure 71 : Taux de récupération des AP après purification en fonction du solvant d'élution

La fraction F4' récupérée après le mélange ternaire ne représente pas plus de 12 % pour 4-NP, NP1EO et NP2EO ; elle ne dépasse pas 5 % pour les autres composés. Il semble donc possible de s'affranchir d'une quatrième étape d'élution, ce qui représente à la fois un gain de temps et une réduction de la quantité de solvants utilisée. Le protocole retenu est donc fondé sur une élution en trois fractions : F1 - 18 mL Hept/DCM (98/2, v/v) ; F2 - 10 mL Hept/DCM (80/20, v/v) et F3 - 15 mL Hept/DCM/EtAc (10/30/60, v/v/v). Le volume d'élution de F3 a été porté de 10 à 15 mL afin de s'affranchir d'une quatrième fraction.

Cependant, quelle que soit la combinaison de solvants testée, le taux de récupération du NP1EC ne dépasse pas 20 %. Une purification plus poussée sur colonne NH_2 (Strat-X-AW, Phenomenex) a été testée sur des MES d'eaux usées préalablement purifiées sur colonne de silice. Avant passage sur la colonne NH_2, le NP1EC est quantifié à 0,18 mg/kg ; après passage sur la colonne NH_2, il n'est plus détecté. Ceci laisse penser que les colonnes de silice et NH_2 retiennent en partie ce composé. Le temps manquant pour développer une autre méthode de purification, il est décidé de laisser le NP1EC hors du périmètre de cette thèse. L'optimisation des étapes d'extraction et de purification pour pouvoir quantifier le NP1EC est en cours, dans le cadre de la thèse de Mathieu Cladière.

4.2.3.3.Application sur matrice réelle et dilution des échantillons

A la différence des PBDE, il n'existe pas de matériaux certifiés ou de référence pour les AP. Pour pallier ce manque, il est possible de doper des matrices solides réelles, telles que des boues, MES ou sédiments. Cependant, les rendements obtenus avec des matrices solides dopées sont généralement surestimés. En effet, les analytes ajoutés artificiellement s'adsorbent plutôt en surface et sont donc facilement mobilisables, alors que dans des échantillons réels, les composés peuvent s'absorber fortement à l'intérieur de la matrice (Miège *et al.*, 2003).

Dans cette étude, les matrices solides n'ont pas été dopées mais le protocole retenu pour le point de contrôle a été appliqué à des MES d'eaux usées. La quatrième fraction de 10 mL DCM/EtAc (80/20, v/v) a été ajoutée par précaution pour les tests sur matrice réelle. Les quatre fractions d'élution ont été récupérées et analysées séparément. Les résultats obtenus confirment que le mélange de solvants choisi permet de récupérer tous les composés recherchés dans la fraction 3.

Ce test sur matrice réelle souligne en revanche d'importants effets de matrice. Ils se caractérisent par une forte diminution du signal des étalons internes dans les fractions 3 et 4 (entre 7 et 35 % du signal obtenu dans les fractions 1 et 2). Afin de réduire les effets de matrice, il est décidé de diluer 10 fois l'échantillon avant injection.

Cette dilution est appliquée au sédiment 1944a en triplicat (pour 100 et 200 mg extraits). Les étalons internes d'extraction sont alors concentrés cinq fois afin de pouvoir les détecter dans l'échantillon dilué. Après purification, l'échantillon est repris dans 2 mL. Il est ensuite divisé en 2 :
- un échantillon dilué 10 fois (dilution 1/10 ^{ème}) pour lequel 200 µL sont prélevés
- un échantillon dilué au 9/10 ^{ème} qui contient les 1,8 mL restants.

50 µL d'étalon interne d'injection sont ajoutés dans chacune des fractions. Elles sont ensuite évaporées à sec et reprises dans 1 mL de phase mobile avant analyse.

La dilution au 1/10 ^{ème} permet d'améliorer sensiblement le taux de récupération des étalons internes de quantification : pour le n-NP et le n-NP1EO, il passe respectivement de 40 et 50 % dans l'échantillon dilué au 9/10 ^{ème} à 83 et 99 % dans l'échantillon dilué au 1/10 ^{ème}. Les effets de matrices sur les étalons internes sont également réduits : pour le n-NP et le n-NP1EO, ils passent respectivement de -94 et -95 % dans l'échantillon dilué au 9/10 ^{ème} à -47 et -65 % dans l'échantillon dilué au 1/10 ^{ème}. Ces deux dilutions permettent de quantifier l'ensemble des composés dans la gamme de calibration. La valeur retenue est préférentiellement celle de l'échantillon le plus dilué. Dans le cas où celle-ci est trop faible pour être quantifiée, la valeur de l'échantillon dilué au 9/10 ^{ème} peut être utilisée, après vérification des effets de matrice sur les étalons internes.

Bien qu'il ne soit pas possible de comparer les teneurs du sédiment 1944a en AP à des valeurs de la littérature (non disponibles), l'analyse est répétable. En effet, le CV% ne dépasse pas 20 % pour tous les composés de la Figure 72.

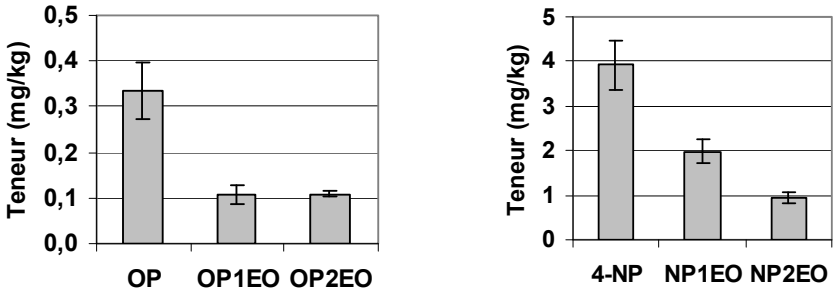


Figure 72 : Teneurs en AP (moyenne ± écart-type) dans le sédiment 1944a (n=7)

Le même test a été réalisé sur le sédiment Broc02 mais les résultats obtenus montrent que les teneurs en AP y sont 10 à 20 fois plus faibles que celles présentes dans le sédiment 1944a. Elles sont d'ailleurs inférieures à la LQ pour le BPA et les composés octylphénoliques. Comprises entre 0,06 et 0,2 mg/kg pour les composés nonylphénoliques, les teneurs sont proches de la LQ. A l'inverse, elles sont de plusieurs mg/kg dans les MES d'eaux usées. L'analyse du sédiment Broc02 n'est donc pas pertinente pour notre étude, à la différence du 1944a.

Afin de s'assurer que tous les composés sont extraits lors de la première extraction, une même prise d'essai du sédiment 1944a (en triplicat pour 100 et 200 mg) a subi deux extractions successives, lesquelles ont été analysées séparément. Les composés analysés dans le deuxième extrait sont quantifiables mais ils ne représentent pas plus de 7 %, sauf pour l'OP (jusqu'à 20 % lorsque la masse extraite n'est que de 100 mg). Nous considérons qu'une seule extraction est suffisante.

Un dernier test sur des MES d'eaux usées confirme que la dilution au 1/10ème permet une meilleure récupération du signal des étalons internes. Le taux de récupération atteint pour le n-NP et le n-NP1EO respectivement 6 et 7 % dans l'échantillon dilué au 9/10ème et 42 % dans l'échantillon dilué au 1/10ème.

Comme pour les PBDE, un blanc « micro-ondes » a été préparé lors de chaque cycle d'extraction, en suivant le même protocole que pour les échantillons. Les valeurs obtenues sont toujours inférieures à la LQ pour tous les composés sauf pour le 4-NP. Pour ce dernier, les niveaux observés dans les blancs (inférieurs à 0,02 ng) représentent entre 1 et 12 % des valeurs trouvées dans les échantillons, avec une valeur médiane de 3 % (n = 57). Les niveaux dans les blancs étant faibles, ils n'ont pas été soustraits des valeurs observées dans les échantillons.

Les LQ obtenues pour les échantillons en phase dissoute (en ng/L) et en phase particulaire après dilution (en mg/kg) sont données Tableau 65. Ces valeurs sont calculées à partir des LQ instrumentales et ne sont pas corrigées par les taux de récupération des étalons internes.

Tableau 65 : LQ des AP dans les échantillons en phases dissoute et particulaire

	LQ (ng) instrumentale	LQ (ng/L) pour 100 mL extraits	LQ (ng/L) pour 250 mL extraits	LQ (mg/kg) pour 100 mg extraits (dilution 1/10)	LQ (mg/kg) pour 200 mg extraits (dilution 1/10)
OP	0,008	8	3,2	0,08	0,040
OP1EO	0,019	19	7,6	0,19	0,095
OP2EO	0,007	7	2,8	0,07	0,035
4-NP	0,015	15	6,0	0,15	0,075
NP2EO	0,014	14	5,6	0,14	0,070
NP1EO	0,010	10	4,0	0,10	0,050

Le protocole final adopté pour l'analyse des AP en phase particulaire est récapitulé Figure 73.

4.2.4. PBDE ET AP EN PHASE PARTICULAIRE : PROTOCOLE FINAL RETENU

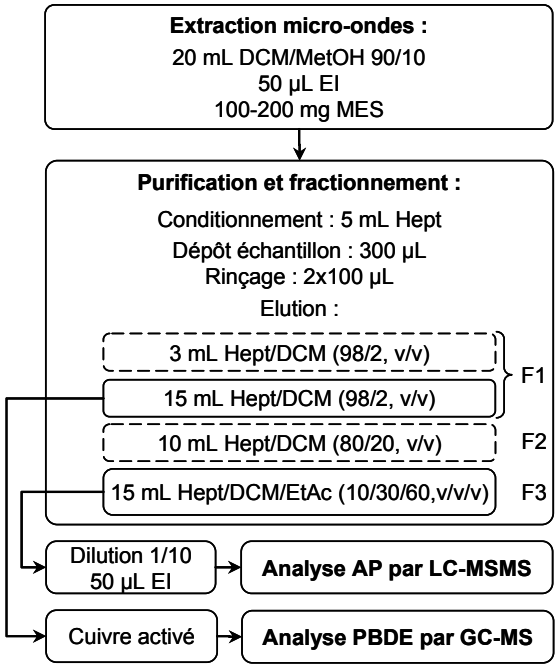


Figure 73 : Protocole final pour l'analyse des AP et des PBDE en phase particulaire

Le protocole final adopté est récapitulé Figure 73. Étant donné que l'extraction particulaire se fait simultanément pour les AP et les PBDE, le début du protocole est commun aux deux familles.

Les 15 derniers millilitres de l'élution Hept/DCM (98/2, v/v) sont partiellement évaporés et traités au cuivre activé, comme préconisé par Muresan (2008). Après évaporation à sec, l'échantillon est repris dans 50 µL d'heptane avant injection en GC-MS.

La dernière élution de 15 mL Hept/DCM/EtAc (10/30/60, v/v) conduit à la récupération des alkylphénols. La fraction récupérée est évaporée à sec et reprise dans 2 mL de méthanol afin de diviser l'échantillon en deux : une fraction diluée au 1/10 ème (qui contient 200 µL) et une fraction diluée au 9/10 ème (qui contient 1,8 mL). Les deux fractions sont dopées avec 50 µL d'étalons internes d'injection (n-NP et n-NP1EO) puis évaporées à sec et reprises dans 1 mL de phase mobile pour injection en LC-MSMS.

4.3.PREPARATION DES ECHANTILLONS EN PHASE DISSOUTE

Les AP et les PBDE présents dans la phase dissoute sont extraits sur phase solide (SPE) dans les 24 heures suivant la filtration. L'appareil utilisé, récemment acquis par le laboratoire, est un Autotrace SPE Workstation (Caliper LifeScience), illustré Figure 74. Auparavant, les extractions au laboratoire étaient réalisées sur Visiprep DL (Supelco). Il a donc été nécessaire de valider le protocole antérieur appliqué aux PBDE sur le nouvel appareil. Concernant les AP, le protocole a été entièrement développé afin d'analyser de nouvelles molécules (alkylphénols éthoxylés notamment) par LC-MSMS.

Figure 74 : Appareil d'extraction sur phase solide

Les conditions opératoires différant selon les familles de polluants (AP ou PBDE), elles ont été optimisées séparément.

4.3.1. PBDE EN PHASE DISSOUTE : VALIDATION DU PROTOCOLE

4.3.1.1. Transposition du protocole au nouvel appareillage

Après filtration, un volume de 1 L (volume inchangé par rapport au protocole initial) est prélevé de façon précise, dans lequel 50 µL d'EI-PBDE sont ajoutés. L'échantillon est laissé une nuit en chambre froide (4 °C) pour équilibration. L'extraction est réalisée sur des cartouches Chromabond® C18ec (6 mL, 2000 mg, Machery-Nagel). Celles-ci sont conditionnées avec 10 mL de méthanol et 10 mL d'eau Elga. L'échantillon est ensuite chargé sur la cartouche à 10 mL/min. Après un lavage avec 0,5 mL de méthanol, les cartouches sont séchées 30 minutes sous azote puis éluées avec 15 mL d'un mélange DCM/EtAc (80/20, v/v).

Après extraction SPE, l'état de pureté des échantillons n'est pas suffisant pour l'analyse directe des PBDE en GC-MS. Il faut éliminer davantage d'interférents en effectuant une purification sur colonne de gel de silice. La suite du protocole est identique à celui décrit sur la Figure 73 pour la phase particulaire.

4.3.1.2. Validation de l'extraction dissoute par dopage de matrices d'eaux usées

Le protocole décrit précédemment a été appliqué à une matrice d'eaux usées, avec et sans dopage, afin de déterminer le rendement de l'analyse complète (taux de récupération de chaque analyte après passage sur toute la chaîne analytique). Un triplicat d'eaux usées a été dopé avant extraction SPE, avec une solution contenant l'ensemble des composés cibles. Les quantités injectées équivalentes sont de 0,25 ng pour les BDE-205 et BDE-209 et de 0,025 ng pour les autres congénères étudiés. Un autre triplicat est analysé sans dopage. Le rendement de l'analyse complète est calculé selon l'Équation 10 :

$$Rdt_{SPE} = \frac{C_{\text{Ech dopé avant}}}{C_{\text{Ech non dopé}} + C_{\text{Dopage}}} \qquad \textbf{Équation 10}$$

Avec $C_{\text{Ech dopé avant}}$: concentration mesurée dans l'échantillon dopé avant extraction (ng/L)
$C_{\text{Ech non dopé}}$: concentration mesurée dans l'échantillon non dopé (ng/L)
C_{Dopage} : concentration du témoin de dopage (ng/L)

Pour les BDE-28, BDE-154, BDE-153, BDE-183 et BDE-205, les concentrations obtenues dans les échantillons non dopés sont inférieures à leur LQ respective. Dans ce cas, la valeur est remplacée soit par zéro (hypothèse dite « max » qui tend à augmenter les rendements), soit par la LQ du composé (hypothèse dite « min » qui tend à diminuer les rendements). Les rendements obtenus, représentés Figure 75, sont compris entre 86 et 93 % pour les composés systématiquement supérieurs à la LQ (BDE-47, BDE-100, BDE-99 et BDE-209). Pour les autres composés, ils sont compris entre 65 et 116 % pour l'hypothèse min et entre 86 et 129 % pour l'hypothèse max.

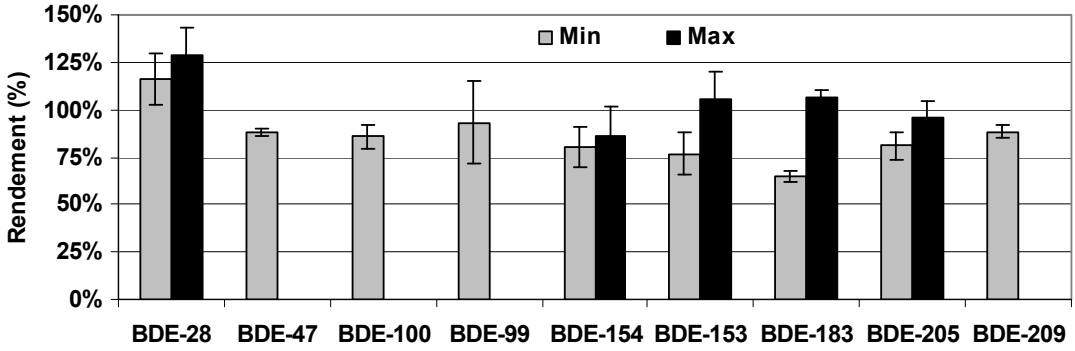


Figure 75 : Rendement des PBDE sur matrice dopée d'eaux usées (moyenne ± écart-type)

Comme pour la phase particulaire, des blancs « SPE » ont été effectués au cours de la thèse. Pour cela, une cartouche C18 a été conditionnée et éluée sans chargement préalable d'une quelconque matrice aqueuse. Les étalons internes sont ajoutés après extraction. Les valeurs obtenues sont systématiquement inférieures à la LD.

Le protocole final retenu pour l'analyse des PBDE en phase dissoute est récapitulé Figure 82.

4.3.2. AP EN PHASE DISSOUTE : MISE AU POINT DU PROTOCOLE

4.3.2.1.Optimisation de la SPE pour les AP

4.3.2.1.1. Choix de la cartouche

La cartouche Oasis HLB a connu un essor important ces dernières années pour l'analyse des AP par LC-MSMS (Chapitre 3, paragraphe 2.2.2.2.1) ; nous avons donc décidé de retenir ce modèle. Deux masses d'absorbant (200 et 500 mg) ont été comparées par dopage de 500 mL d'eau de source. Les conditions opératoires de ce test étaient les conditions initiales suivantes : chargement à 5 mL/min, élution avec 12 mL de MetOH/EtAc (80/20, v/v) et quantification avec n-NP et n-NP1EO, ajoutés avant extraction. Au cours de ces tests préliminaires, la quantification exacte des composés n'a pas été recherchée : les tests ont été comparés de manière qualitative à partir des rapports d'aires. Les résultats présentés sur la Figure 76 montrent qu'une masse de 500 mg d'adsorbant n'améliore pas la récupération des composés. Par la suite, seules des cartouches Oasis HLB de 200 mg sont utilisées.

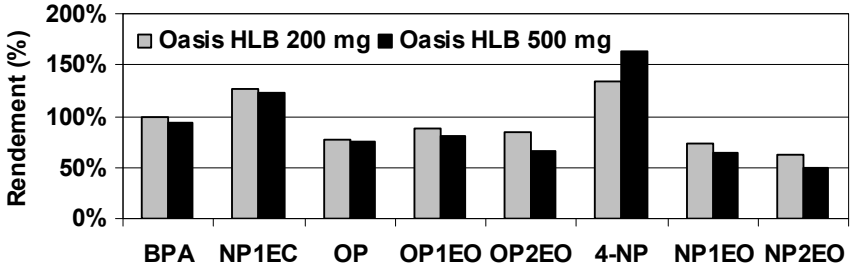


Figure 76 : Comparaison des cartouches Oasis HLB 200 mg et 500 mg

4.3.2.1.2. Vitesse de chargement de la cartouche et volume extrait

En vue de diminuer la durée de l'étape d'extraction, deux débits ont été étudiés pour le chargement de l'échantillon sur la cartouche : 5 et 10 mL/min. Les conditions opératoires sont identiques à celles du test précédent et de même, les résultats ont été exploités de façon qualitative. Les rendements des composés ont été calculés à partir du rapport d'aires de l'échantillon sur le point de

gamme. Les résultats illustrés Figure 77 montrent qu'il est préférable de conserver un débit de 5 mL/min. Il est probable qu'augmenter la vitesse de passage sur la cartouche diminue les interactions qui permettent de retenir les composés.

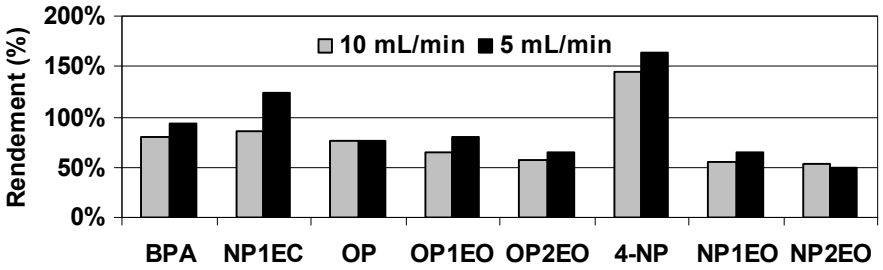


Figure 77 : Comparaison de deux débits de chargement

Le volume extrait doit être à la fois suffisant pour que les composés cibles puissent être détectés par l'appareil analytique et à la fois ne pas dépasser le volume de fin de fixation. Il s'agit du volume au-delà duquel certains composés ne sont plus retenus quantitativement sur l'adsorbant (Chapuis *et al.*, 2005). En effet, pour des matrices chargées, la phase solide peut être saturée si un grand volume est extrait : tous les sites d'adsorption sont alors occupés, à la fois par les analytes et par des interférents. Dans ce cas, les composés cibles ne sont plus retenus et sont élués lors de l'étape de chargement, donc non récupérés (Baugros, 2008). Il est également nécessaire de vérifier que pour chaque composé, les quantités détectées sont comprises dans la gamme d'étalonnage choisie. Le cas échéant, il faut adapter le domaine de la gamme. En prenant en compte ces critères, il a été décidé d'extraire 100 mL pour les eaux usées brutes et 250 mL pour les eaux de rejet de STEP.

4.3.2.1.3. Choix du solvant d'élution (composition et volume)

Lors des premiers tests, l'élution a été effectuée avec 12 mL d'un mélange MetOH/EtAc (80/20, v/v). Par la suite, plusieurs combinaisons de solvants, récapitulées Tableau 66, ont été testées en dopant 500 mL d'eau de source.

Tableau 66 : Combinaisons des solvants d'élution testées pour l'analyse des AP/APEO en phase dissoute

Mélange binaire (v/v)	Mélange ternaire (v/v/v)
12 mL puis 5 mL MetOH/EtAc 80/20	10 mL MetOH/DCM/EtAc 40/40/20
12 mL puis 5 mL DCM/EtAc 80/20	10 mL MetOH/DCM/EtAc 50/30/20
10 mL MetOH/EtAc 80/20 + 0,1 % acide formique	10 mL MetOH/DCM/EtAc 60/20/20

Comme observé pour la phase particulaire, la présence de dichlorométhane augmente sensiblement la récupération des composés éthoxylés, notamment les NP1EO et NP2EO. Le meilleur compromis pour la récupération des composés cibles et des étalons internes est obtenu avec le mélange MetOH/DCM/EtAc (40/40/20, v/v/v). C'est donc cette composition qui a été conservée dans le protocole final.

De plus, l'analyse séparée des deux fractions de 12 mL et de 5 mL dans le cas des mélanges binaires montre qu'un volume de solvant de 12 mL s'avère être suffisant pour éluer la totalité des analytes. En effet, la fraction récupérée après élution des cinq derniers millilitres ne contient pas plus de 2 % des composés, sauf pour le 4-NP (9 %).

4.3.2.1.4. Conditions pH

De nombreux auteurs travaillent en conditions acides pour l'extraction des AP (Chapitre 3, paragraphe 2.2.2.2.3), notamment pour favoriser la forme acide des composés carboxylés. L'influence du pH a été étudiée en comparant l'analyse en triplicat de 100 mL d'eaux usées à pH

naturel (proche de 8) et à pH 3 (avec ajout de 20 µL d'acide sulfurique concentré). Pour ce test, les étalons internes de quantification (BPA-d16, n-NP et n-NP2EO) ont été ajoutés après extraction ; les étalons internes BPA-d6, n-NP-d17 et n-NP1EO-d2 ont été ajoutés avant extraction pour un suivi qualitatif de l'analyse. Les concentrations obtenues ont été normalisées par rapport aux valeurs à pH naturel. Les résultats représentés Figure 78 montrent que des conditions acides n'améliorent pas significativement l'analyse du NP1EC, ni des autres composés. Par la suite, l'extraction SPE est réalisée sur des échantillons à pH naturel.

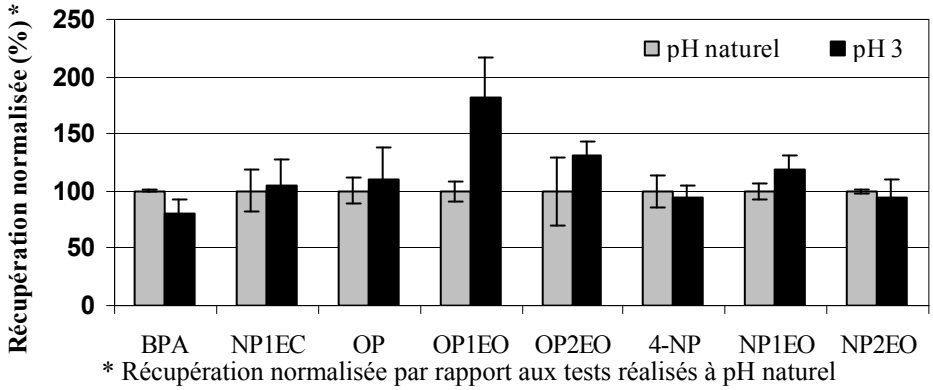


Figure 78 : Influence du pH sur l'analyse des AP (moyenne normalisée par rapport au pH naturel ± écart-type)

Suite à l'optimisation de tous ces paramètres, le protocole mis au point a été validé sur des matrices réelles par dopage.

4.3.2.2. Validation du protocole sur matrices réelles dopées

4.3.2.2.1. Rendement de l'extraction SPE

Le rendement de l'extraction SPE a été déterminé pour chaque composé cible. Pour cela, un triplicat d'eaux usées d'une part et d'eaux de ruissellement d'autre part a été dopé à partir d'une solution contenant l'ensemble des composés cibles, avant et après extraction. Les quantités injectées équivalentes pour le dopage sont comprises entre 0,2 et 0,3 ng.

Le rapport de concentration entre l'échantillon dopé avant et après extraction permet d'accéder au pourcentage des analytes retenus sur la colonne. Le rendement de l'extraction SPE est calculé selon l'Équation 11 :

$$Rdt_{SPE} = \frac{C_{\text{Ech dopé avant}}}{C_{\text{Ech dopé après}}} \qquad \textbf{Équation 11}$$

Avec $C_{\text{Ech dopé avant}}$: concentration mesurée dans l'échantillon dopé avant extraction (ng/L)
$C_{\text{Ech dopé après}}$: concentration mesurée dans l'échantillon dopé après extraction (ng/L)

Les résultats obtenus représentés Figure 79 indiquent un bon rendement de l'étape d'extraction sur SPE (entre 85 et 115 % pour les eaux de ruissellement et entre 79 et 106 % pour les eaux usées).

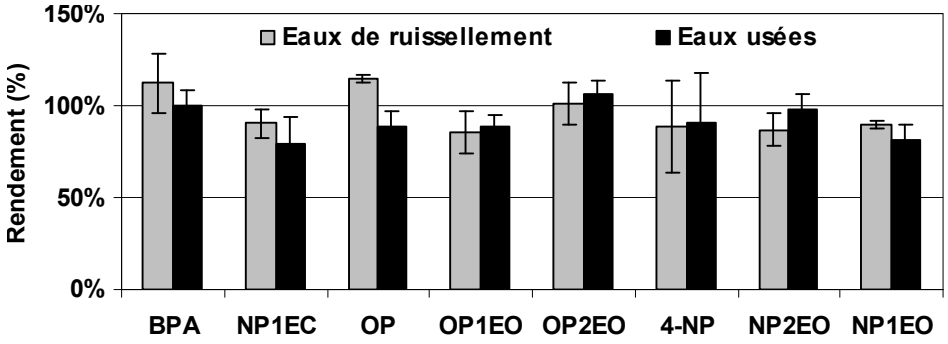


Figure 79 : Rendement de l'extraction SPE (moyenne ± écart-type)

4.3.2.2.2. Rendement de l'analyse complète avec ajout d'une étape de purification

Le rendement de l'analyse complète a été déterminé, ce qui permet la validation de la méthode de quantification dans sa totalité. Une première analyse a été conduite en triplicat sur 100 mL d'eaux usées et 215 mL d'eaux de ruissellement, dopées et non dopées. Le dopage a été réalisé avant extraction SPE à deux niveaux de concentrations. Pour les eaux usées, les quantités injectées équivalentes sont comprises entre 0,2 et 0,3 ng pour le niveau 1 et entre 0,4 et 0,5 ng pour le niveau 2. Pour les eaux de ruissellement, elles sont comprises entre 0,4 et 0,5 ng pour le niveau 1 et entre 1,0 et 1,3 ng pour le niveau 2. Le fait de doper à deux niveaux permet de s'assurer que la quantité mesurée est comprise dans la gamme d'étalonnage préparée pour chaque composé. Les niveaux de dopage sont déterminés en fonction des concentrations attendues dans ces matrices.

Les rendements de l'analyse complète sont calculés selon l'Équation 10 et sont présentés Figure 80. Pour les eaux de ruissellement, ils sont corrects, quoiqu'un peu faibles. En revanche, ils ne sont pas satisfaisants pour les eaux usées. En effet, des valeurs de rendements inférieures à 40 % pour l'OP2EO et supérieures à 120 % pour l'OP, l'OP1EO et le 4-NP sont observées. Cela peut provenir des effets de matrices : lors de l'ionisation en LC-MSMS, certains ions interférents issus de la matrice peuvent amplifier le signal des composés cibles ou l'atténuer (suppression d'ions). Suite à ces résultats, une deuxième analyse a été menée sur 100 mL d'eaux usées en intégrant une étape de purification sur colonne de silice, selon le protocole décrit Figure 73. Six échantillons dopés et non dopés ont été analysés après purification.

La purification sur colonne de silice améliore les rendements des composés cibles : ils sont compris entre 75 et 95 % pour 4-NP, OP, NP1EO et NP2EO (Figure 80). Ils sont un peu plus faibles pour OP1EO et OP2EO (de l'ordre de 60 %). Cependant, des rendements inférieurs à 60 % ont déjà été rapportés dans la littérature. Ainsi, Arditsoglou *et al.* (2008) ont récupéré seulement 54 % d'OP, 57 % de BPA et 59 % d'OP2EO lors de tests de dopage d'eau de mer artificielle.

De plus, les effets de matrices sur les étalons internes sont réduits grâce à la purification. Entre les échantillons non purifiés et ceux purifiés, les effets de matrice passent respectivement de -43 % à -7 % pour le n-NP et de -68 % à -42 % pour le n-NP1EO.

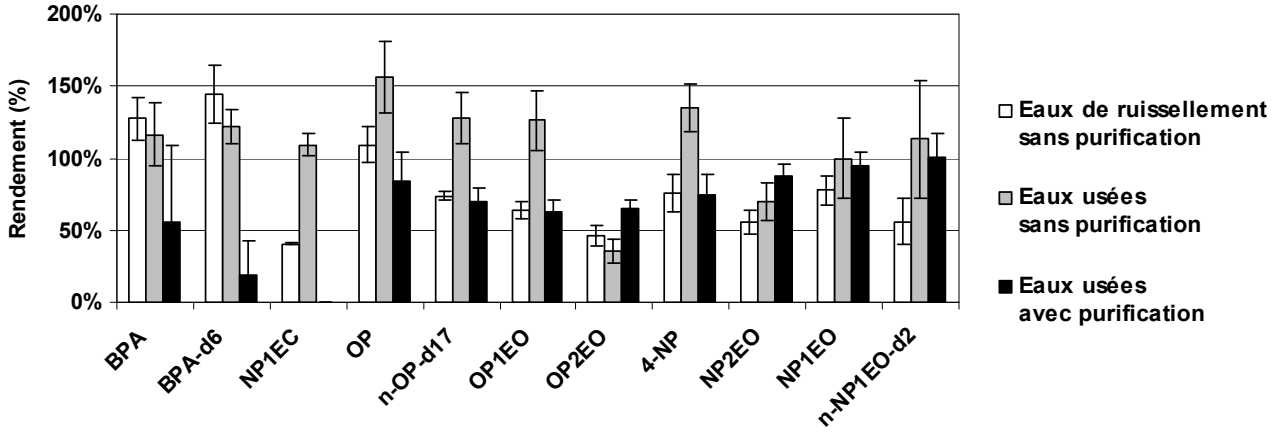


Figure 80 : Rendement de l'analyse complète, avec ou sans purification

Les phénomènes d'amplification du signal conduisant à des rendements très supérieurs à 100 % ne sont plus observés. En revanche, le NP1EC n'est plus détecté après purification : il est probablement retenu sur le gel de silice, comme observé pour les tests en phase particulaire. La purification affecte également le signal du BPA, lequel a un rendement moyen de seulement 38 %, cachant de fortes disparités (CV% de 94 % pour n = 6). Le BPA-d6 est aussi fortement affecté par la purification car son taux de récupération moyen est de 19 %, avec un CV% de 124 %. Ceci n'avait pas été observé lors des tests sur la phase particulaire. Une analyse en triplicat des 3 fractions d'élution sur 250 mL d'eau du robinet dopée montre que le BPA et le BPA-d6 ne sont pourtant pas détectés dans les deux premières fractions.

Comme l'indiquent les résultats Figure 81, la purification sur colonne de gel de silice augmente sensiblement la récupération des étalons internes, calculée à partir du rapport de l'aire des étalons dans l'échantillon sur l'aire moyenne dans la gamme et les contrôles. Le rendement des étalons internes après purification est compris entre 83 et 102 %, sauf pour le n-NP1EO (53 %).

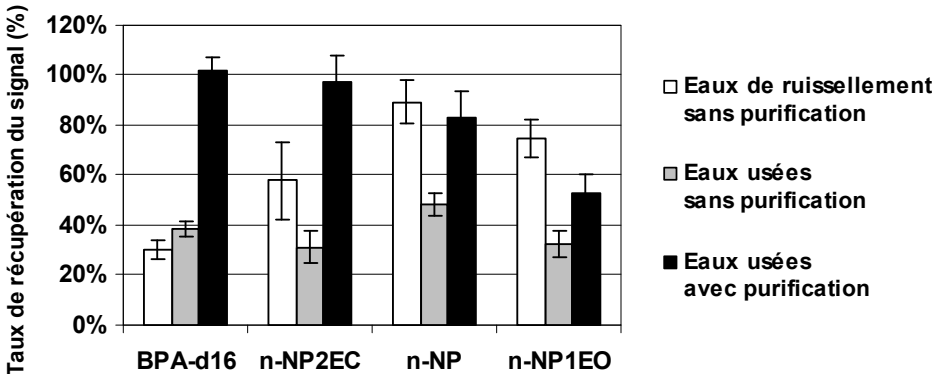


Figure 81 : Rendement des étalons internes d'injection et d'extraction des AP, avec ou sans purification

Il est décidé de conserver le protocole avec purification, qui permet une meilleure quantification de 4-NP, OP, OP1-2EO et NP1-2EO, au détriment du NP1EC et du BPA. Ces deux derniers composés sont laissés hors du périmètre de cette recherche mais font l'objet d'un développement analytique dans le cadre de la thèse de Mathieu Cladière.

Comme pour les PBDE, des blancs « SPE » ont été effectués au cours de la thèse selon le protocole retenu, récapitulé Figure 82. La cartouche Oasis est conditionnée et la fraction éluée est récupérée, sans chargement préalable d'une quelconque matrice aqueuse. Les étalons internes sont ajoutés après extraction. Les valeurs obtenues sont inférieures à la LQ pour l'OP1EO, l'OP2EO et le NP2EO. Une contamination est observée pour l'OP, le 4-NP et le NP1EO. Cette contamination,

rapportée aux valeurs obtenues lors des campagnes pour ces composés, représente en moyenne de 10 à 15 %. Ponctuellement, cette contamination peut représenter jusqu'à 30 % dans la matrice d'eaux traitées. Néanmoins, les valeurs obtenues dans les échantillons ne sont pas corrigées par les valeurs du blanc.

Le protocole final retenu pour l'analyse des AP en phase dissoute est récapitulé Figure 82.

4.3.3. AP ET PBDE EN PHASE DISSOUTE : PROTOCOLE FINAL RETENU

Suite aux tests et à la validation sur matrices réelles, le protocole final retenu pour l'analyse des PBDE et des AP en phase dissoute est celui décrit Figure 82.

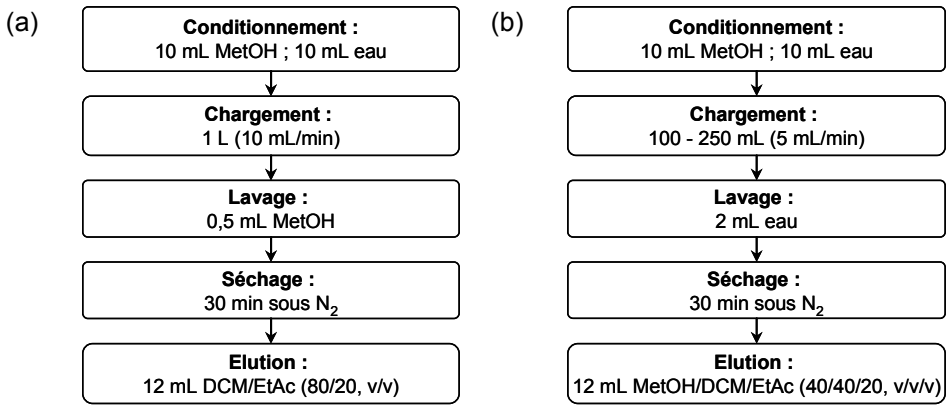


Figure 82 : Protocole pour l'extraction SPE des PBDE (a) et des AP (b)

Une étape de purification est donc nécessaire pour les deux familles de molécules. Le protocole de purification est identique à celui mis en place pour la phase particulaire (Figure 73). Pour les AP, la phase dissoute de l'échantillon est injectée sans dilution, contrairement à la phase particulaire.

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Cette partie représente l'exploitation des données analytiques qui a été faite des échantillons issus des campagnes de prélèvement. Au total, 19 campagnes ont été réalisées : par temps sec 5 campagnes ont été menées sur chacun des deux sites ; par temps de pluie, 5 prélèvements ont été effectués sur Seine-Centre en configuration temps de pluie et 4 sur Seine-Amont. Pour chaque campagne, 3 prélèvements ont été effectués (eaux brutes, eaux décantées et eaux traitées) sur lesquels les PBDE et les AP en phases dissoute et particulaire ont été analysés, en plus des paramètres globaux.

Le chapitre 7 explique les règles appliquées pour les calculs de concentrations totales, sommes de congénères, moyennes, abattements, etc. Les cas litigieux ont été examinés en détail, en particulier pour les valeurs inférieures aux limites de quantification.

Le chapitre 8 présente les résultats relatifs à la qualité des eaux brutes pour les paramètres globaux, les PBDE et les AP. Pour chaque famille de polluants, les données obtenues par temps sec (concentration, distribution des congénères, répartition dissous/particulaire, etc.) sont comparées à la littérature. Les similitudes et différences observées entre Seine-Centre et Seine-Amont sont mises en exergue et des explications sont apportées.

Le chapitre 9 est consacré au traitement primaire. Pour chaque famille de polluant, les performances par temps sec et par temps de pluie de la décantation physico-chimique lamellaire et de la décantation classique sont exposées. Des similitudes entre polluants sont recherchées et des hypothèses sur les mécanismes d'élimination sont proposées.

Le chapitre 10 est construit de la même façon que le chapitre précédent : les performances des procédés boues activées et biofiltration sont comparées pour tous les polluants, par temps sec et par temps de pluie. Au-delà des abattements obtenus sur chaque ouvrage, les concentrations en aval du procédé sont également commentées.

Chacun de ces trois derniers chapitres comprend une conclusion intermédiaire qui synthétise les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE 7 : METHODOLOGIE DE TRAITEMENT DES DONNEES ANALYTIQUES

1. MISE A L'ECART DES VALEURS ABERRANTES

Malgré toutes les précautions prises lors de la préparation des échantillons et l'analyse des composés, plusieurs valeurs aberrantes ont dû être écartées de notre étude. En effet, pour ces échantillons, le taux de récupération du signal des étalons internes est soit inférieur à 15 %, soit supérieur à 300 %. Au total, 5 valeurs sur 228 ont été écartées. Il s'agit uniquement d'échantillons d'effluents secondaires : deux échantillons AP et deux échantillons PBDE en phase dissoute et un échantillon PBDE en phase particulaire. Un échantillon de PBDE dans des MES d'eaux brutes est également concerné mais la masse de particules récupérée était suffisante pour faire une seconde analyse (à la différence des échantillons de MES d'effluents secondaires). Cette seconde analyse a permis d'avoir un duplicat dans le cas des AP : l'écart relatif entre l'analyse du 23/07/10 et celle du 13/01/11 ne dépasse pas 11 %, sauf pour l'OP1EO (40 %).

2. CONCENTRATIONS TOTALES EN MICROPOLLUANTS

Les micropolluants sont analysés séparément dans la phase dissoute (en ng/L) et particulaire (en mg/kg). A partir de la teneur en micropolluants dans les MES et de la concentration en MES dans l'échantillon, il est possible de remonter à la concentration en micropolluants dans la phase particulaire selon l'Équation 12 :

$$[P] = [Te] \times [MES] \qquad \textbf{Équation 12}$$

Avec [P], la concentration en micropolluants dans la phase particulaire (en ng/L)
[Te], la teneur en micropolluants dans les MES (en mg/kg)
[MES], la concentration en MES (en mg/L)

Par la suite, la concentration dans l'échantillon total est déterminée selon l'Équation 13 :

$$[T] = [D] + [P] \qquad \textbf{Équation 13}$$

Avec [T], la concentration totale en micropolluants (en ng/L)
[D], la concentration en micropolluants dans la phase dissoute (en ng/L)
[P], la concentration en micropolluants dans la phase particulaire (en ng/L)

Lorsque les micropolluants sont quantifiés dans les deux phases, le calcul est aisé. Lorsqu'ils ne sont quantifiés ni en phase dissoute, ni en phase particulaire, la concentration totale n'est pas déterminée. Pour les cas où la valeur obtenue dans l'une des deux phases est inférieure à la limite de quantification, les règles définies ci-après ont été appliquées.

Pour les AP, ce cas n'a été rencontré que pour l'OP1EO en phase dissoute dans les effluents secondaires. Ce composé a été détecté lors des 19 campagnes mais il n'a pu être quantifié que dans 6 cas. Dans tous les cas, la valeur obtenue en phase dissoute (détectée et/ou quantifiée) est proche de la limite de quantification (7,6 ng/L pour 250 mL extraits) et la valeur obtenue en phase particulaire ne dépasse pas 3 ng/L. Le calcul de la concentration totale en remplaçant [D] dans l'Équation 13 par zéro ou par la LQ conduit à des valeurs qui diffèrent de plus de 70 %. Etant donné qu'en rejet la phase dissoute est prépondérante, il a été décidé de retenir l'hypothèse majorante qui est de remplacer la concentration en phase dissoute par la LQ, lorsque celle-ci est inférieure à la LQ.

Pour les PBDE, les valeurs inférieures à la LQ sont beaucoup plus fréquentes. Pour les congénères quantifiés ponctuellement, seule une étude qualitative sera présentée par la suite. Pour les congénères quantifiés systématiquement dans la phase particulaire mais pas toujours dans la phase dissoute, le calcul de la concentration totale a été réalisé comme pour les AP en remplaçant [D] dans l'Équation 13 par zéro ou par la LQ. La sensibilité de ces deux hypothèses a été testée sur la concentration totale pour des eaux brutes, des eaux décantées et des effluents secondaires. Pour les eaux brutes, l'impact du choix entre zéro et la LQ est limité puisque l'écart relatif est inférieur à 7 % pour le congénère prédominant, BDE-209. Cet écart ne dépasse pas 15 % pour les autres congénères étudiés de façon quantitative. En revanche, pour les eaux décantées et traitées, le choix est déterminant étant donné que les concentrations obtenues en phase particulaire en ng/L sont du même ordre de grandeur, voire plus faibles que la LQ en phase dissoute. Les écarts relatifs entre ces deux hypothèses sont compris entre 12 et 83 %. Les PBDE étant très hydrophobes, il semble plus juste de décrire qualitativement les résultats obtenus pour la phase dissoute mais de ne présenter quantitativement que les résultats de la phase particulaire.

3. REPARTITION DISSOUS/PARTICULAIRE

La répartition des micropolluants entre les phases dissoute et particulaire est calculée uniquement dans les cas où les composés sont quantifiés dans chacune des deux phases. La proportion de la phase particulaire est alors donnée par l'Équation 14 :

$$\%P = \frac{[P]}{[T]} \times 100 \qquad \textbf{Équation 14}$$

Avec %P, la proportion des micropolluants en phase particulaire (en %)
[T], la concentration totale en micropolluants (en ng/L)
[P], la concentration en micropolluants dans la phase particulaire (en ng/L)

4. SOMME DE CONGENERES

La somme des alkylphénols est calculée à partir de la somme des concentrations des 6 congénères analysés. Pour le cas de l'OP1EO, non quantifié en phase dissoute dans certains échantillons d'effluents secondaires, la valeur retenue est la LQ. Ce choix a un impact très limité du fait que les composés octylphénoliques sont très minoritaires.

Dans les eaux brutes, la somme des PBDE est calculée pour la fraction totale, à partir de la somme des concentrations des 4 congénères quantifiés systématiquement (BDE-47, BDE-100, BDE-99 et BDE-209). Pour les eaux décantées et les effluents secondaires, cette somme n'est calculée que pour la phase particulaire, à partir de ces quatre mêmes congénères.

5. CALCUL DES ABATTEMENTS

L'abattement des paramètres globaux et des micropolluants est calculé au niveau du traitement primaire et du traitement secondaire, selon l'Équation 15.

$$\text{Abattement}\,(\%) = \left(1 - \frac{[C_{aval}]}{[C_{amont}]}\right) \times 100 \quad \textbf{Équation 15}$$

Avec $[C_{aval}]$, la concentration en aval du procédé évalué (en P2 ou P3)
$[C_{amont}]$, la concentration en amont du procédé évalué (en P1 ou P2)

Pour les micropolluants, l'abattement peut être calculé à la fois pour la phase dissoute, particulaire et totale, à condition que les composés soient quantifiés dans les deux phases.

Pour le calcul des abattements des PBDE dans l'échantillon total, le fait de remplacer les valeurs non quantifiées par zéro ou par la LQ conduit à des écarts relatifs faibles, inférieurs à 10 % pour les BDE-209, BDE-47 et BDE-99 (et jusqu'à 30 % pour le BDE-100). En revanche, pour les échantillons en phase dissoute, les écarts relatifs sur les abattements sont tels qu'il est préférable de ne pas les calculer dans les cas où une valeur est inférieure à la LQ.

Pour les AP, le problème ne se pose que pour l'OP1EO dans les effluents secondaires. Les écarts relatifs entre les deux hypothèses (zéro ou LQ) sur l'abattement dissous et total ne dépassent pas 12 %. Aussi, la valeur LQ est utilisée pour les échantillons ayant une concentration inférieure à la LQ en phase dissoute dans les effluents secondaires.

6. CALCUL DES MOYENNES

Pour chaque site et pour chaque série de campagnes de temps sec et de temps de pluie, des moyennes de concentrations et d'abattements sont calculées. Pour une série de 5 campagnes, une moyenne est calculée si des valeurs sont quantifiées dans au moins 3 campagnes. Dans ce cas, les valeurs non quantifiées sont remplacées par la LQ dans le calcul de la moyenne. Pour une série de 4 campagnes, le calcul de la moyenne est effectué si au moins 2 campagnes conduisent à des valeurs quantifiées.

7. CALCUL DE FLUX JOURNALIERS PAR EQUIVALENT-HABITANT

Des flux journaliers par équivalent-habitant sont calculés pour les micropolluants dans les effluents de temps sec. Ces flux sont calculés à partir des concentrations moyennes, des débits journaliers et des équivalents-habitants, selon l'Équation 16.

$$F = \frac{[T] \times Q}{EH}$$ **Équation 16**

Avec F, le flux de micropolluants (en g/j/EH)
[T], la concentration totale moyenne en micropolluants (en g/L)
Q, le débit journalier (en L/j)
EH, le nombre d'équivalents-habitants (en EH)

La notion d'équivalent-habitant permet d'associer une population équivalente à des masses journalières de polluants. La quantité de pollution journalière à prendre en compte varie selon le paramètre considéré : 90 g pour les MES, 57 g pour les matières oxydables et 15 g pour l'azote réduit (arrêté du 10 décembre 1991, NOR: ENVP9161465A). L'azote Kjeldahl (NTK) présent dans les eaux usées provient essentiellement des émissions physiologiques des usagers via les urines (11 g/j), les matières fécales (1,5 g/j) et les eaux grises (3,5 g/j) (Vienneras, 2001). Ces émissions d'azote se faisant très majoritairement sous forme dissoute, un équivalent homme d'azote, EH (N) a été défini dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR par 12 g/j/hab de NTK dissous (Kafi-Benyahia, 2006).

Dans cette étude, le nombre d'équivalents-habitants a été calculé à partir des MES, de la DBO_5, de l'azote dissous et du volume (en considérant l'utilisation de 151 L d'eau potable par jour et par habitant). Les trois premières approches conduisent à des résultats proches (Tableau 67), entre 619 100 et 696 500 EH pour Seine-Centre et entre 311 600 et 346 600 EH pour Seine-Amont (file 2-6). En revanche, la méthode utilisant le volume conduit à des valeurs très différentes des autres méthodes (plus de deux fois supérieures pour Seine-Centre et plus de 1,5 fois supérieures pour

Seine-Amont). Ceci peut s'expliquer par le fait que des eaux parasites sont présentes dans le réseau parisien, ce qui peut augmenter artificiellement le nombre d'équivalents-habitants.

Tableau 67 : Calcul du nombre d'équivalents habitants sur les stations Seine-Centre et Seine-Amont, selon différentes approches

Campagnes	EH (MES)*	EH (N)*	EH (DBO_5)*	EH (Volume)*
Seine-Centre, Temps sec, n = 5	540 552 - 692 695 (639 391)	538 542 - 679 969 (619 092)	515 149 - 798 432 (696 492)	1 432 013 - 1 585 404 (1 511 952)
Seine-Amont (file 2-6), Temps sec, n = 5	253 563 - 469 420 (343 887)	266 214 - 331 684 (311 619)	304 340 - 373 846 (346 615)	515 172 - 557 894 (532 102)

* Valeurs min-max (moyenne)

Dans cette étude, les calculs de flux se feront à partir des EH d'azote, notés EH par la suite. Il est à noter que les équivalents-habitants ont été calculés à partir du débit total en entrée de STEP sur Seine-Centre, tandis que sur Seine-Amont, c'est le débit de la file 2-6 (file étudiée dans ce travail) qui a été utilisé.

CHAPITRE 8 : QUALITE DES EAUX BRUTES

1. PARAMETRES GLOBAUX DANS LES EAUX BRUTES

1.1.EAUX USEES DE TEMPS SEC

Les concentrations (moyenne ± écart-type) en paramètres globaux sur Seine-Centre et Seine-Amont sont présentées Figure 83. A l'exception du COD, les concentrations des paramètres globaux sont significativement plus élevées sur Seine-Amont (test de Kruskal-Wallis pour échantillons indépendants au seuil $\alpha = 0,05$, noté test $KW_{\alpha 5\%}$ par la suite).

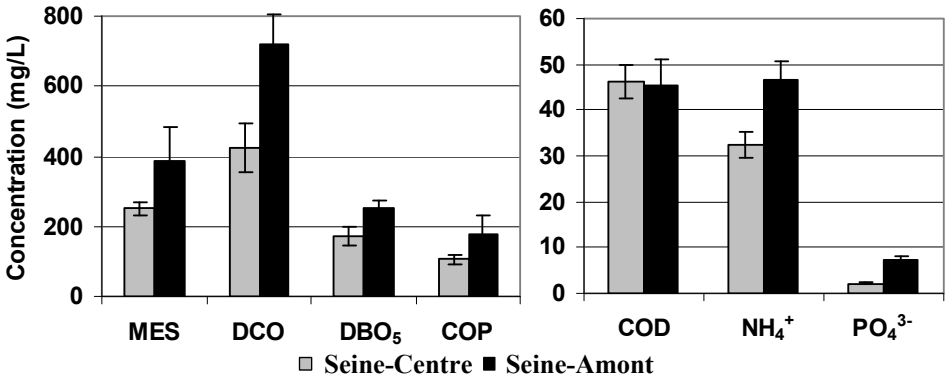


Figure 83 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont

Ces concentrations sont globalement du même ordre de grandeur que les valeurs rapportées dans la littérature (Chapitre 2, paragraphe 1.1). Cependant, les eaux usées de Seine-Centre se situent dans la fourchette basse tandis que celles de Seine-Amont se situent dans la fourchette haute. Par ailleurs, les valeurs obtenues à Seine-Amont sont conformes à l'étude menée sur ce site sur les concentrations journalières en paramètres globaux dans les eaux usées brutes pour l'année 2010 (Rechdaoui, 2011).

Les effluents collectés sur Seine-Centre et Seine-Amont présentent une forte pollution carbonée. Les concentrations moyennes en DBO_5 et DCO sont respectivement de 174 et 422 mg O_2/L sur Seine-Centre et de 251 et 718 mg O_2/L sur Seine-Amont. Le ratio DCO/DBO_5, communément employé comme indicateur de la biodégradabilité des effluents, varie entre 2,3 et 2,5 sur Seine-Centre et entre 2,8 et 3,1 sur Seine-Amont. Ces valeurs témoignent d'une biodégradabilité de ces eaux usées de facile à modérée (Tchobanoglous *et al.*, 2003). La DCO soluble représente généralement 30 % de la DCO totale dans les eaux brutes de la station Seine-Centre (Gasperi *et al.*, 2010c). La part de la DBO_5 décantable est généralement comprise entre 25 et 30 % (Gaïd, 2008).

Le carbone est majoritairement sous forme particulaire (69 ± 3 % sur Seine-Centre et 79 ± 4 % sur Seine-Amont). Les concentrations en COD sont équivalentes pour les deux sites et sont de l'ordre de 45 mg/L. La différence au niveau du COP (105 ± 12 mg C/L sur Seine-Centre et 175 ± 3 mg C/L sur Seine-Amont) est directement imputable à la plus forte concentration en MES sur Seine-Amont. En effet, MES et COP sont significativement corrélés (coefficient de corrélation de Pearson de 0,956 sur Seine-Centre et de 1,000 sur Seine-Amont, $\alpha = 0,05$). Au regard de la pollution carbonée, différentes hypothèses peuvent être émises pour expliquer les différences de concentrations entre Seine-Centre et Seine-Amont. D'une part, les eaux usées de Seine-Centre sont en partie diluées par des eaux parasites. Ce phénomène est important pour le réseau parisien, où le débit moyen journalier est compris entre 340 et 490 L/j/EH (Gasperi *et al.*, 2006). D'autre part, le réseau parisien comprend des émissaires surdimensionnés, ce qui augmente le risque de sédimentation dans le réseau. Enfin, des différences d'apports dans les réseaux peuvent contribuer à ces écarts.

Les concentrations en ammonium respectivement égales à 33 ± 3 mg/L sur Seine-Centre et à 47 ± 5 mg/L sur Seine-Amont témoignent de la dilution importante des eaux usées collectées sur Seine-Centre. Afin de rapporter les concentrations obtenues aux activités domestiques, les concentrations des paramètres globaux ont été normalisées par rapport à l'ammonium, considéré comme un traceur des activités domestiques. A l'exception du COD et du PO_4^{3-}, cette normalisation révèle que les concentrations en paramètres globaux sont similaires entre les deux STEP (Figure 84). Il n'y a pas de différence significative entre Seine-Centre et Seine-Amont pour les concentrations normalisées de MES, DCO, DBO_5 et COP au regard du test $KW_{\alpha 5\%}$. Seule la dilution est donc responsable des écarts observés entre les eaux brutes de Seine-Centre et de Seine-Amont pour ces paramètres.

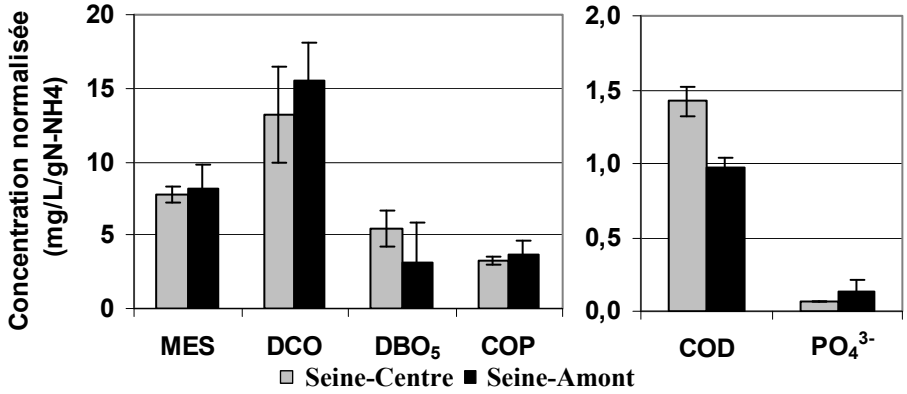


Figure 84 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont, normalisées par rapport à la concentration en ammonium

Les orthophosphates normalisés par rapport à l'ammonium restent deux fois supérieurs sur Seine-Amont. Il est à noter que des apports industriels sont connus (Chapitre 5, paragraphe 1) ; en particulier, l'usine Sanofi-Aventis est un important vecteur de phosphore (L'Humanité, 2008). Cela peut expliquer la concentration en PO_4^{3-} supérieure observée sur Seine-Amont.

Des différences importantes entre les deux sites ont également été notées pour la conductivité. La valeur moyenne sur Seine-Centre (1 137 ± 62 µS/cm) est significativement plus faible que celle observée sur Seine-Amont (1 442 ± 39 µS/cm). Cependant, selon l'exploitant, la conductivité varie au cours de l'année en fonction de la nature des eaux acheminées vers les différentes STEP. Ainsi, des conductivités de l'ordre de 1 100 µS/cm ont été observées en avril 2011 sur Seine-Amont.

1.2.EAUX USEES DE TEMPS DE PLUIE

1.2.1. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-CENTRE

En dépit d'une variabilité des concentrations plus importante par temps de pluie du fait de l'hétérogénéité des événements pluvieux échantillonnés, la comparaison entre les concentrations des eaux usées de temps sec et de temps de pluie permet de distinguer 3 groupes distincts. En effet, il apparaît clairement que la pollution particulaire (MES et COP) augmente par temps de pluie (Figure 85), tandis que la pollution dissoute (COD, NH_4^+ et PO_4^{3-}) diminue. Pour les matières oxydables, les concentrations sont globalement équivalentes.

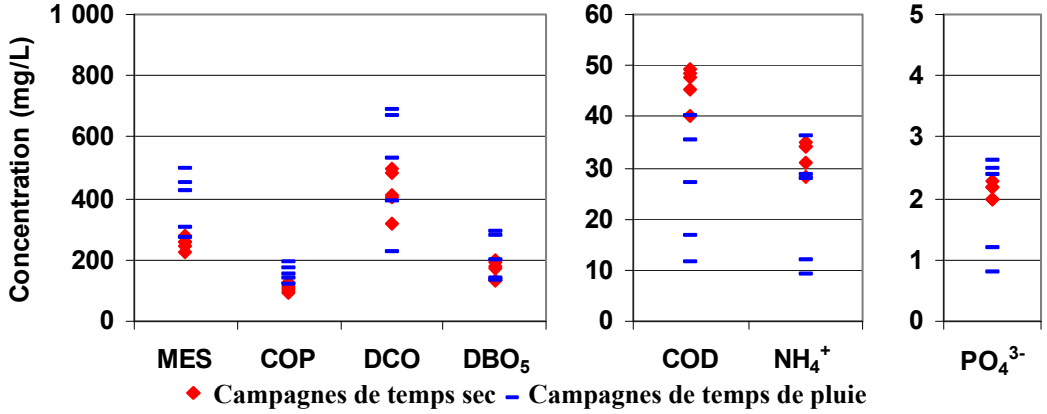


Figure 85 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux usées de Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie

Les concentrations en MES et en COP sont significativement plus élevées par temps de pluie (test $KW_{\alpha 5\%}$), un facteur 1,5 étant observé entre les moyennes de temps de pluie et celles de temps sec. Malgré des événements pluvieux différents en termes de caractéristiques (hauteur précipitée, intensité, etc.), les concentrations en MES et en COP des effluents de temps de pluie sont peu dispersées, leur coefficient de variations ne dépassant pas 25 %.

Les concentrations des matières oxydables (DCO et DBO_5) sont globalement comparables par temps sec et temps de pluie. De prime abord, ce résultat est surprenant dans la mesure où les eaux usées sont diluées par les eaux de ruissellement, pour lesquelles les concentrations en matières oxydables sont particulièrement faibles (Gromaire-Mertz, 1998; Zhao *et al.*, 2007). Ceci devrait conduire à des concentrations de temps de pluie nettement inférieures à celles de temps sec. Cependant, il est également démontré que l'érosion des sédiments constitués au sein du réseau par temps sec peut compenser la dilution des eaux usées par les eaux de ruissellement (Gromaire-Mertz, 1998). De plus, une analyse plus précise des données montre que les concentrations en DCO et DBO_5 diminuent fortement pour les deux événements qui comportent une majorité d'eaux pluviales, reflétant une forte dilution (Figure 86). A l'inverse, elles augmentent pour les événements à faible proportion d'eaux pluviales (inférieure à 15%). Il est possible que pour de faibles événements pluvieux, les apports extérieurs (remise en suspension des dépôts dans les canalisations et lessivage des surfaces urbaines) prédominent, tandis qu'à partir d'une certaine proportion d'eaux pluviales dans les eaux usées, le phénomène de dilution soit majoritaire.

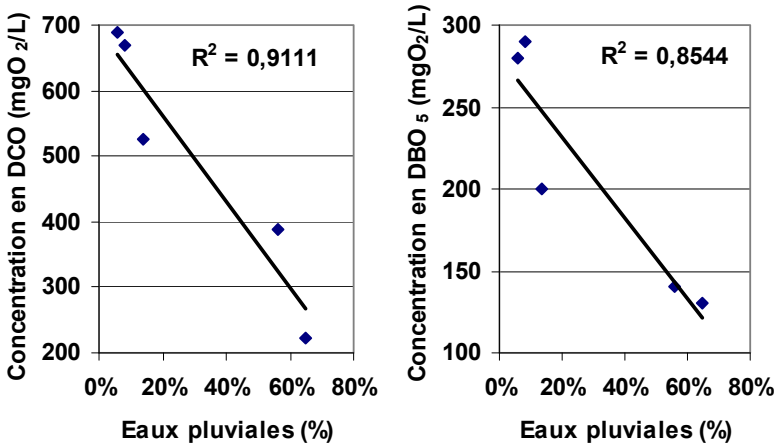


Figure 86 : Corrélation entre la concentration en matières oxydables et la proportion d'eaux pluviales sur Seine-Centre

Une tendance similaire est observée pour la pollution dissoute (COD, NH_4^+ et PO_4^{3-}) : les concentrations par temps de pluie sont comparables à celles de temps sec pour de faibles événements pluvieux mais elles sont bien inférieures lorsque la proportion d'eaux pluviales augmente (Figure 87).

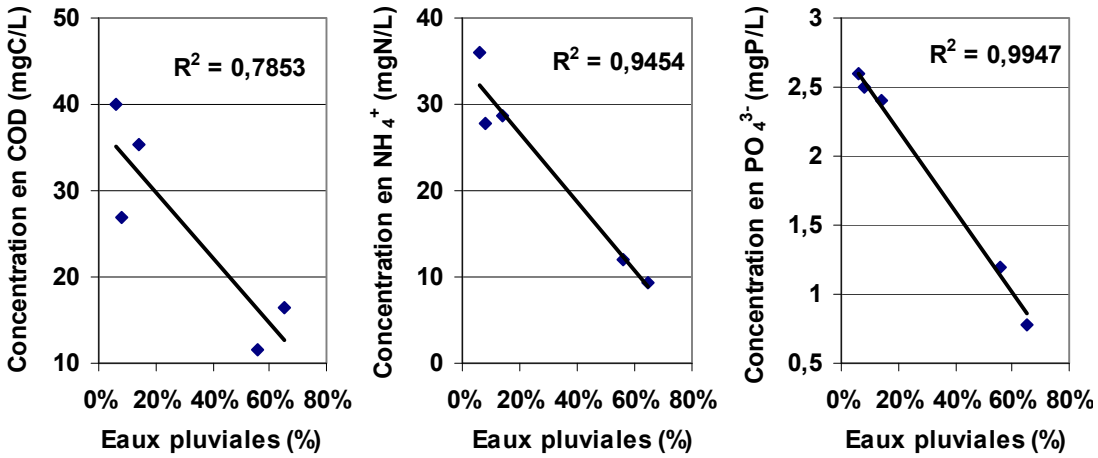


Figure 87 : Corrélation entre la concentration en pollution dissoute et la proportion d'eaux pluviales sur Seine-Centre

Ce résultat s'explique par le fait qu'une partie non négligeable des flux de temps de pluie provient des eaux usées. Pour le réseau parisien, les eaux usées représentent en valeur médiane 70 % des apports en NTK, 54 % de la DCO, 58 % de la DBO_5 et 50 % du COT dans les RUTP (Gasperi *et al.*, 2010a). Cette contribution marquée des eaux usées est logique puisque l'azote provient essentiellement des activités humaines telles que les matières fécales, l'urine, la lessive, la vaisselle, etc. (Tchobanoglous *et al.*, 2003; Palmquist *et al.*, 2005).

1.2.2. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-AMONT

Comme pour Seine-Centre, une dilution de la pollution dissoute est observée sur Seine-Amont (Figure 88a). La diminution est significative pour le COD et les orthophosphates mais pas pour l'ammonium (test $KW_{\alpha 5\%}$). Les matières oxydables, quant à elles, sont réduites par temps de pluie : l'apport d'eaux pluviales dilue les fortes concentrations observées dans les effluents de temps sec.

La diminution est significative pour la DCO (test $KW_{\alpha 5\%}$) ; le jeu de données pour la DBO_5 est trop faible pour une étude statistique du fait que deux valeurs sont manquantes. Comparativement à Seine-Centre, l'augmentation des concentrations en MES et en COP par temps de pluie est moins marquée. Il est possible que l'érosion des dépôts soit compensée par la dilution des eaux pluviales.

Seule une campagne se démarque par la présence de valeurs élevées en MES et en COP : il s'agit de celle du 11 janvier 2011, qui s'est caractérisée par la présence de sable (observé sur les filtres de MES) suite au sablage des chaussées lors des chutes de neige. En dépit d'une concentration en MES bien plus élevée, il apparaît que la nature des particules est relativement proche de celle des autres campagnes. En effet, en termes de teneurs dans les MES, le COP est relativement homogène sur toutes les campagnes (Figure 88b).

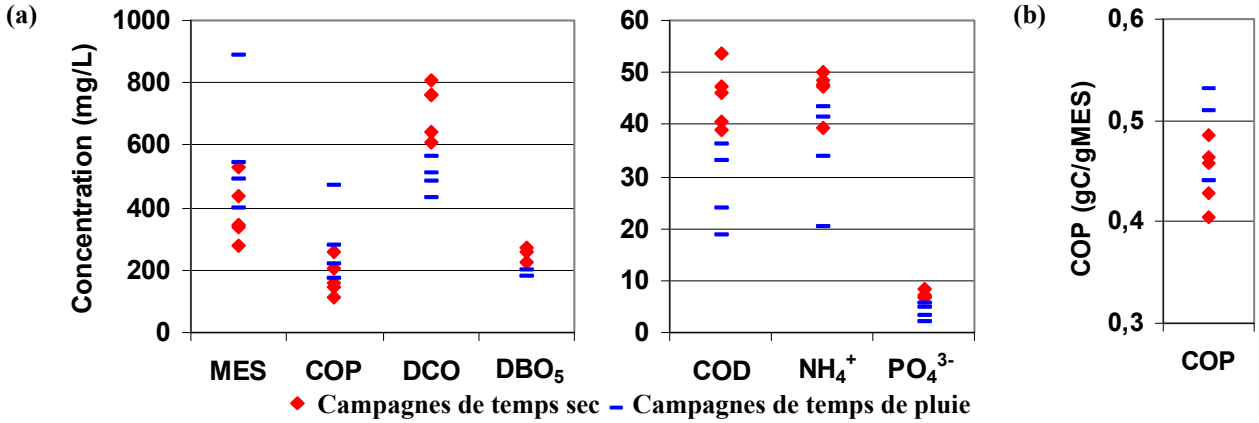


Figure 88 : Concentrations en paramètres globaux (a) et teneurs en COP (b) dans les eaux usées de Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

1.2.3. SIMILITUDES ET DIFFERENCES ENTRE SEINE-CENTRE ET SEINE-AMONT

L'évolution des paramètres globaux entre les effluents de temps sec et de temps de pluie est similaire sur les deux STEP, sauf pour les matières oxydables (Figure 89).

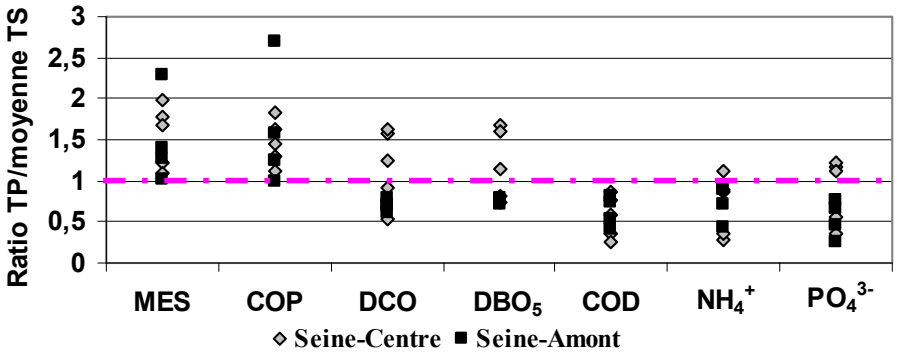


Figure 89 : Rapport entre les concentrations des paramètres globaux par temps de pluie et la moyenne par temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont

La pollution dissoute (COD, NH_4^+ et PO_4^{3-}) est diluée sur les deux sites (rapport des moyennes de temps sec sur les moyennes de temps de pluie inférieur à 1). Comme souligné dans la littérature, ces paramètres, peu présents dans les eaux pluviales, sont des traceurs de la pollution des eaux usées. Ils subissent donc une dilution lors d'événements pluvieux (Chapitre 2, paragraphe 1.1). A l'inverse, les concentrations en MES et en COP augmentent par temps de pluie, ce qui peut s'expliquer par la remise en suspension des dépôts dans les réseaux (Gasperi *et al.*, 2010a). Selon cette étude, entre 47

et 69 % des MES dans les effluents de temps de pluie sont liées à l'érosion des dépôts. Ce phénomène est également à l'origine de 34 à 61 % du COT présent dans les effluents de temps de pluie. Malgré la variabilité des pluies échantillonnées, le ratio des concentrations de temps de pluie sur les moyennes de temps sec pour les MES varie dans le même sens pour les deux sites, entre 1 et 2,3 (Figure 89). Cette tendance n'évolue pas véritablement en fonction des caractéristiques de l'événement. Ceci conforte ce qui a été observé lors de la phase 2 du programme OPUR, à savoir, que la contribution du réseau aux MES, au carbone organique et à la DCO n'est pas liée à l'intensité des événements pluvieux (Gasperi *et al.*, 2010). Plus récemment, dans ses travaux de thèse, Ali Hannouche a montré que la contribution du réseau parisien aux MES dans les effluents de temps de pluie est supérieure à 20 % quel que soit l'événement ; elle représente 50 % en moyenne à l'échelle annuelle de temps de pluie tandis que les eaux usées comptent pour 40 % et le ruissellement pour 10 % (Hannouche, 2012). De plus, ses travaux confirment qu'il n'y a pas de corrélation simple entre la contribution du réseau aux MES et les caractéristiques générales des événements pluvieux dans le réseau parisien. D'autre part, les variations inter-événementielles de la contribution du réseau n'ont pas pu être reliées systématiquement aux caractéristiques générales des événements pluvieux, telles que la hauteur précipitée, l'intensité, la durée de temps sec avant la pluie, etc.

Concernant les matières oxydables, il n'y a pas de tendance homogène sur les deux sites. Sur Seine-Amont, la DCO et la DBO_5 sont nettement réduites par temps de pluie. Sur Seine-Centre, le ratio TP/moyenne TS est supérieur à un pour trois campagnes de temps de pluie. Il s'agit des trois campagnes pour lesquelles la proportion d'eaux pluviales est faible (inférieure à 15 %). Lorsque seules les deux fortes pluies sont considérées, ce ratio est identique à celui obtenu sur Seine-Amont.

En termes de concentrations, si les niveaux de Seine-Amont étaient bien supérieurs dans les effluents de temps sec, ce n'est plus le cas dans les effluents de temps de pluie (Figure 90).

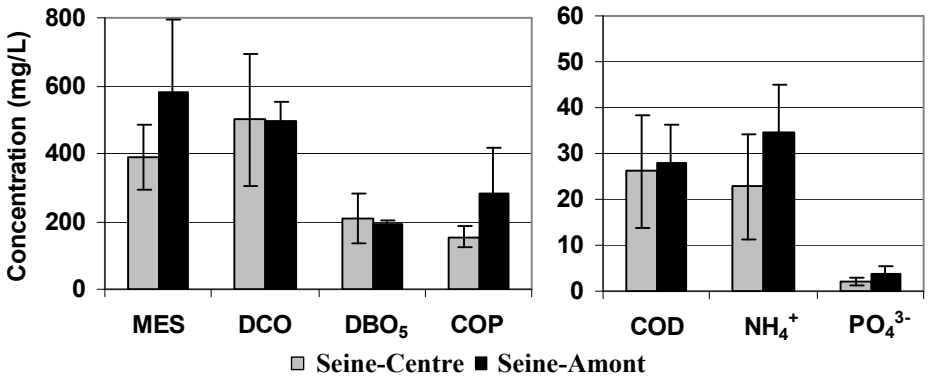


Figure 90 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux usées de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont

En valeur moyenne, les concentrations sont similaires, sauf pour les MES et le COP, ce qui est en partie dû à la valeur élevée du 11 janvier 2011. La prépondérance du carbone particulaire, observée dans les effluents de temps sec, est plus marquée encore par temps de pluie. Le COP représente 90 ± 5 % du COT sur Seine-Amont et 86 ± 5 % sur Seine-Centre.

2. PBDE DANS LES EAUX BRUTES

2.1.FREQUENCES DE QUANTIFICATION

Parmi les 9 PBDE analysés, 3 congénères n'ont jamais été quantifiés, ni dans la phase dissoute, ni dans la phase particulaire. Il s'agit des BDE-28, BDE-183 et BDE-205. La concentration du BDE-205 est d'ailleurs systématiquement inférieure à la limite de détection. Les BDE-154 et BDE-153 sont quantifiés de façon ponctuelle, uniquement dans la phase particulaire. Les congénères les plus fréquemment retrouvés sont les BDE-47, BDE-100, BDE-99 et BDE-209. Les BDE-47 et BDE-99, marqueurs du penta-mix, sont quantifiés de façon quasi-systématique dans les deux phases. Les BDE-100 et BDE-209 sont quantifiés de façon ponctuelle dans la phase dissoute mais sont présents systématiquement dans la phase particulaire (Tableau 68).

Tableau 68 : Fréquence de quantification des PBDE dans les eaux usées brutes de Seine-Centre et Seine-Amont

	Seine-Centre (n=10)		Seine-Amont (n=9)	
	Phase dissoute	Phase particulaire	Phase dissoute	Phase particulaire
BDE-28	0	0	0	0
BDE-47	9	10	9	9
BDE-100	0	10	3	9
BDE-99	9	10	8	9
BDE-154	0	6	0	2
BDE-153	0	2	0	0
BDE-183	0	0	0	0
BDE-205	0	0	0	0
BDE-209	2	10	5	9

Par la suite, seuls les 4 congénères les plus fréquemment quantifiés (BDE-47, BDE-100, BDE-99 et BDE-209, notés $\sum_4$) seront étudiés dans le détail.

2.2.EAUX USEES DE TEMPS SEC

2.2.1. CONCENTRATIONS TOTALES ET CONGENERES PREDOMINANTS

La concentration totale pour $\sum_4$PBDE s'élève en moyenne à 91 ± 41 ng/L dans les effluents de Seine-Centre et à 210 ± 73 ng/L dans ceux de Seine-Amont. Pour les 5 campagnes de temps de sec réalisées, la variabilité intra-site est inférieure à 50 % pour le BDE-209 et de l'ordre de 20 % pour les autres congénères. Cette variabilité est comparable à celle obtenue par Clarke *et al.* (2010) pour l'étude d'une STEP (n = 3). Dans le projet AMPERES, des coefficients de variations (CV%) supérieurs à 50 %, voire 100 % pour une même STEP, ont été fréquemment observés (Coquery *et al.*, 2011). La variabilité entre les sites de Seine-Centre et Seine-Amont est plus élevée (entre 30 et 80 %). Des CV% comparables, de l'ordre de 60 % pour le BDE-209 et entre 130 et 150 % pour les

tétra et penta-BDE ont été rapportés dans le projet AMPERES, pour 6 STEP (Martin-Ruel *et al.*, 2010).

A l'échelle nationale, les concentrations obtenues sur Seine-Centre et Seine-Amont sont nettement inférieures aux valeurs moyennes sur 6 STEP rapportées dans le cadre d'AMPERES (Martin-Ruel *et al.*, 2010). Le BDE-209 y est 2 à 3 fois plus concentré ; les tétra-BDE et penta-BDE y sont 100 à 200 fois plus présents. Cependant, une comparaison directe avec ces résultats semble délicate dans la mesure où les valeurs issues de cette étude sont très variables selon les sites : le CV% est de 57 % pour le BDE-209 (300 ± 170 ng/L) et de plus de 130 % pour les PBDE légers (920 ± 1 400 ng/L pour le BDE-47).

A l'échelle internationale, même si les concentrations en PBDE sont relativement variables d'un pays à l'autre, les valeurs mesurées dans les eaux brutes de Seine-Centre et de Seine-Amont se situent dans la fourchette basse des valeurs rapportées dans la littérature (Chapitre 2, Tableau 27). Les valeurs les plus proches sont celles issues d'une STEP en Australie, avec des concentrations pour $\sum_{37}$ comprises entre 42 et 100 ng/L (Clarke *et al.*, 2010). Des niveaux variables, compris entre 18 et plus de 2 400 ng/L ($\sum_{17}$), ont été relevés lors de l'étude de trois STEP situées en Chine (Peng *et al.*, 2009). Enfin, des concentrations de plus de 3 000 ng/L ($\sum_{8}$, hors BDE-209) ont été observées dans une STEP aux Etats-Unis (Anderson *et al.*, 2006).

Le congénère prédominant est de loin le BDE-209. Il est retrouvé à des niveaux de concentrations de l'ordre de la centaine de ng/L (Figure 91). Ces ordres de grandeurs sont en accord avec d'autres études menées en Suède et en Australie (Clarke *et al.*, 2010; Ricklund *et al.*, 2009). Les BDE-47 et BDE-99 sont les deux autres congénères prépondérants, conformément à la littérature. Ils atteignent plusieurs ng/L. Des niveaux comparables ont été observés par Peng *et al.* (2009) dans des eaux usées brutes de STEP situées en Chine. En revanche, des niveaux beaucoup plus élevés ont été rapportés dans d'autres régions du monde, davantage contaminées par le penta-mix : entre 13 et 20 ng/L en Australie (Clarke *et al.*, 2010), de l'ordre de 100 ng/L en Corée du Sud (Song *et al.*, 2006) et plus de 1 600 ng/L aux Etats-Unis (Anderson *et al.*, 2006). Dans notre étude, le BDE-100 est présent à des niveaux proches de 1 ng/L, plus faibles que les valeurs de la littérature (Chapitre 2, Tableau 27). Le BDE-154 a été quantifié ponctuellement en phase particulaire à des concentrations de l'ordre de 0,3 ng/L. En moyenne sur les 10 campagnes menées en station d'épuration par temps sec, le BDE-209 en phase particulaire représente plus de 93 % des 4 congénères quantifiés systématiquement.

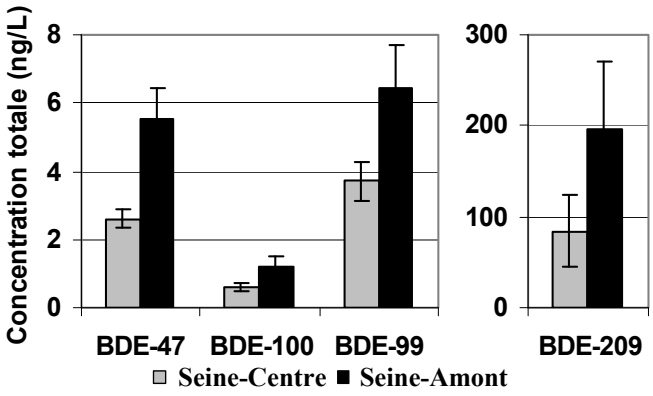


Figure 91 : Concentrations totales en PBDE dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type)

Les BDE-47 et BDE-99 sont les composés majoritaires du penta-mix ; chacun d'eux compte pour environ 40 % de la composition totale du mélange commercial (Chapitre 1, Figure 6). Les BDE-100, BDE-153 et BDE-154 sont trois autres congénères intégrés à la formulation du penta-mix.

Cependant, leur contribution dans le mélange commercial ne dépasse pas les 10 %. Le penta-mix et l'octa-mix, dont l'inscription à l'annexe A de la Convention de Stockholm est entrée en vigueur en août 2010, sont désormais interdits dans tous les pays signataires. Des restrictions étaient déjà mises en place au sein de l'Union Européenne depuis 2004. Par conséquent, les congénères incorporés dans ces mélanges sont retrouvés à des niveaux très faibles, au profit du BDE-209. Le déca-BDE est le composant quasi-exclusif du déca-mix, seul mélange commercial de PBDE encore autorisé pour quelques applications, notamment dans le textile (ameublement, rembourrage, tapis, etc.) et dans certains polymères utilisés pour d'autres applications que les équipements électriques et électroniques, telles que les colles thermofusibles (ECB, 2002; Brooke *et al.*, 2009).

Les concentrations en PBDE observées dans les effluents de Seine-Amont sont en moyenne deux fois plus élevées que dans les effluents de Seine-Centre. Le transfert des PBDE dans le réseau d'eaux usées ou dans le réseau pluvial est peu documenté dans la littérature. Ces molécules sont présentes dans l'atmosphère et l'air intérieur (Chapitre 1, paragraphe 1.6.1) ; il est donc probable qu'elles passent dans le réseau via des écoulements d'eau qui les entraineraient (eaux domestiques et/ou industrielles). Cependant, Palmquist *et al.* (2005) rapportent des concentrations en BDE-47, BDE-99 et BDE-100 de l'ordre de quelques dizaines de ng/L dans les eaux issues des toilettes et de centaines de ng/L dans les eaux grises (douche, lavabos, éviers, machines à laver). Pour expliquer la présence de tels polluants dans les eaux des toilettes, les auteurs identifient non seulement la voie alimentaire, les molécules se retrouvant dans l'urine et les déchets fécaux (Palmquist *et al.*, 2005), mais ils supposent également un apport extérieur tel que cendriers, poussières domestiques, etc.

Si l'origine des PBDE dans les eaux usées était uniquement domestique, une normalisation des concentrations en PBDE à l'ammonium, traceur des eaux usées domestiques, estomperait les différences entre les eaux usées de Seine-Centre et Seine-Amont. Les résultats de la Figure 92 montrent que l'écart s'amenuise effectivement entre les deux sites (facteur de différence qui passe de 2,3 à 1,7 pour $\sum_4$PBDE). Cependant, malgré la normalisation, les concentrations moyennes sur Seine-Amont restent supérieures à celles de Seine-Centre. Ceci suggère que la dilution n'est pas la seule cause des différences observées et que d'autres apports peuvent en être responsables.

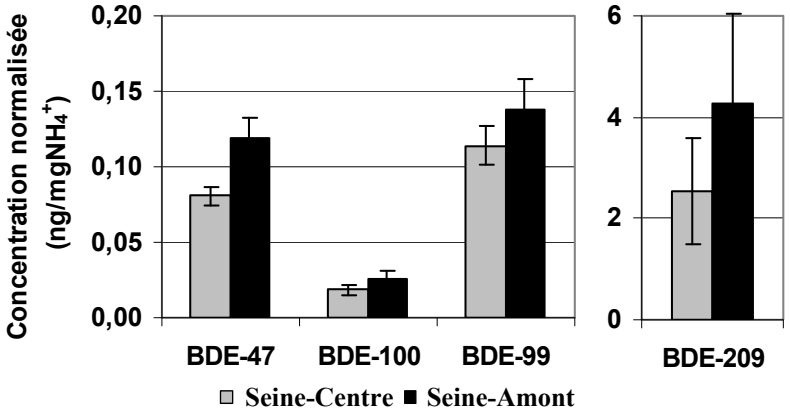


Figure 92 : Concentrations totales en PBDE dans les effluents de temps sec de Seine-Centre et Seine-Amont, normalisées par rapport à l'ammonium

Des apports d'origine industrielle peuvent être suspectés sur Seine-Amont. En effet, dans le cadre de l'action nationale 3RSDE (recherche et réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau), des mesures de rejets industriels ont été réalisées en Ile-de-France. Les PBDE ont été mesurés dans environ 5 % des 232 sites étudiés (RSDE, 2007). A l'échelle nationale, ils ont été quantifiés dans 9,8 % des cas, sur 2 876 sites étudiés (INERIS, 2008). Les principaux émetteurs sont, selon les mélanges commerciaux considérés, la chimie, l'industrie textile, la métallurgie, les industries de traitement de surface, l'industrie agro-alimentaire et les établissements hospitaliers

(RSDE, 2007; INERIS, 2008). De plus, sur les 232 établissements industriels étudiés en Ile-de-France, 68 % sont raccordés à une station d'épuration. Parmi ces rejets raccordés, 40 % sont acheminés à l'usine Seine-Aval (à Achères), 12 % sont raccordés à Seine-Amont et Seine-Centre n'en reçoit aucun (RSDE, 2007). Ceci pourrait donc expliquer les écarts observés entre Seine-Amont et Seine-Centre.

2.2.2. FLUX DE PBDE PAR EQUIVALENT HABITANT PAR TEMPS SEC

En termes de flux, la file 2-6 de la station Seine-Amont présente des valeurs supérieures à celles de Seine-Centre (55 ± 21 µg/j/EH et 33 ± 13 µg/j/EH respectivement, pour $\sum_4$PBDE, Tableau 69). Cette observation conforte l'hypothèse selon laquelle des effluents industriels contaminés en PBDE sont acheminés vers la station de Seine-Amont, à la différence de Seine-Centre.

Tableau 69 : Flux total de PBDE en µg/j/EH dans les eaux brutes de Seine-Centre et Seine-Amont par temps sec

Etude	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-209	$\sum_4$PBDE
Seine-Centre, temps sec	0,86 - 1,02 (0,97 ± 0,07)	0,16 - 0,28 (0,22 ± 0,04)	1,18 - 1,58 (1,37 ± 0,15)	18 - 48 (30 ± 13)	20 - 51 (33 ± 13)
Seine-Amont, temps sec File 2-6	1,14 - 1,59 (1,43 ± 0,17)	0,20 - 0,40 (0,30 ± 0,07)	1,29 - 1,98 (1,65 ± 0,25)	27 - 77 (51 ± 21)	31 - 80 (55 ± 21)
AMPERES	(13,6 ± 12,8)	(9,9 ± 1,2)		(179 ± 215)	-

Valeurs min-max (moyenne ± écart-type)

Même avec des apports industriels sur Seine-Amont, les flux de PBDE restent inférieurs aux valeurs moyennes d'AMPERES. En effet, pour des STEP en milieu urbain ($3 < n < 7$), les flux sont plus de 10 fois plus élevés pour les tétra-BDE et penta-BDE et de 3 à 4 fois plus élevés pour le BDE-209 (Coquery *et al.*, 2011). Cependant, étant donné l'importance des écarts-types, aucune différence statistique ne peut être observée.

2.2.3. REPARTITION DISSOUS/PARTICULAIRE, TENEURS DANS LES MES ET CONCENTRATIONS DISSOUTES

Conformément à leurs propriétés physico-chimiques, les PBDE sont présents très majoritairement dans la phase particulaire. Celle-ci compte pour plus de 97 % pour le BDE-209 ($n = 7$) et dépasse systématiquement 80 % pour les autres congénères. Seuls les BDE-47 et BDE-99 sont quantifiés de façon quasi-systématique dans la phase dissoute des eaux usées brutes. De la même façon, Olofsson *et al.* (2010) ont quantifié en phase dissoute les BDE-47, BDE-99 et BDE-100 exclusivement, sur 8 congénères analysés. Les niveaux de concentrations des BDE-47 et BDE-99 en phase dissoute dans nos échantillons sont faibles (Figure 93a). Les valeurs moyennes par temps sec, comprises entre 0,4 et 0,6 ng/L, sont similaires sur les deux sites, sans différence significative au regard du test $W_{\alpha 5\%}$.

Les teneurs moyennes des MES en PBDE sur Seine-Centre et Seine-Amont sont globalement proches, de l'ordre de 0,01 mg/kg pour les PBDE légers et de 0,4 mg/kg pour le BDE-209 (Figure 93b). Néanmoins, les teneurs des MES en PBDE sur Seine-Amont ont tendance à être supérieures à celles de Seine-Centre.

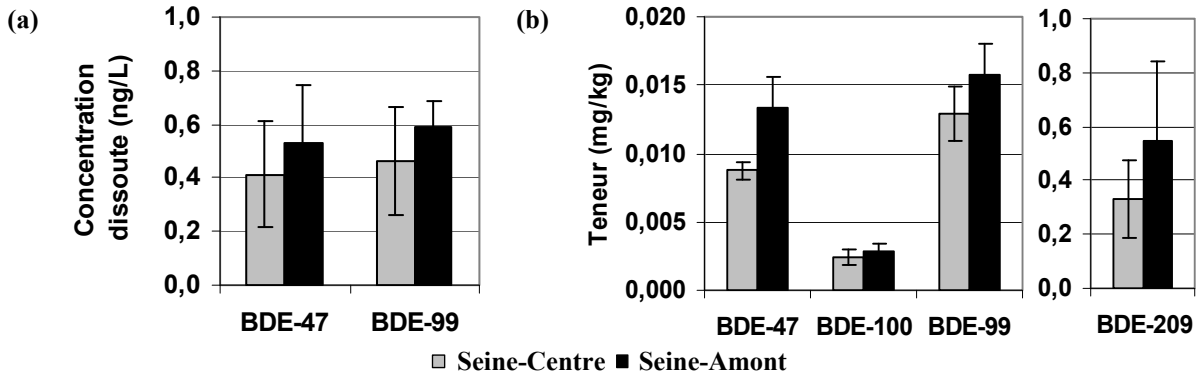


Figure 93 : Concentrations en PBDE en phase dissoute (a) et teneurs dans les MES (b) des eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont

De Boer *et al.* (2003) rapportent des teneurs dans les MES d'eaux usées brutes du même ordre de grandeur pour les PBDE légers (0,023 mg/kg pour le BDE-47 et 0,052 mg/kg pour le BDE-99) mais bien plus élevées pour le BDE-209 (24 mg/kg). Cependant, une teneur en BDE-209 de 0,37 mg/kg a également été mesurée dans des MES d'eaux brutes (Olofsson *et al.*, 2010). Peu de données sont disponibles dans la littérature pour comparer les niveaux de contamination observés. La plupart des études se concentrent en effet sur les boues, lesquelles sont souvent plus contaminées du fait de la sorption des PBDE sur cette matrice. Les teneurs dans les boues atteignent bien souvent 1, voire 2 mg/kg (North, 2004; Anderson *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2006), soit des niveaux 100 fois plus élevés que dans notre étude. Clarke *et al.* (2010) rapportent néanmoins des teneurs dans les boues du même ordre de grandeur que nos valeurs, de l'ordre de 0,030 à 0,050 mg/kg pour les BDE-47 et BDE-99 et jusqu'à 0,26 mg/kg pour le BDE-209.

2.3.EAUX USEES DE TEMPS DE PLUIE

2.3.1. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-CENTRE

En moyenne, les concentrations totales des BDE-47, BDE-100 et BDE-99 sont légèrement supérieures à celles observées par temps sec (de 1,4 à plus de deux fois supérieures). Cette différence est plus marquée pour le BDE-209, pour lequel le ratio temps de pluie sur temps sec est supérieur à 3 (Figure 94).

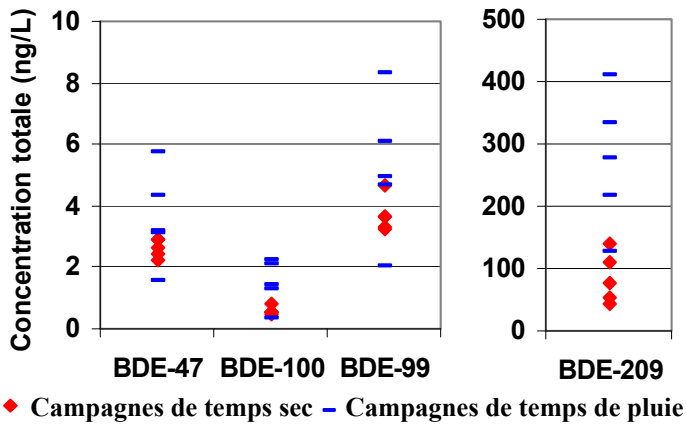


Figure 94 : Concentrations totales en PBDE dans les eaux usées de Seine-Centre par temps sec et temps de pluie

Cependant, pour les campagnes de temps de pluie, les valeurs sont relativement hétérogènes. En fait, pour les PBDE légers, la concentration particulaire tend à diminuer avec l'importance de l'événement pluvieux. A l'inverse, pour le BDE-209, la concentration particulaire augmente avec la proportion d'eaux pluviales (Figure 95).

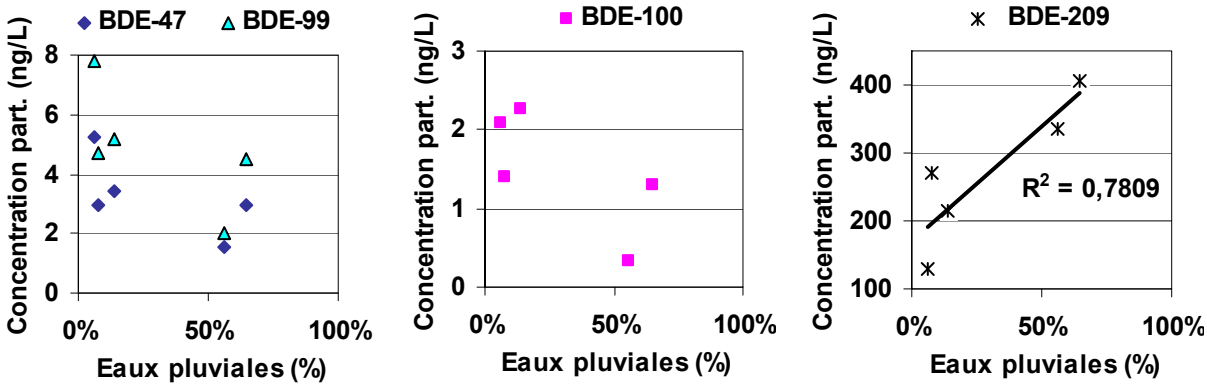


Figure 95 : Concentrations des PBDE en phase particulaire en fonction de la proportion d'eaux pluviales sur Seine-Centre

Ces variations sont surtout dues aux teneurs dans les MES, qui tendent elles aussi à diminuer avec la proportion d'eaux pluviales dans le cas des BDE-99, BDE-47 et BDE-100 (Figure 96). A l'inverse, les teneurs des MES en BDE-209 tendent à augmenter avec la proportion d'eaux pluviales.

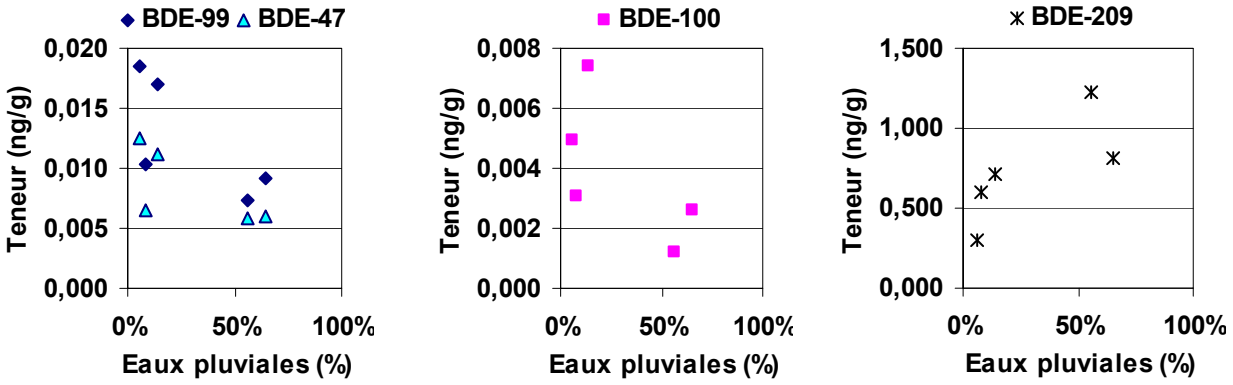


Figure 96 : Teneurs des MES en PBDE en fonction de la proportion d'eaux pluviales sur Seine-Centre

Les teneurs en PBDE dans les MES pour chaque campagne sont illustrées Figure 97a. Les teneurs les plus élevées sont obtenues pour les campagnes de temps de pluie ayant une faible proportion d'eaux pluviales. Il est possible que pour de faibles événements pluvieux, les apports liés à la remise en suspension des dépôts dans les émissaires et au lessivage des surfaces urbaines prédominent ; à l'inverse, pour des événements pluvieux importants, la dilution pourrait prédominer. Cependant, ce phénomène de dilution n'est pas observé sur le BDE-209. Une étude plus poussée en rapport avec la granulométrie des particules pourrait apporter des éléments d'explication.

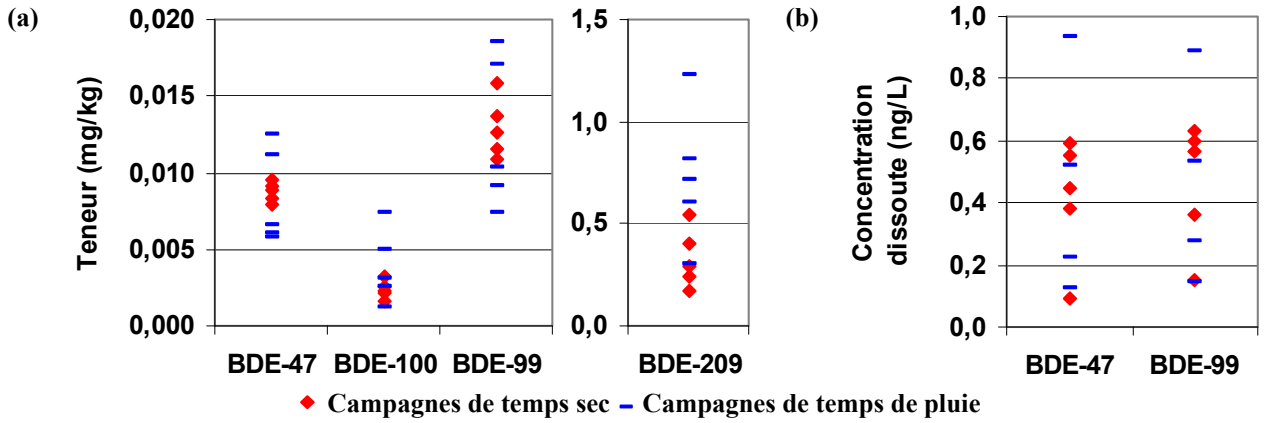


Figure 97 : Teneurs dans les MES (a) et concentrations en phase dissoute (b) des PBDE dans les eaux usées brutes de Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie

Concernant la phase dissoute des eaux brutes de Seine-Centre, seuls les BDE-47 et BDE-99 y sont régulièrement quantifiés (Figure 97b). La dispersion des valeurs obtenues ne permet pas de mettre en évidence de différences significatives au regard du test $KW_{\alpha 5\%}$ entre le temps sec et le temps de pluie : les valeurs moyennes par temps sec et par temps de pluie sont proches (0,41 et 0,45 ng/L respectivement pour le BDE-47) ou identiques (0,46 ng/L pour le BDE-99). A la différence des paramètres globaux, les valeurs les plus faibles ne correspondent pas systématiquement aux échantillons contenant le plus d'eaux pluviales.

2.3.2. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-AMONT

A la différence de Seine-Centre, peu de différences sont observées entre les concentrations dans les eaux brutes de temps sec et de temps de pluie sur Seine-Amont (Figure 98a). Le suivi de conductivité ainsi que l'augmentation des débits nous assurent cependant que nous avons bien collecté des effluents de temps de pluie. Seule une valeur de BDE-209 par temps de pluie se démarque : il s'agit de la campagne du 11 janvier 2011 pour laquelle la valeur de MES est très élevée (888 mg/L). Pour cette même campagne, la teneur en BDE-209 est également élevée (Figure 98b). A l'exception de cette valeur, les teneurs en PBDE dans les MES sont globalement plus faibles par temps de pluie.

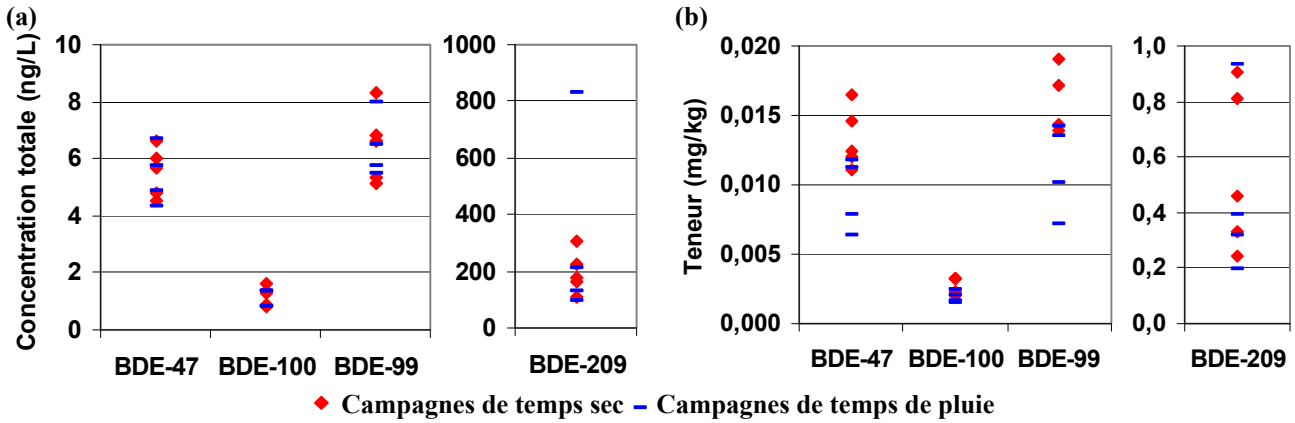


Figure 98 : Concentrations totales (a) et teneurs dans les MES (b) en PBDE dans les eaux usées de Seine-Amont par temps sec et par temps de pluie

Les concentrations totales sont donc équivalentes par temps sec et par temps de pluie du fait que les concentrations en MES soient plus élevées par temps de pluie, ce qui compense la baisse des teneurs en PBDE dans les MES. Cette diminution des teneurs peut être expliquée par une nature des particules différente par temps de pluie.

A la différence de Seine-Centre, la concentration en phase dissoute des BDE-47 et BDE-99 diminue nettement par temps de pluie sur Seine-Amont (Figure 99). Les valeurs moyennes des BDE-47 et BDE-99 par temps sec sont de 0,53 et 0,59 ng/L respectivement ; par temps de pluie, elles passent à 0,34 et 0,32 ng/L respectivement. L'écart est significatif pour le BDE-99 (test $KW_{\alpha 5\%}$). Cette diminution de la phase dissoute peut être mise en parallèle avec la dilution de la pollution dissoute des paramètres globaux.

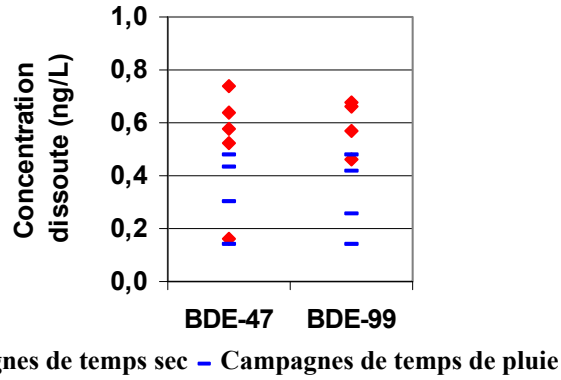


Figure 99 : Concentrations des PBDE en phase dissoute sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

2.3.3. SIMILITUDES ET DIFFERENCES ENTRE SEINE-CENTRE ET SEINE-AMONT

Les tendances entre le temps sec et le temps de pluie sont différentes sur les deux STEP : les concentrations sur Seine-Centre tendent à augmenter par temps de pluie tandis que celles de Seine-Amont sont équivalentes au temps sec. La tendance est homogène sur les 4 ou 5 événements de chaque site (Figure 100).

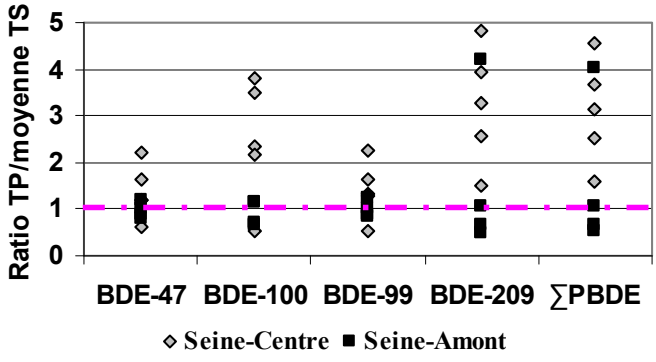


Figure 100 : Rapport entre les concentrations des PBDE par temps de pluie sur les moyennes de temps sec, sur Seine-Centre et Seine-Amont

Pour Seine-Amont, le ratio TP/TS est compris entre 0,7 et 1,2 pour les BDE-47, BDE-100 et BDE-99, reflétant des niveaux de contamination équivalents entre le temps sec et le temps de pluie. Pour le BDE-209, les valeurs sont davantage dispersées (entre 0,5 et 4,2), la valeur la plus élevée correspondant à la campagne du 11 janvier 2011.

Les eaux alimentant Seine-Centre proviennent majoritairement d'un réseau unitaire. Par conséquent, les surfaces urbaines lessivées par temps de pluie peuvent représenter un apport non négligeable. A l'inverse, deux des trois collecteurs qui alimentent Seine-Amont sont en réseau séparatif. Cette STEP est donc moins impactée par le temps de pluie. En termes de concentrations totales, l'écart entre Seine-Centre et Seine-Amont s'amenuise par temps de pluie puisque les tendances entre les deux STEP sont inversées (Figure 101a). Concernant les concentrations en phase dissoute dans les effluents de temps de pluie, elles sont du même ordre de grandeur sur les deux sites (les écarts ne sont pas significatifs, test $KW_{\alpha 5\%}$) et sont inférieures à 1 ng/L (Figure 101b). Il faut toutefois noter que les niveaux sont proches des LQ et que les écarts-types sont importants.

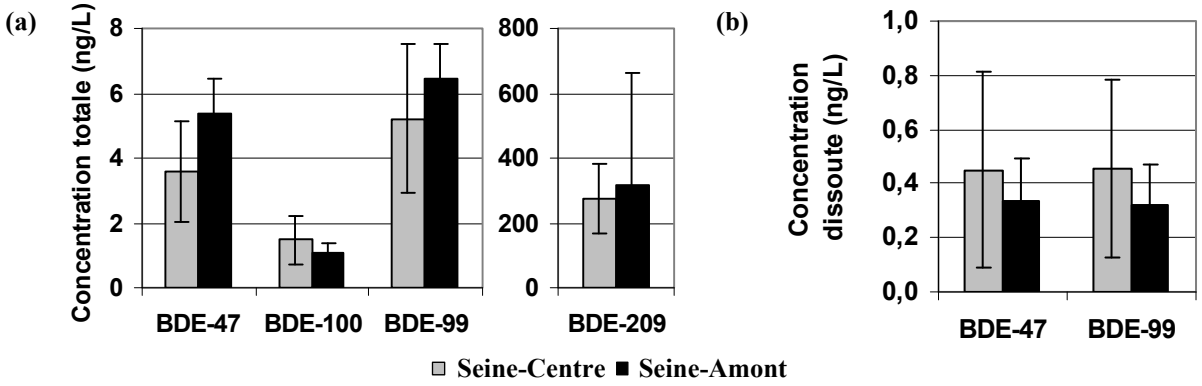


Figure 101 : Concentrations en PBDE totales (a) et dissoutes (b) dans les eaux usées de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont

La répartition dissous/particulaire pour les PBDE évolue de façon similaire pour les deux sites. La proportion de la phase particulaire des BDE-47 et BDE-99 (congénères quantifiés le plus fréquemment dans les deux phases), comprise entre 85 et 88 % dans les eaux usées de temps sec de Seine-Centre, augmente encore dans les effluents de temps de pluie (90-93 %). De même sur Seine-Amont, la fraction particulaire des BDE-47 et BDE-99 passe de 90-91 % par temps sec à 93-95 % par temps de pluie. Les concentrations en phase dissoute étant relativement similaires entre le temps sec et le temps de pluie et à des niveaux inférieurs au ng/L (Figure 97b et Figure 99), l'augmentation de la fraction particulaire par temps de pluie est bien liée à une augmentation des concentrations en phase particulaire. Ceci renforce l'hypothèse de la remise en suspension des dépôts sédimentés dans le réseau.

3. AP DANS LES EAUX BRUTES

3.1.EAUX USEES DE TEMPS SEC

3.1.1. CONCENTRATIONS TOTALES ET CONGENERES PREDOMINANTS

La concentration totale pour $\sum_6$AP s'élève en moyenne à 3 043 ± 323 ng/L dans les effluents de Seine-Centre et à 17 461 ± 5 053 ng/L dans ceux de Seine-Amont (Figure 102).

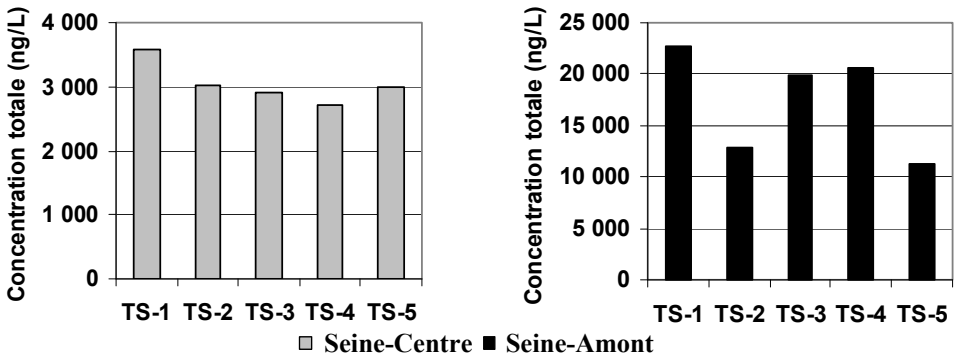


Figure 102 : Concentrations totales pour $\sum_6$AP dans les eaux usées de temps de sec (n=5) sur Seine-Centre et Seine-Amont

La variabilité intra-site pour $\sum_6$AP est de 11 % sur Seine-Centre (le CV% varie entre 8 et 31 % selon les congénères) et de 29 % sur Seine-Amont (entre 23 et 35 % selon les congénères). Elle est moins forte que celle rapportée par Sánchez-Avila *et al.* (2009), qui ont obtenu une variabilité intra-site (n = 6) comprise entre 22 % (pour NP2EO) et 147 % (pour 4-NP). La faible variabilité intra-site dans notre étude n'est pas étonnante dans la mesure où il s'agit de bassins versants très vastes, ce qui a tendance à lisser la qualité des effluents. Le réseau étant très maillé, beaucoup de mélanges ont lieu avant l'arrivée en STEP.

La variabilité inter-site (n = 2) est quant à elle plus élevée, comprise entre 44 % (pour OP) et 99 % (pour OP1EO). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le projet AMPERES, lesquelles sont comprises entre 75 et 189 % (n = 6). Les écarts importants observés d'une station à une autre peuvent s'expliquer en partie par la nature des rejets traités (Lardy-Fontan, 2008; Sánchez-Avila *et al.*, 2009).

A l'échelle nationale, les valeurs de Seine-Centre se situent dans la fourchette basse des concentrations rapportées. Des concentrations équivalentes ($\sum_4$AP entre 2 000 et 6 000 ng/L en phase dissoute) ont été retrouvées dans des eaux brutes de STEP traitant exclusivement des rejets domestiques en zone rurale (Lardy-Fontan, 2008). Les concentrations de Seine-Amont correspondent à la fourchette haute des valeurs rapportées par Lardy-Fontan (2008), ces valeurs étant associées à des STEP traitant une partie de rejets industriels. Les valeurs moyennes obtenues dans le projet AMPERES sont plus élevées mais présentent de forts écarts-types (Chapitre 2, Tableau 28).

A l'échelle internationale, des concentrations beaucoup plus élevées que celles obtenues dans notre étude sont mentionnées, avec des valeurs maximales de plusieurs centaines de µg/L. Cependant, plusieurs auteurs annoncent des valeurs proches des nôtres (Komori *et al.,* 2006; Clara *et al.,* 2007; Stasinakis *et al.,* 2008; Yu *et al.,* 2009; Bertanza *et al.,* 2011) (Tableau 70).

Tableau 70 : Concentrations des alkylphénols (ng/L) en entrée de STEP dans la littérature et dans notre étude

Pays (Référence)	Nombre de STEP	Fraction (*)	OP	NP	NP1EO	NP2EO
Italie (Bertanza *et al.*, 2011)	2	d+p	-	4 150-4700	3 900-7 890	2 180-5 010
Autriche (Clara *et al.*, 2007)	9	d+p	16-857 (363)	1 050-8 600 (4 541)	2 610-35 000 (13 468)	1 170-5 800 (2 831)
Chine (Yu *et al.*, 2009)	1	d+p	-	930-11 580	1 990-7 200	1 640-9 400
Grèce (Stasinakis *et al.*, 2008)	6	d+p	-	< 30-1 040 (230)	350-20 800 (5 760)	710-13 400 (3 990)
Japon (Komori *et al.*, 2006)	20	t	-	300-66 000	400-17 000	300-11 000
France (cette étude, Seine-Centre)	**1**	**d+p**	**181-372**	**500-1 051**	**882-1 066**	**824-1 052**
France (cette étude, Seine-Amont)	**1**	**d+p**	**344-663**	**1 961-4 909**	**5 636-10 762**	**2 465-5 201**

Valeurs min-max, (moyenne ± écart-type) ; (*) d : dissous ; p : particulaire ; t : total

Les composés nonylphénoliques sont très majoritaires : ils représentent plus de 90 % des congénères analysés (Figure 103). Ceci est en accord avec la production et l'utilisation des NPEO et des OPEO (OSPAR, 2001). Les concentrations en OP sont plus élevées que celles trouvées par Zgheib (2009) dans des collecteurs d'eaux usées en réseaux unitaires ou séparatifs, situés en Ile-de-France (concentrations inférieures à 200 ng/L). Elles sont du même ordre de grandeur que celles mentionnées dans l'étude de Clara *et al.* (2007), comprises entre 16 et 857 ng/L. Pour le 4-NP, nos valeurs sont équivalentes à celles de Zgheib (2009), comprises entre 620 et 4 100 ng/L.

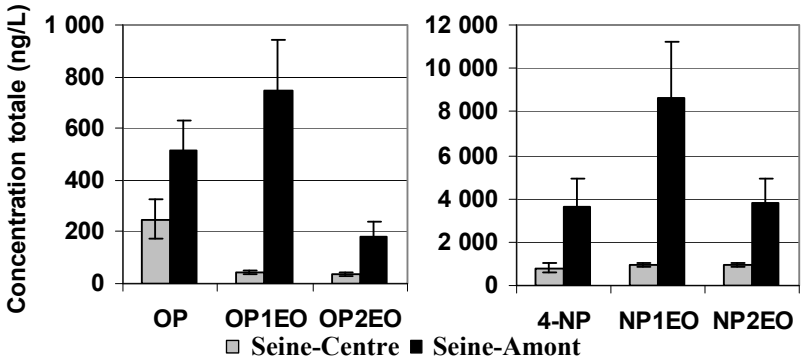


Figure 103 : Concentrations totales en AP dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont

Dans le cadre du programme PIREN-Seine, le LEESU a mesuré les concentrations en AP et APEO dans les eaux usées du collecteur d'Athis-Mons, lequel alimente la STEP de Seine-Amont. Les concentrations en OP (de l'ordre de 500 ng/L) et en 4-NP (de l'ordre de 2 700 ng/L) sont proches de celles obtenues dans les eaux brutes de Seine-Amont (Teil *et al.*, 2009). En revanche, les concentrations en OP1-2EO et NP1-2EO sont environ deux fois plus faibles que celles de Seine-Amont. La répartition des composés diffère donc sensiblement entre les deux sites (Figure 104).

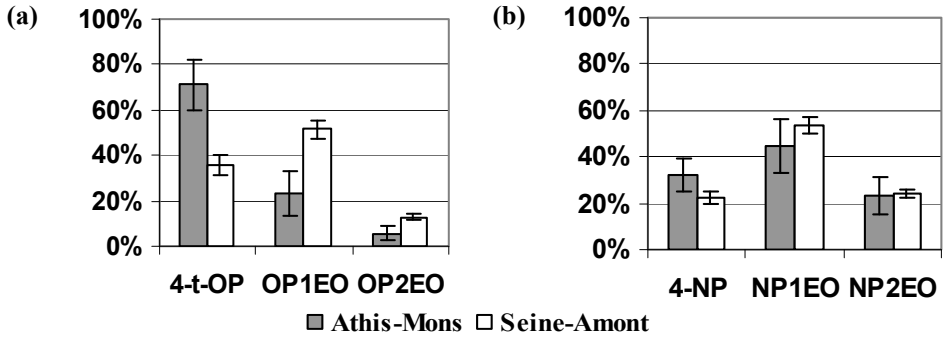


Figure 104 : Répartition des composés octyl- (a) et nonylphénoliques (b) dans les eaux usées du collecteur d'Athis-Mons et sur Seine-Amont

En termes de répartition, les OPEO à courtes chaînes éthoxylées sont minoritaires par rapport à l'OP dans le collecteur d'Athis-Mons ; l'inverse est observé sur Seine-Amont (Figure 104a). Dans une moindre mesure, la même tendance est observée pour les NPEO et le 4-NP (Figure 104b). Il est possible que les APEO à longues chaînes éthoxylées (n > 3) soient biodégradés dans le réseau en APEO à courtes chaînes, d'où les concentrations en OP1-2EO et NP1-2EO plus élevées à Seine-Amont que dans le collecteur d'Athis-Mons. Pour étayer cette hypothèse, l'analyse des APEO à longues chaînes éthoxylées serait nécessaire. Cela a déjà été mentionné par Lian *et al.* (2009), qui ont observé qu'un réseau long pouvait favoriser la biodégradation des AP avant leur arrivée en STEP. Le temps de séjour dans le réseau peut être évalué qualitativement à partir du ratio ammonium sur azote Kjeldahl, qui représente le pourcentage d'ammonification moyen (Canler, 2005). Dans notre étude, la valeur moyenne obtenue sur Seine-Amont (67 ± 2 %) se situe dans la fourchette habituelle de 60 à 70 %, ce qui ne plaide pas pour un temps de séjour long.

Au niveau de la distribution des congénères, le 4-NP représente entre 20 et 40 % des composés nonylphénoliques analysés (Figure 105). Cette valeur est proche de la répartition des NP dans les eaux brutes annoncée dans la littérature (Chapitre 2, Figure 23). L'OP représente entre 30 et 40 % des composés octylphénoliques analysés sur Seine-Amont (Figure 105b), ce qui est proche des valeurs obtenues par Loyo-Rosales *et al.* (2007b). Sur Seine-Centre, cette proportion est beaucoup plus élevée : elle est comprise entre 70 et 80 % (Figure 105a). Ceci est dû à une valeur de l'OP en phase dissoute très élevée (196 ± 79 ng/L) comparée à l'OP1EO (19 ± 4 ng/L) et à l'OP2EO (22 ± 4 ng/L). Pour ce composé, les résultats analytiques ont été validés et ne sont pas remis en cause puisque les critères de qualité et de contrôle sont respectés (récupération des étalons internes, déviation de la gamme, etc.). Actuellement, il n'y a pas d'explication à cette valeur élevée en OP dissous sur Seine-Centre. Il se peut qu'un apport ciblé en soit à l'origine, comme souligné par Sánchez-Avlia *et al.* (2009) qui ont observé des concentrations en OP supérieures à celles du 4-NP dans le cas d'industries textiles, de fabrication de peintures ou de revêtements mécaniques présentes dans le bassin versant.

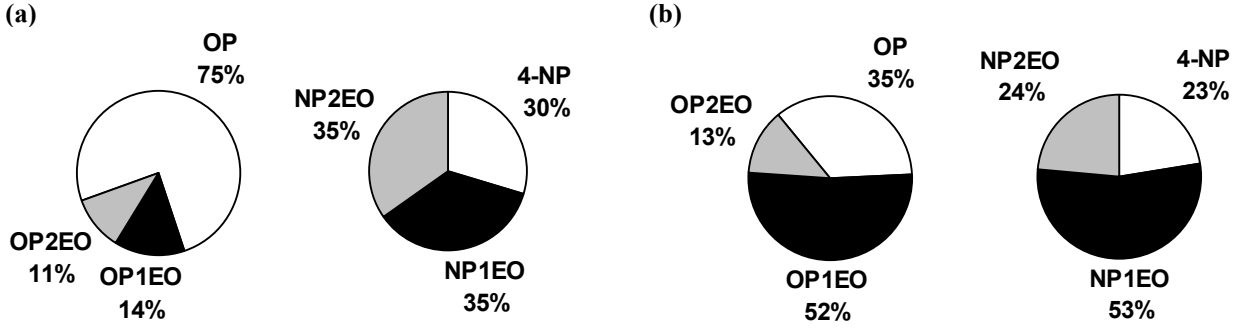


Figure 105 : Distribution moyenne des AP et APEO dans les eaux brutes de Seine-Centre (a) et Seine-Amont (b) par temps sec

Afin de comparer l'apport domestique des AP dans les eaux usées des deux STEP, les concentrations en AP ont été rapportées à l'ammonium. Les résultats présentés Figure 106 montrent que l'écart s'amenuise légèrement entre les deux sites pour tous les composés, en passant d'un facteur 5,7 à 4,0 pour $\sum_6$AP. Malgré la normalisation, les concentrations sur Seine-Amont restent très supérieures à celles de Seine-Centre, ce qui montre que la dilution suspectée des eaux brutes de Seine-Centre n'est pas seule responsable des différences observées.

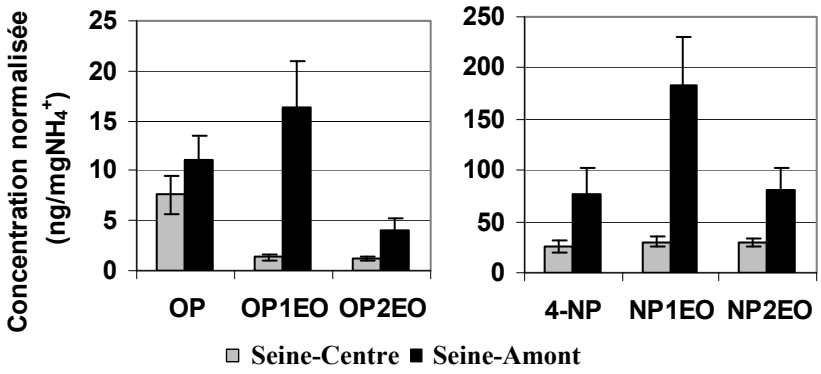


Figure 106 : Concentrations totales en AP dans les effluents de temps sec, normalisées par rapport à l'ammonium

Comme mentionné précédemment, l'action 3RSDE menée en Ile-de-France a montré que parmi les sites industriels étudiés, la plupart sont raccordés aux usines de Seine-Aval (à Achères) et de Seine-Amont mais aucun de ces sites n'est raccordé à Seine-Centre (RSDE, 2007). Dans cette étude, les AP ont été mesurés dans 40 % des effluents des 232 sites étudiés. Les rejets d'AP semblent très dispersés : le plus gros contributeur, qui dépend du secteur de la chimie et de la parapharmacie, ne représente que 18 % du flux total (RSDE, 2007). De plus, les AP ont été fréquemment quantifiés dans les effluents du secteur du travail mécanique des métaux (dans près de 70 % des rejets de ce secteur). Ce type d'industries peut donc contribuer à l'augmentation des concentrations d'AP dans les eaux brutes de Seine-Amont, comparativement à celles de Seine-Centre.

3.1.2. FLUX D'AP PAR EQUIVALENT HABITANT PAR TEMPS SEC

En termes de flux, la file 2-6 de la station Seine-Amont présente des valeurs supérieures à celles de Seine-Centre : le flux de $\sum_6$AP s'élève à 1 127 ± 124 µg/j/EH sur Seine-Centre ; il est de 4 476 ± 1 124 µg/j/EH sur Seine-Amont. Comme mentionné précédemment, et à l'image des PBDE, cet écart peut provenir d'apports d'origine industrielle sur Seine-Amont.

Tableau 71 : Flux total d'AP en µg/j/EH dans les eaux brutes de Seine-Centre et Seine-Amont par temps sec

Etude	OP	OP1EO	OP2EO	4-NP	NP1EO	NP2EO	$\sum_6$AP
Seine-Centre, temps sec	76 - 131 (91 ± 23)	14 - 23 (17 ± 4)	10 - 16 (13 ± 2)	194 - 370 (297 ± 72)	302 - 150 (359 ± 57)	282 - 393 (350 ± 44)	1 023 - 1 269 (1 127 ± 124)
Seine-Amont, file 2-6, temps sec	86 - 164 (133 ± 31)	127 - 254 (195 ± 57)	31 - 65 (48 ± 14)	492 - 1 248 (930 ± 294)	1 454 - 2 736 (2 194 ± 567)	619 - 1 322 (977 ± 254)	2 831 - 5 767 (4 476 ± 1 124)
AMPERES	(1 034 ± 1 220)	-	-	(2 107 ± 1 917)	(1 388 ± 2 082)	(526 ± 300)	-

Les flux calculés sur Seine-Amont pour les NP1EO et NP2EO sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans AMPERES (Coquery *et al.*, 2011). Stasinakis *et al.* (2008) ont également rapporté des flux compris entre 40 et 2 504 µg/j/EH pour le NP1EO et entre 44 et 1 869 µg/j/EH

pour le NP2EO (fourchette de valeurs moyennes sur 6 STEP). En revanche, les flux d'OP et de 4-NP sont respectivement 2 et 10 fois plus faibles que ceux obtenus dans AMPERES.

3.1.3. REPARTITION DISSOUS/PARTICULAIRE, TENEURS DANS LES MES ET CONCENTRATIONS DISSOUTES

L'analyse séparée des phases dissoute et particulaire montre que les alkylphénols sont majoritairement en phase particulaire dans les eaux usées brutes (Figure 107). La fraction particulaire représente entre 39 et 82 % de l'échantillon total selon la molécule et le site considérés, sauf pour l'OP qui est majoritairement dissous sur Seine-Centre.

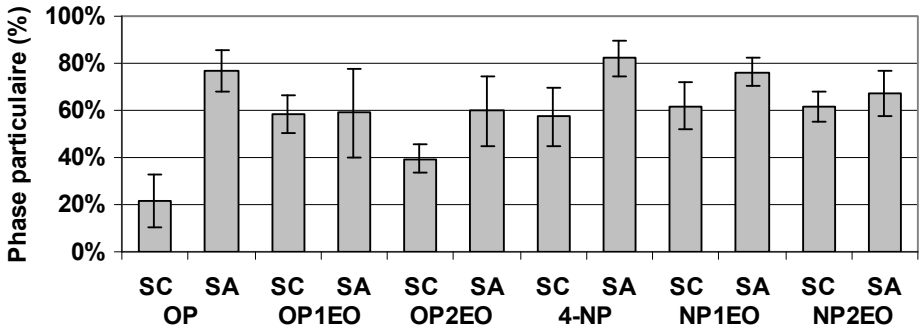


Figure 107 : Répartition dissous/particulaire des AP dans les eaux brutes par temps sec, sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type)

Ces pourcentages sont en accord avec les valeurs annoncées dans la littérature, comprises entre 70 et plus de 80 % pour 4-NP, NP1EO et NP2EO (Koh, 2008; Pothitou *et al.*, 2008; Lian *et al.*, 2009; Vega-Morales *et al.*, 2010) et plus faibles pour l'octylphénol, entre 50 et 75 % (Koh, 2008; Pothitou *et al.*, 2008; Vega-Morales *et al.*, 2010). La plus forte solubilité des composés octylphénoliques (entre 8-13 mg/L, voir Chapitre 1, Tableau 16) peut expliquer que leur contribution à la phase particulaire soit moins élevée que pour les composés nonylphénoliques (solubilité comprise entre 3 et 5 mg/L).

Les alkylphénols apparaissent plus présents en phase particulaire dans les effluents de Seine-Amont que dans ceux de Seine-Centre. Ceci peut être lié à la nature de la pollution particulaire (COP et MES) également plus marquée sur Seine-Amont. D'ailleurs, les teneurs en AP dans les MES sont aussi plus élevées que celles mesurées pour Seine-Centre, entre 3 et 11 fois supérieures (Figure 108).

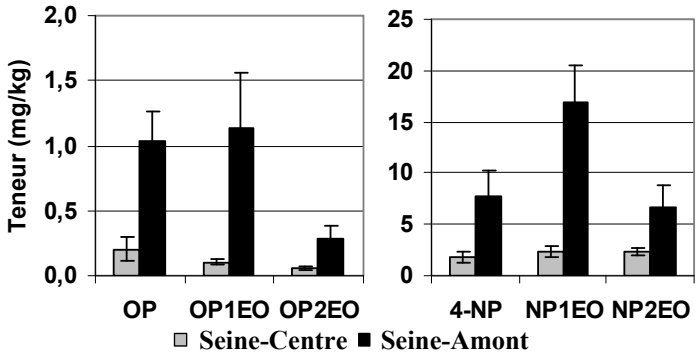


Figure 108 : Teneurs en AP dans les MES d'eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type)

Les teneurs en COP dans les MES restent cependant proches entre les deux sites (comprises entre 40 et 46 gC/gMES sur Seine-Centre et entre 41 et 48 gC/gMES sur Seine-Amont). Une caractérisation biochimique des particules (protéines, substances humiques, etc.) pourrait permettre de différencier la nature des particules entre les deux sites pour ainsi mieux comprendre la différence de teneurs en micropolluants,

Cette variabilité au niveau des teneurs en AP dans les MES est également observée dans la littérature (Chapitre 2, Tableau 29). Les teneurs à Seine-Centre se rapprochent des valeurs de Vega-Morales *et al.* (2010), issues d'une STEP urbaine de Las Palmas, aux îles Canaries. Les teneurs de Seine-Amont (OP, OP1EO et OP2EO uniquement) sont plus proches de celles de Pothitou *et al.* (2008), issues d'une STEP (1 000 m^3/j) d'une petite municipalité traitant quelques rejets industriels locaux. Les teneurs en 4-NP, NP1EO et NP2EO à Seine-Amont sont 10 fois plus faibles que celles rapportées par Pothitou *et al.* (2008) mais sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Gatidou *et al.* (2007).

Les concentrations en APEO en phase dissoute sont entre 3 et 17 fois plus élevées sur Seine-Amont (Figure 109). Ce rapport n'est que de 2 pour le 4-NP et est inférieur à 1 pour l'OP. Ceci suggère la présence d'un apport d'APEO sur Seine-Amont ou l'apport de 4-NP et d'OP sur Seine-Centre.

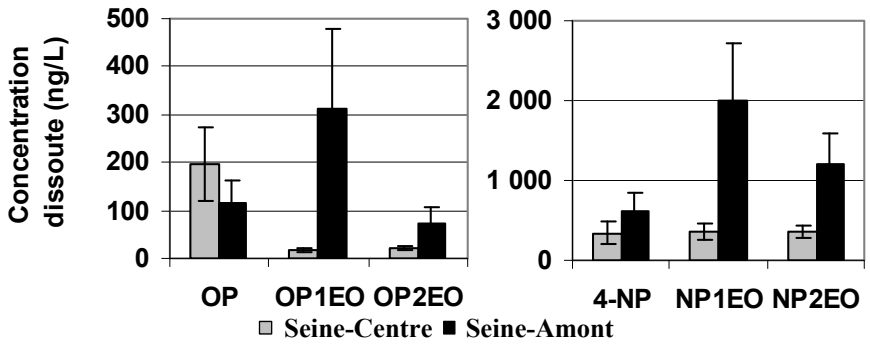


Figure 109 : Concentrations dissoutes en AP dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type)

Les valeurs de composés octylphénoliques en phase dissoute sont peu nombreuses dans la littérature pour comparer nos résultats. Pothitou *et al.* (2008) ont rapporté des concentrations de 94 ± 157 ng/L pour l'OP, de 33,9 ± 21,0 ng/L pour l'OP1EO et de 402 ± 1 093 ng/L pour l'OP2EO. Tandis que le niveau d'OP1EO sur Seine-Amont est bien plus élevé que ces valeurs, celui d'OP2EO est nettement plus faible. Cependant, l'écart-type sur la valeur moyenne de l'OP2EO reflète d'importantes variations (CV% de 272 %). Pour les composés nonylphénoliques, les concentrations obtenues sont dans la fourchette de celles rapportées dans la littérature (Gatidou *et al.*, 2007; Pothitou *et al.*, 2008; Vega-Morales *et al.*, 2010).

3.2.EAUX USEES DE TEMPS DE PLUIE

3.2.1. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-CENTRE

Les concentrations sur l'échantillon total, ainsi qu'en phases dissoute et particulaire sont représentées Figure 110 pour toutes les campagnes de temps sec et de temps de pluie de Seine-Centre. Les concentrations totales augmentent d'un facteur 2 à 5 par temps de pluie, sauf pour l'OP. A y regarder de plus près, seule la concentration particulaire augmente nettement. La concentration

en phase dissoute par temps de pluie ne se démarque pas vraiment du temps sec, sauf pour l'OP pour lequel la concentration diminue. Comme la phase particulaire est prépondérante (sauf pour l'OP), la concentration totale augmente. Une analogie peut être faite avec ce qui a été observé pour les paramètres globaux sur Seine-Centre, à savoir, une augmentation des paramètres particulaires par temps de pluie, accompagnée d'une stagnation ou légère diminution de la pollution dissoute. A la différence du BDE-209, il n'y a pas de corrélation entre l'augmentation de la concentration et la proportion d'eaux pluviales dans l'échantillon.

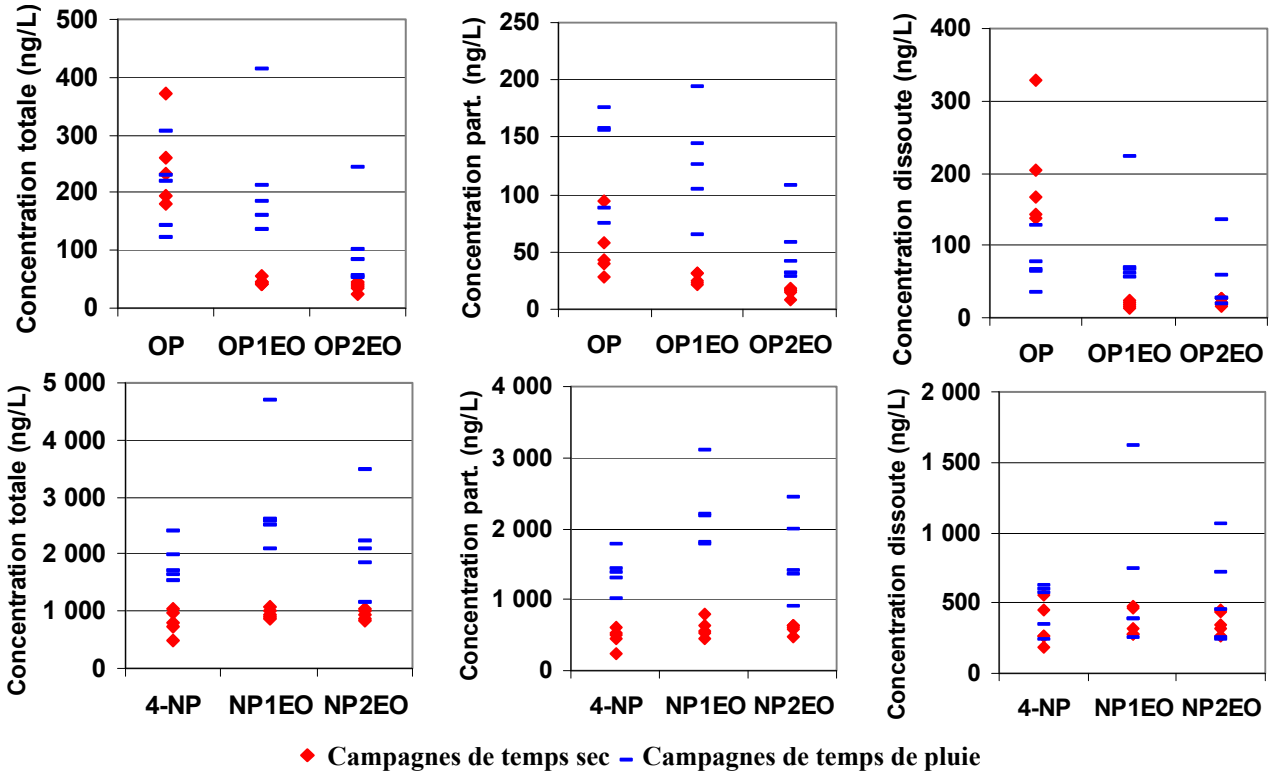


Figure 110 : Concentrations (totales, dissoutes et particulaires) en AP dans les eaux usées de Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie

En termes de teneurs dans les MES, la tendance est plus nette : elles augmentent de 1,7 à 3,3 fois par temps de pluie (Figure 111). En normalisant ces teneurs au carbone organique particulaire, les tendances restent identiques du fait que les valeurs de COP varient peu selon les campagnes (entre 30,8 et 45,8 gC/gMES sur Seine-Centre). L'augmentation des teneurs en AP dans les MES par temps de pluie n'est donc pas liée à une augmentation du COP. Ceci suggère des apports extérieurs, liés au lessivage des surfaces urbaines et/ou à la remise en suspension des dépôts dans le réseau.

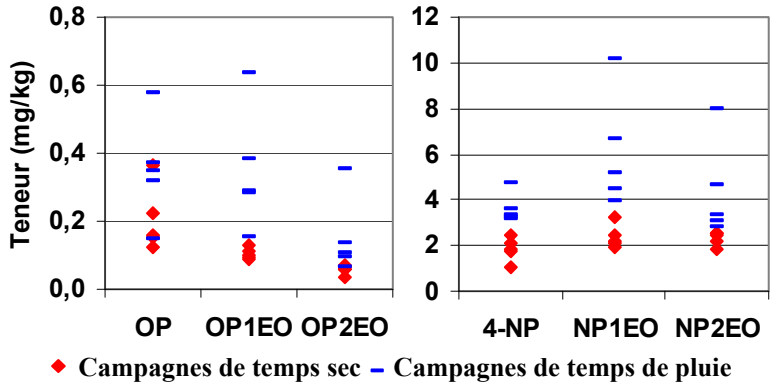


Figure 111 : Teneurs en AP dans les MES d'eaux usées de Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie

3.2.2. COMPARAISON DES CAMPAGNES DE TEMPS SEC ET DE TEMPS DE PLUIE SUR SEINE-AMONT

L'influence du temps de pluie sur Seine-Amont diffère de celle observée sur Seine-Centre. En particulier, les concentrations totales par temps de pluie sont équivalentes à celles de temps sec, voire légèrement inférieures pour certains composés (Figure 112). Cette diminution est très nette sur la phase dissoute (facteur 1,5 à 3,6 pour tous les composés). Elle est visible dans une moindre mesure sur la phase particulaire, avec des concentrations qui sont équivalentes par temps de pluie pour l'OP, le 4-NP et le NP1EO et qui diminuent d'un facteur 1,3-2,5 pour les autres composés. Une diminution du 4-NP d'un facteur 1,5 par temps de pluie a également été observée par Lian *et al.* (2009). Elle s'accompagne d'une faible diminution de la DCO. Les auteurs évoquent une dilution des eaux brutes par les eaux pluviales pour expliquer ce phénomène.

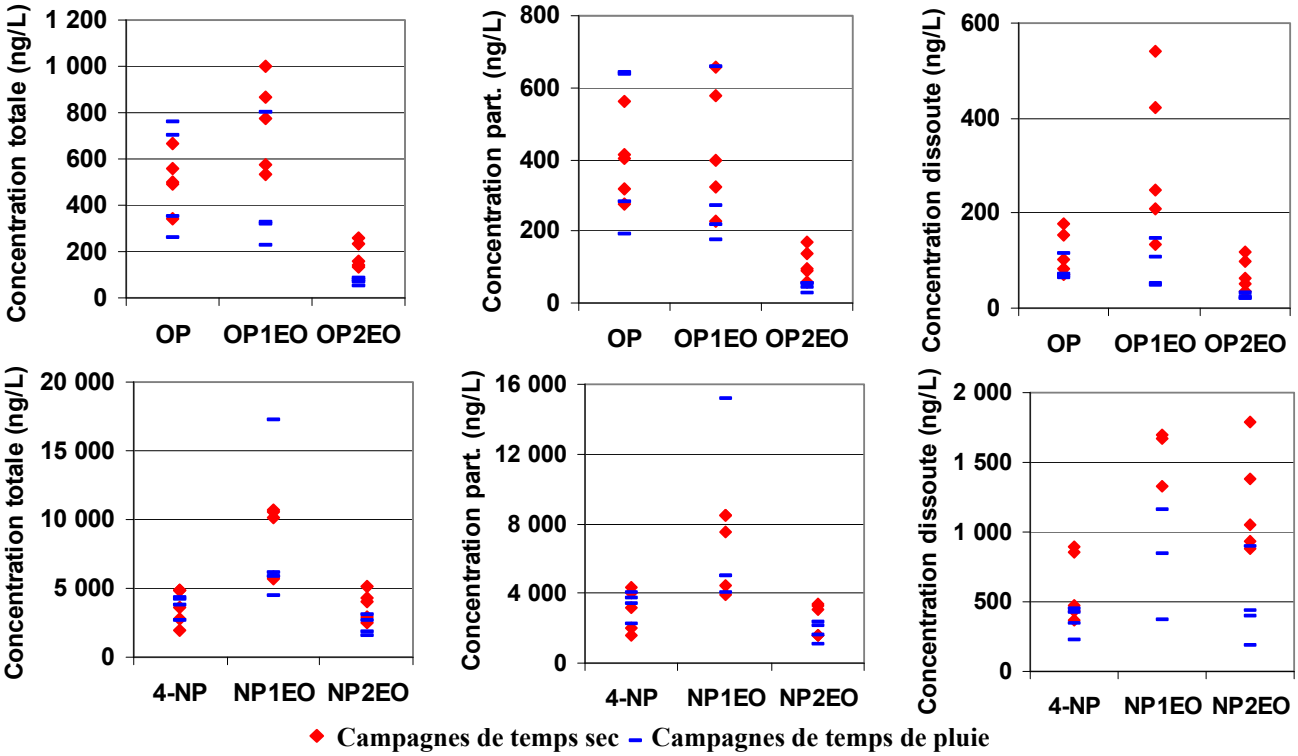


Figure 112 : Concentrations (totales, particulaires et dissoutes) en composés nonylphénoliques dans les eaux usées de Seine-Amont par temps sec et par temps de pluie

La tendance à la diminution par temps de pluie est également marquée pour tous les composés au niveau des teneurs dans les MES (Figure 113). Ainsi, la teneur moyenne par temps de pluie est 1,2 à 3,6 fois plus faible que la valeur moyenne par temps sec. L'écart est significatif pour l'OP2EO et le NP2EO (test $KW_{\alpha 5\%}$). Le COP, compris entre 41,0 et 52,8 gC/gMES sur Seine-Amont, ne varie pas significativement entre les campagnes de temps sec et le temps de pluie. L'évolution des teneurs ne peut donc pas lui être imputable. Ceci suggère la présence de particules de natures différentes, qui ne modifient pas la teneur en COP dans les MES mais qui sont moins chargées en AP.

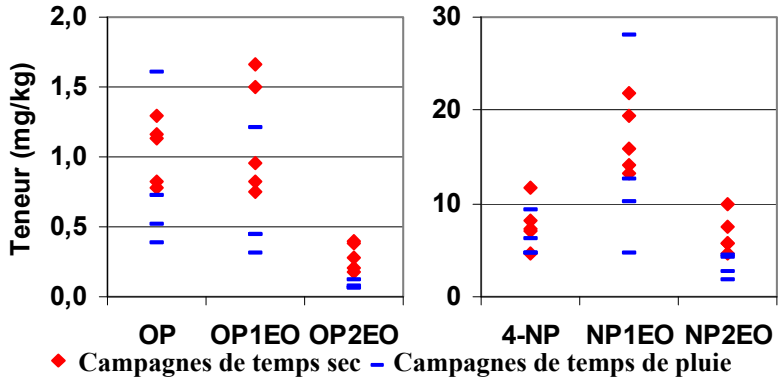


Figure 113 : Teneurs en AP dans les MES d'eaux usées de Seine-Amont par temps sec et par temps de pluie

3.2.3. SIMILITUDES ET DIFFERENCES ENTRE SEINE-CENTRE ET SEINE-AMONT

A l'image des PBDE, les tendances entre le temps sec et le temps de pluie sont contraires pour les AP entre les deux STEP (Figure 114). En effet, les concentrations augmentent clairement par temps de pluie sur Seine-Centre (d'un facteur compris entre 1,2 et 9,2 sauf pour l'OP) tandis que celles de Seine-Amont sont équivalentes, voire plus faibles. Les effluents collectés sur Seine-Amont sont bien des effluents de temps de pluie (la conductivité en témoigne). Par conséquent, les différences observées résultent des différences de bassin versant et de réseau.

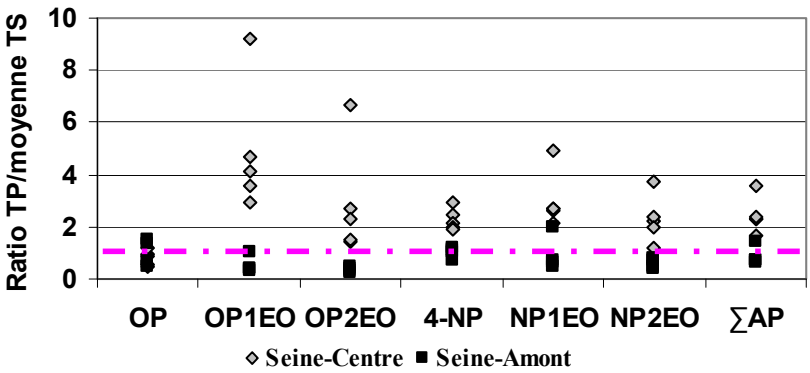


Figure 114 : Rapport entre les concentrations totales de temps de pluie et les concentrations moyennes de temps sec des AP sur Seine-Centre et Seine-Amont

Ceci renforce les hypothèses émises précédemment, à savoir, que les effluents de temps de pluie impactent fortement les eaux brutes de Seine-Centre du fait d'un réseau unitaire surdimensionné (ce qui favorise le dépôt de sédiments). A l'inverse, les eaux brutes de Seine-Amont sont majoritairement collectées en réseau séparatif. Cette STEP est donc moins impactée par le temps de pluie. De plus, la dilution par les eaux pluviales semble dominer sur les apports extérieurs, d'où les concentrations plus faibles dans les effluents de temps de pluie.

En termes de concentrations totales, l'écart entre Seine-Centre et Seine-Amont s'amenuise par temps de pluie puisque dans le premier site les concentrations augmentent alors que celles du second site diminuent (Figure 115). Cependant, la différence entre les deux sites reste significative pour l'OP, le 4-NP et le NP1EO (test $KW_{\alpha 5\%}$).

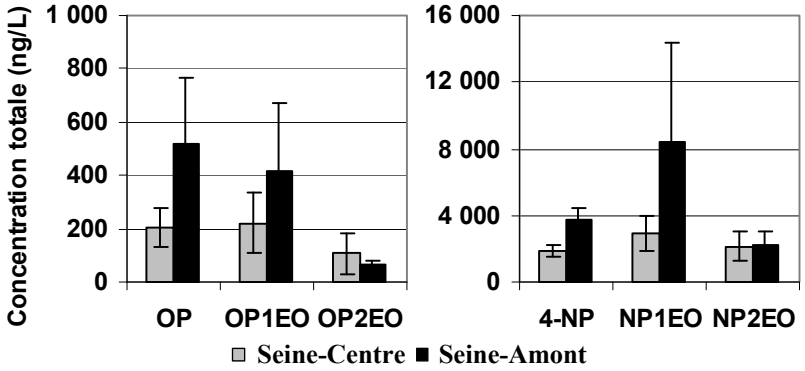


Figure 115 : Concentrations en AP dans les eaux usées de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont

La répartition dissous/particulaire des AP évolue légèrement par temps de pluie : la fraction particulaire est renforcée (Figure 116), à l'image de la pollution particulaire des paramètres globaux. Elle représente entre 54 et 83 % pour les composés octylphénoliques et entre 75 et 90 % pour les composés nonylphénoliques.

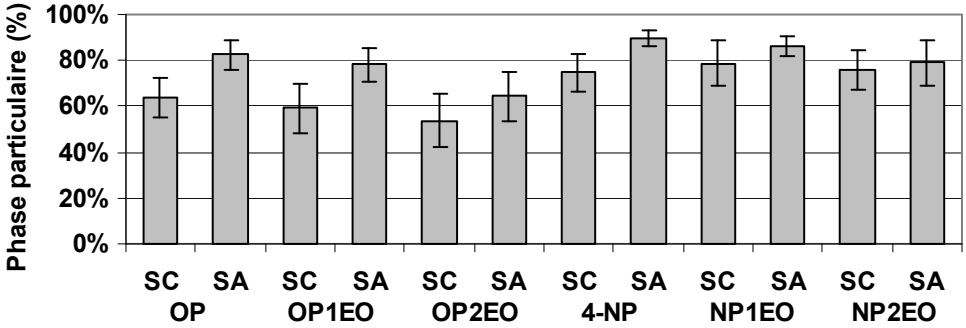


Figure 116 : Répartition dissous/particulaire des AP dans les effluents de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont (moyenne ± écart-type)

Comme pour la concentration totale, les écarts entre Seine-Centre et Seine-Amont se resserrent pour les concentrations dissoutes et les teneurs dans les MES par temps de pluie (Figure 117).

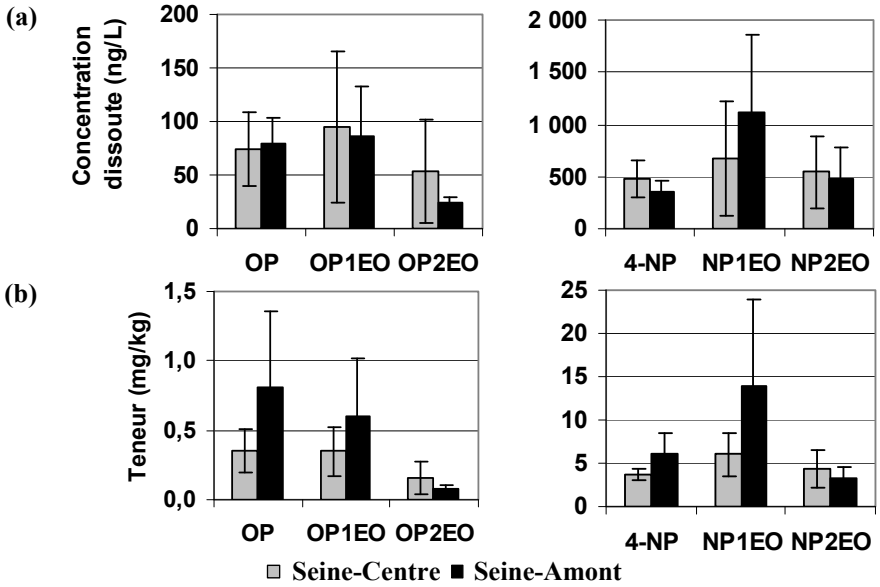


Figure 117 : Concentrations dissoutes en AP (a) et teneurs dans les MES (b) des eaux usées de temps de pluie sur Seine-Centre et Seine-Amont

Les teneurs dans les MES observées pour le 4-NP sont comprises entre celles rapportées par Bressy *et al.* (2011) dans les eaux de ruissellement de chaussée (médiane de 3,7 mg/kg) et par Zgheib (2009) dans les eaux pluviales (8,1 mg/kg en moyenne). Pour l'OP, Zgheib (2009) obtient des teneurs plus faibles (entre < 0,038 et 0,38 mg/kg avec une valeur moyenne de 0,12 mg/kg), de même que Bressy *et al.* (2011) qui rapportent une valeur médiane de 0,27 mg/kg. Pour les NPEO, Björklund *et al*. (2009) ont mesuré des teneurs dans des dépôts de réseau séparatif pluvial du même ordre de grandeur que nos valeurs (entre 2,0 et 6,7 mg/kg pour le NP1EO et entre 5,1 et 20 mg/kg pour le NP2EO).

CONCLUSIONS SUR QUALITE DES EAUX BRUTES

Dans les eaux usées de temps sec, les concentrations des paramètres globaux, des PBDE et des AP varient nettement entre les deux sites, les valeurs sur Seine-Centre étant bien plus faibles que celles obtenues sur Seine-Amont (Tableau 72). Pour les paramètres globaux, cet écart s'explique principalement par la dilution des eaux usées du réseau parisien par des eaux parasites. En effet, rapportées à l'ammonium, traceur des eaux usées, les concentrations en paramètres globaux entre les deux sites sont comparables. Pour les PBDE et les AP, la dilution n'explique pas à elle seule les différences de concentrations observées. Des apports extérieurs, d'origine industrielle, pourraient être à l'origine des niveaux plus élevés mesurés à Seine-Amont. Les résultats de l'étude 3RSDE (RSDE, 2007) semblent confirmer cette hypothèse, du fait du nombre élevé d'établissements industriels raccordés à l'usine Seine-Amont d'une part et de la présence des PBDE et des AP détectés dans les effluents de nombreux établissements d'autre part. La différence entre Seine-Centre et Seine-Amont observée pour les concentrations en PBDE et en AP se retrouve également au niveau des flux par équivalent-habitant.

Tableau 72 : Concentrations en paramètres globaux, PBDE et AP dans les eaux usées de temps sec sur Seine-Centre et Seine-Amont

Paramètre	Unité	Seine-Centre	Seine-Amont
MES	mgC/L	252 ± 19	389 ± 96
COP	mgC/L	105 ± 12	154 ± 29
DCO	mgO_2/L	422 ± 70	499 ± 196
DBO_5	mgO_2/L	174 ± 27	208 ± 75
COD	mgC/L	46 ± 4	26 ± 12
NH_4^+	mgN/L	33 ± 3	23 ± 12
PO_4^{3-}	mgP/L	2,1 ± 0,1	1,9 ± 0,8
$\sum_4$PBDE	ng/L	91 ± 41	283 ± 104
$\sum_6$AP	ng/L	3 043 ± 323	17 461 ± 5 053

Quel que soit le site, le BDE-209 est le congénère majoritaire parmi les PBDE analysés. Il est présent dans la phase particulaire à plus de 97 %. Pour les AP, les composés nonylphénoliques sont prédominants et représentent près de 90 % des AP analysés. De plus, dans les eaux usées de temps sec, ils sont majoritairement présents dans la phase particulaire.

Par temps de pluie, l'évolution des concentrations en paramètres globaux et en micropolluants diffère selon les sites, reflétant des disparités au niveau des réseaux et des bassins versants. En effet, les effluents de Seine-Centre semblent être très sensibles aux conditions de temps de pluie, du fait de la présence d'un réseau unitaire d'une part et de la forte sédimentation dans ce réseau par temps sec d'autre part. Les effluents sur Seine-Amont, station équipée d'un réseau partiellement séparatif, semblent être moins impactés par le temps de pluie.

En ce qui concerne la pollution particulaire, elle augmente nettement sur Seine-Centre, aussi bien pour les paramètres globaux (MES, COP) que les micropolluants (PBDE et AP). Ceci s'explique par des apports liés à la remise en suspension des dépôts dans le réseau, ainsi que par des apports extérieurs de particules, liés au ruissellement et au lessivage de dépôts atmosphériques et de surfaces urbaines. Cette augmentation ne semble pas dépendre des caractéristiques de l'événement

pluvieux. Sur Seine-Amont, l'augmentation des MES et du COP est moins marquée. La principale différence entre les deux sites est visible au niveau des PBDE et des AP, dont la concentration diminue nettement par temps de pluie sur Seine-Amont, du fait, entre autres, de la dilution par les eaux pluviales.

La pollution dissoute (COD, NH_4^+, PO_4^{3-}) diminue sur les deux sites. Sur Seine-Centre, elle décroît d'autant plus que la proportion d'eaux pluviales augmente. Sur Seine-Amont, la diminution de la pollution dissoute ne semble pas varier avec la proportion d'eaux pluviales.

Enfin, en termes de matières oxydables, les concentrations augmentent par temps de pluie sur Seine-Centre tandis qu'elles diminuent sur Seine-Amont. De nouveau, la remise en suspension des dépôts dans le réseau parisien peut expliquer l'apport de matières carbonées dans les eaux brutes de Seine-Centre.

En termes de distribution des micropolluants étudiés, aucune variation n'est observée entre le temps sec et le temps de pluie et ce, quel que soit le site. En revanche, la proportion de la phase particulaire tend à augmenter pour les AP.

CHAPITRE 9 : EFFICACITE DU TRAITEMENT PRIMAIRE

1. TRAITEMENT DES PARAMETRES GLOBAUX PAR DECANTATION

1.1. TRAITEMENT DES PARAMETRES GLOBAUX PAR DECANTATION PHYSICO-CHIMIQUE SUR SEINE-CENTRE

Les abattements des paramètres globaux obtenus lors des campagnes de temps sec et de temps de pluie sur Seine-Centre sont illustrés Figure 118. Globalement, il apparaît que l'ouvrage de décantation physico-chimique lamellaire est bien adapté au traitement de la pollution particulaire et permet d'obtenir un effluent bien clarifié.

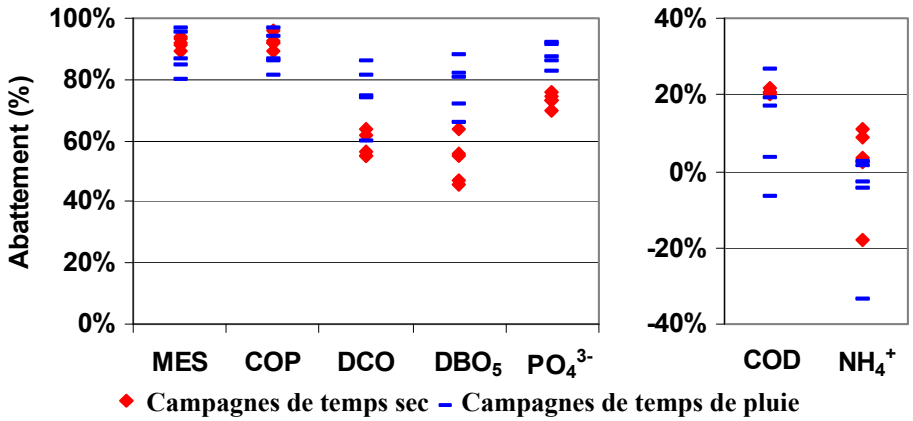


Figure 118 : Abattements des paramètres globaux en traitement primaire sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Par temps sec, l'élimination des MES et du COP est très élevée, avec des abattements compris entre 89 et 96 %. Les orthophosphates sont également éliminés à plus de 70 %, ce qui s'explique par l'ajout de $FeCl_3$. L'abattement des matières oxydables (DCO et DBO_5) est plus faible mais il est néanmoins compris entre 45 et 65 %. Ces valeurs sont relativement élevées pour un traitement primaire. En effet, en décantation classique ou en décantation lamellaire, l'abattement de la DBO_5 est généralement compris entre 20 et 35 % ; par décantation physico-chimique, il peut atteindre 50 à 80 % (Gaïd, 2008). La pollution dissoute (COD et NH_4^+), quant à elle, n'est éliminée qu'à hauteur de 20 % maximum. Cette diminution peut correspondre à l'élimination de la fraction colloïdale, du fait de l'ajout de coagulant-floculant.

Par temps de pluie, l'efficacité du décanteur lamellaire physico-chimique n'est pas altérée malgré des charges entrantes polluantes appliquées en entrée des décanteurs nettement plus importantes (Tableau 73), des vitesses ascensionnelles (vitesses au miroir) qui augmentent dans l'ensemble (de 23 ± 1 m/h par temps sec jusqu'à 31,5 m/h par temps de pluie, Figure 119) et des doses de réactifs légèrement plus faibles (Figure 119).

Tableau 73 : Charges polluantes par temps sec et par temps de pluie appliquées en entrée de Seine-Centre, en kg/m²/j

	MES *	COP *	DCO *	DBO_5 *	COD *	NH_4^+ *	PO_4^{3-} *
Temps sec (TS)	116-148	47-67	173-268	70-108	22-27	15-19	1,0-1,3
	137 ± 13	57 ± 8	229 ± 36	95 ± 14	25 ± 2	18 ± 2	0,2 ± 0,1
Temps de pluie (TP)	200-328	66-140	96-515	56-212	7-30	4-27	0,3-1,9
	253 ± 63	103 ± 31	348 ± 169	143 ± 67	18 ± 10	16 ± 9	1,3 ± 0,7
Ratio moyen TP/TS	1,8	1,8	1,5	1,5	0,7	0,9	1,1

* Valeurs Min-Max et moyenne ± écart-type

Les fluctuations de charges polluantes et de doses de réactifs semblent avoir un impact mineur. Ces bonnes performances peuvent essentiellement s'expliquer par des vitesses ascensionnelles par temps de pluie qui restent dans la gamme de valeurs préconisée par le constructeur pour un fonctionnement optimal. La vitesse ascensionnelle au miroir maximale préconisée pour un Densadeg® utilisé en traitement primaire est de l'ordre de 30 m/h (Canler *et al.*, 2007), soit la limite haute des valeurs obtenues lors de nos campagnes (Figure 119).

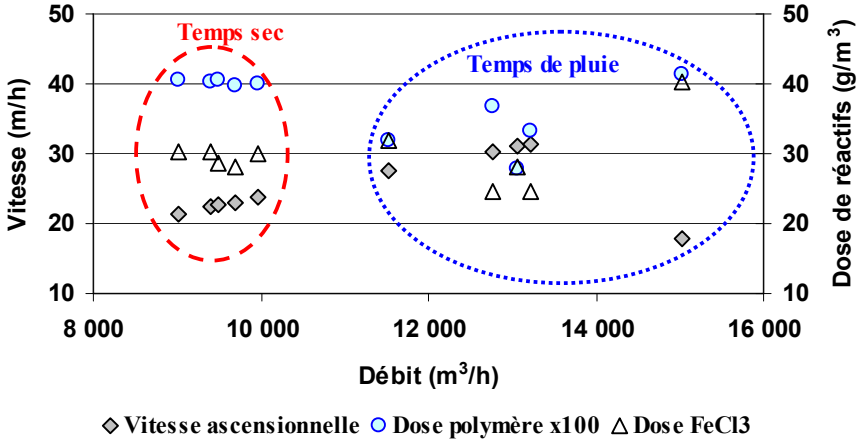


Figure 119 : Vitesses ascensionnelles et doses de réactifs dans les décanteurs lamellaires physico-chimiques de Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Les performances vis-à-vis de la pollution particulaire (MES et COP) restent supérieures à 80 %, malgré des concentrations dans les eaux brutes plus élevées. L'abattement moyen des matières oxydables et des orthophosphates est même légèrement amélioré par temps de pluie (augmentation significative au regard du test $KW_{\alpha 5\%}$). Ceci peut être dû au fait que la pollution par temps de pluie est fortement particulaire (Arambourou, 2008). Kafi *et al.* (2008) ont montré que la proportion de la phase particulaire dans les eaux usées était de l'ordre de 80 % pour la DCO, la DBO_5 et le COT ; elle est systématiquement supérieure dans les effluents de temps de pluie pour ces trois paramètres. Ceci peut être lié d'une part à la remise en suspension des dépôts dans le réseau et d'autre part à l'adsorption des polluants dissous sur les particules lors de leur transfert dans le réseau (Kafi *et al.*, 2008).

En ce qui concerne l'abattement de la pollution dissoute (COD et NH_4^+) par temps de pluie, il reste faible, voire négatif. Pour l'ammonium, l'abattement est inférieur à 11 %, quelles que soient les conditions (temps sec ou temps de pluie). L'abattement du COD est très constant par temps sec (21 ± 1 %) ; il est plus fluctuant par temps de pluie. Ceci peut refléter à la fois les variations de charges polluantes en entrée et des dosages de coagulant-floculant plus faibles.

En termes de concentrations, les pollutions particulaires et organiques sont significativement réduites dans les eaux décantées, comme l'illustre la Figure 120.

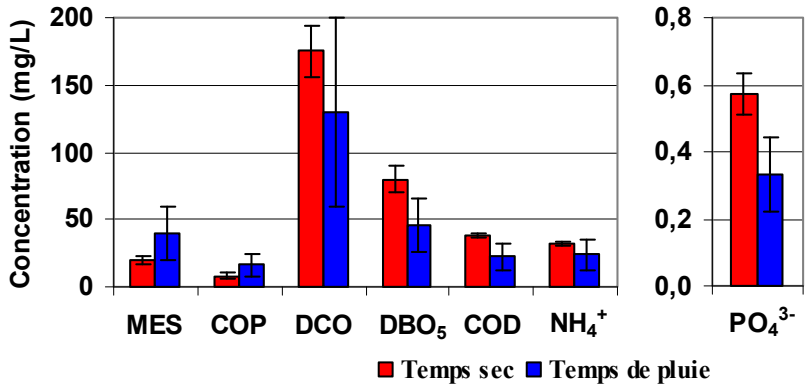


Figure 120 : Concentrations en paramètres globaux (moyenne ± écart-type) dans les eaux décantées sur Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie

La pollution particulaire reste légèrement supérieure dans les eaux décantées par temps de pluie. Au contraire, les matières oxydables et la pollution dissoute ont tendance à diminuer par temps de pluie. Les différences sont significatives pour le COD, la DBO_5 et les orthophosphates (test $KW_{\alpha 5\%}$), pour lesquels les abattements sont significativement plus élevés par temps de pluie.

1.2. TRAITEMENT DES PARAMETRES GLOBAUX PAR DECANTATION CLASSIQUE SUR SEINE-AMONT

Les abattements des différents paramètres globaux par décantation classique sont représentés sur la Figure 121, pour les campagnes de temps sec et de temps de pluie. Par temps sec, l'abattement de la pollution particulaire par décantation classique est plus modéré que par décantation physico-chimique. L'abattement moyen des MES et du COP est proche de 60 %, comparé à 93 % en décantation lamellaire physico-chimique. L'élimination des matières oxydables est plus faible que sur Seine-Centre mais reste néanmoins comprise entre 33 et 59 %. En revanche, la décantation a peu d'impact sur la pollution dissoute. Sans ajout de chlorure ferrique, l'élimination des orthophosphates est inférieure à 30 % et est imputable uniquement à l'élimination des orthophosphates particulaires. Les abattements des paramètres globaux obtenus par temps sec sont similaires à ceux calculés à partir d'un jeu de données sur toute l'année 2010 (Rechdaoui, 2011).

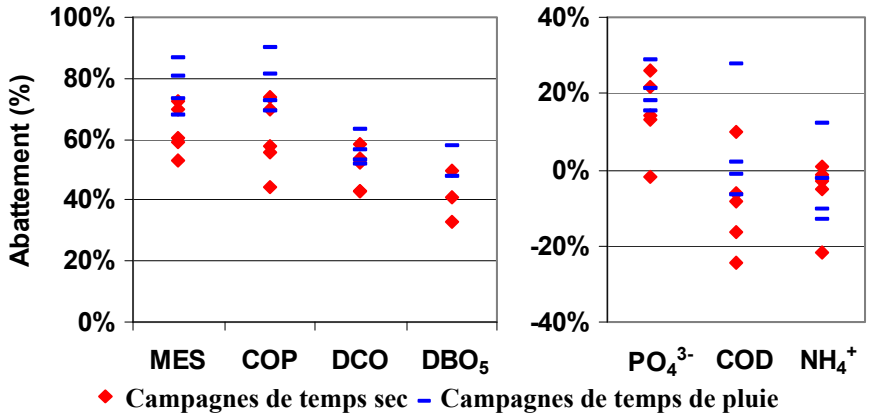


Figure 121 : Abattements des paramètres globaux en traitement primaire sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

L'efficacité de la décantation classique n'est pas significativement différente entre les campagnes de temps sec et celles de temps de pluie (test $KW_{\alpha 5\%}$). L'abattement moyen est cependant

légèrement plus élevé pour la pollution particulaire. Ceci peut en partie s'expliquer par le fait que les concentrations en COP et MES dans les eaux brutes sont plus élevées par temps de pluie.

Il est intéressant de noter que dans un certain nombre de campagnes, une production de la pollution dissoute au cours de la décantation classique a été constatée (valeurs d'abattement négatives). Ceci a également été observé lors de l'analyse du jeu de données sur l'année 2010. Ainsi, Rechdaoui (2011) note pour certaines périodes une légère production de l'azote ammoniacal (abattement compris entre -15 et 10 %) et des orthophosphates (abattement compris entre -40 et 10 %). Une étude menée par l'exploitant (Degrémont) a montré que du COD et des orthophosphates pouvaient être produits dans le décanteur par hydrolyse. En effet, un voile de boues de 20 à 30 cm est présent au niveau du décanteur à cause de l'apport des jus épaississeurs des boues primaires. Ceci crée des conditions anaérobies et favorise l'hydrolyse, première étape de la méthanogénèse (Barret, 2009). Le milieu s'acidifie et des phosphates sont relargués. L'hydrolyse peut concerner le COD, la DCO, l'azote ammoniacal et les orthophosphates. Le processus d'hydrolyse est moins marqué par temps de pluie, lorsque les températures sont plus froides, la pollution davantage minérale et le temps de séjour hydraulique dans le décanteur plus court.

La Figure 122 détaille les concentrations des paramètres globaux dans les eaux décantées pour les campagnes de temps sec et de temps de pluie (moyenne ± écart-type). Les forts abattements de la pollution particulaire par temps de pluie conduisent à des concentrations en MES et COP dans les eaux décantées similaires entre le temps sec et le temps de pluie. A l'image des eaux brutes, les matières oxydables et la pollution dissoute sont significativement plus faibles (test $KW_{\alpha 5\%}$, sauf pour la DBO_5 du fait d'un nombre insuffisant de valeurs).

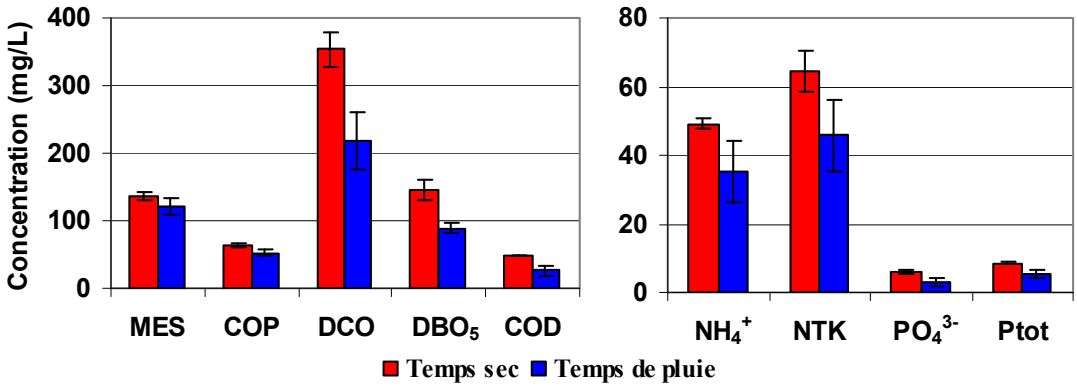


Figure 122 : Concentrations en paramètres globaux dans les eaux décantées sur Seine-Amont par temps sec et par temps de pluie

1.3. PARAMETRES GLOBAUX : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS PRIMAIRES

Il ressort de ces résultats que la décantation physico-chimique lamellaire permet d'abattre efficacement les pollutions particulaires, les orthophosphates et la pollution organique dans une moindre mesure. Par temps sec, des abattements de l'ordre de 90 % sont obtenus pour les matières particulaires (Figure 123a), ce qui permet de protéger les biofiltres utilisés en traitement secondaire. L'ajout de chlorure ferrique est également très efficace pour éliminer les orthophosphates (abattement supérieur à 70 %), lesquels ne sont pas nécessaires pour la biomasse présente en biofiltration. Enfin, l'ajout de coagulant-floculant améliore légèrement l'abattement des matières oxydables, comme mentionné par Gaïd (2008). Il est important de noter que les performances de la décantation physico-chimique par temps sec sont très stables : le CV% est

compris entre 2 et 14 % pour les abattements des matières particulaires, oxydables et les orthophosphates.

Les abattements par décantation classique sont plus faibles pour l'ensemble des paramètres étudiés. Pour les MES et le COP, des abattements de l'ordre de 60 % sont obtenus par temps sec (Figure 123b). L'élimination de la pollution organique, comprise entre 33 et 59 %, reste modérée. Ceci permet de maintenir dans les effluents primaires une quantité de carbone suffisante pour subvenir aux besoins de la biomasse dénitrifiante des bassins biologiques. Enfin, à la différence de la décantation physico-chimique lamellaire, les orthophosphates sont faiblement abattus (moins de 30 %). Ils seront consommés au cours de la déphosphatation biologique, dans le traitement secondaire. Les performances de la décantation classique sont plus variables, les CV% des abattements des matières particulaires, oxydables et des orthophosphates varient entre 13 et 21 %.

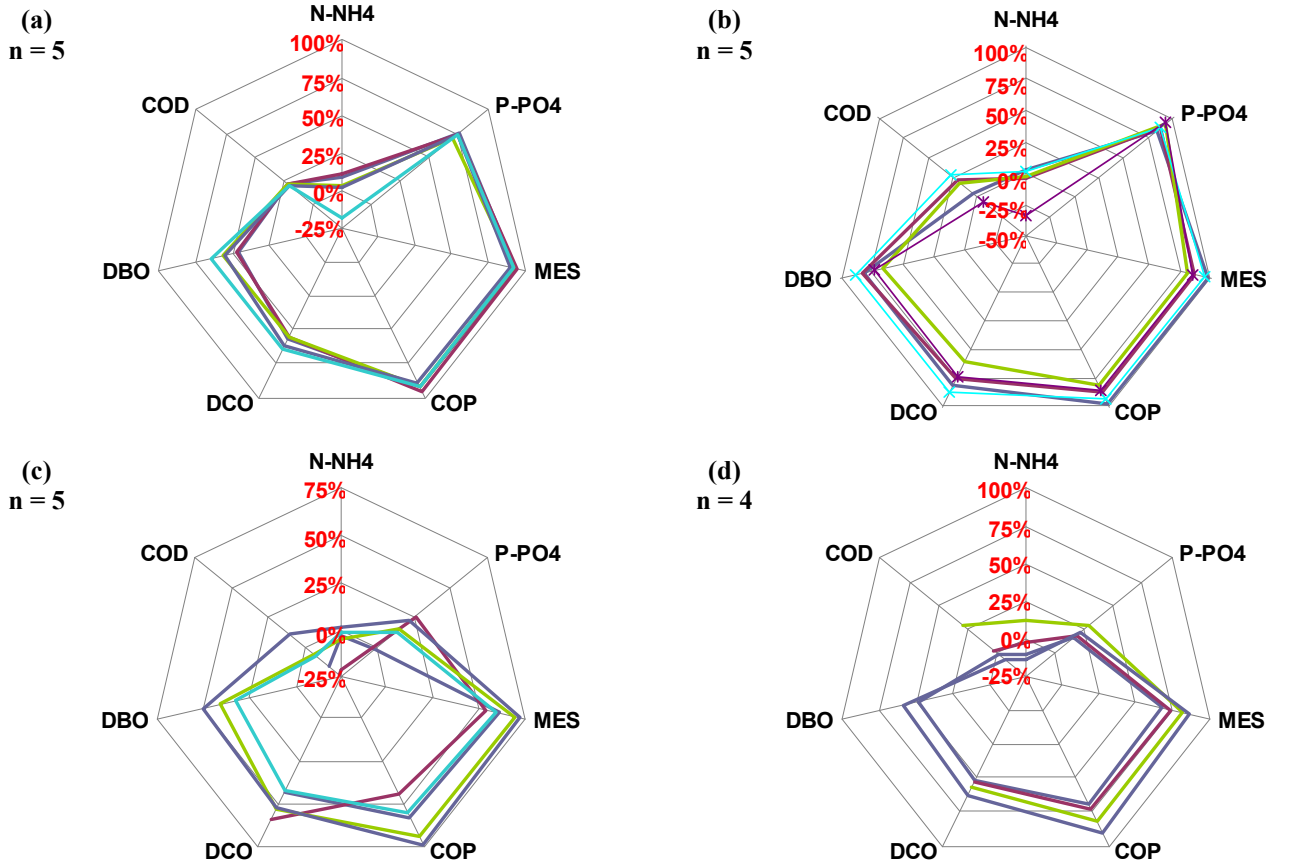


Figure 123 : Abattements des paramètres globaux en traitement primaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d)

Par temps de pluie, les performances vis-à-vis de la pollution particulaire et des matières oxydables restent globalement élevées, voire supérieures à celles de temps sec, et ce, pour les deux sites (Figure 123). Les performances de Seine-Centre sont toutefois supérieures à celles de Seine-Amont et présentent moins de variations : les CV% des abattements sont compris entre 4 et 13 % sur Seine-Centre et entre 9 et 28 % sur Seine-Amont pour les MES, le COP, la DCO, la DBO_5 et les PO_4^{3-}. Il semblerait donc que Seine-Centre soit moins sensible aux variations hydrauliques et aux charges entrantes de polluants, grâce notamment à la flexibilité de ses ouvrages.

En revanche, que la décantation soit classique ou physico-chimique, elle n'est pas adaptée à la pollution dissoute (COD et NH_4^+). Pour cette pollution, le traitement biologique est nécessaire.

2. TRAITEMENT DES PBDE PAR DECANTATION

2.1. TRAITEMENT DES PBDE PAR DECANTATION PHYSICO-CHIMIQUE

2.1.1. FRACTION TOTALE DES PBDE

La décantation lamellaire physico-chimique permet d'obtenir de très bons abattements des PBDE (supérieurs à 76 % sur la fraction totale), que ce soit par temps sec ou par temps de pluie (Figure 124). L'abattement moyen est légèrement supérieur par temps de pluie que par temps sec mais les écarts ne sont pas significatifs (test $KW_{\alpha 5\%}$).

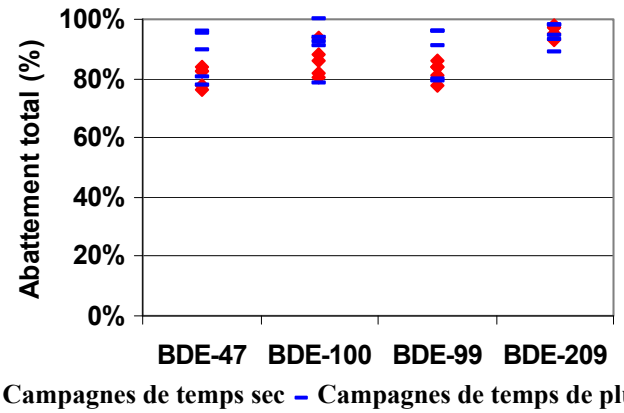


Figure 124 : Abattements des PBDE (fraction totale) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

La décantation lamellaire physico-chimique favorise donc l'élimination de la pollution particulaire des eaux brutes, qu'il s'agisse des paramètres globaux (MES et COP) ou des PBDE. La recherche de corrélation entre l'abattement des paramètres globaux et celui des PBDE a mis en évidence une relation entre l'abattement total du BDE-99 et l'abattement des MES, par temps sec et par temps de pluie (Figure 125a). Des corrélations similaires ont été mises en évidence entre le COP et les BDE-100 et BDE-99 par temps sec et entre le BDE-47 et les MES par temps de pluie. Ces corrélations sont significatives au regard de la matrice de corrélation de Pearson ($\alpha = 0,05$). En revanche, il n'y a pas de relation entre l'abattement du BDE-209 et celui des MES (Figure 125b). L'abattement du BDE-209 apparaît systématiquement supérieur à celui des MES. Cette observation sous-entend qu'en proportion, une plus grande fraction de BDE-209 est associée aux particules sédimentables. Ceci rejoint observation de Peng *et al.* (2009) qui évoquent la plus forte adsorption du BDE-209 sur les MES, comparativement aux autres congénères. Des tests sur la distribution des PBDE selon la classe des vitesses de chute des particules sur lesquelles ils sont associés (test VICPOL) permettraient de confirmer cette hypothèse.

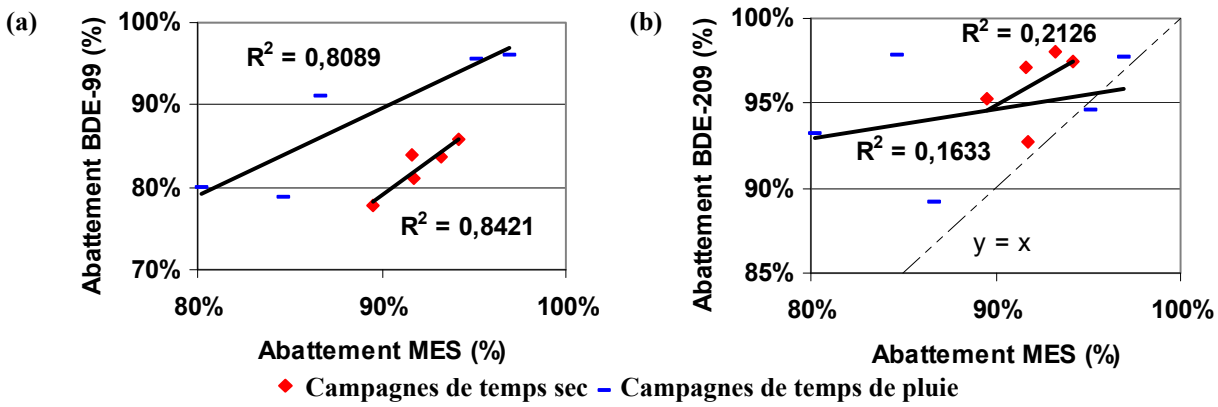


Figure 125 : Relation entre l'abattement des MES et l'abattement du BDE-99 (a) et du BDE-209 (b) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre

Suite à la décantation physico-chimique, la contamination des PBDE dans les eaux décantées est réduite de façon significative, passant de quelques ng/L dans les eaux brutes à moins de 1 ng/L dans les eaux décantées pour les PBDE légers et passant de plusieurs centaines de ng/L à moins de 20 ng/L pour le BDE-209 (Figure 126). Ces concentrations sont très inférieures à celles rapportées dans la littérature (Chapitre 2, Tableau 32).

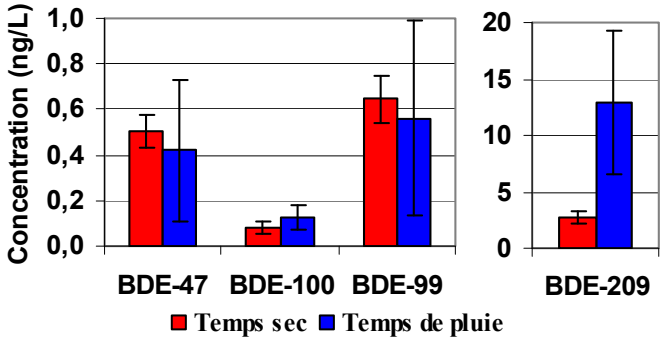


Figure 126 : Concentrations en PBDE (fraction totale) dans les eaux décantées sur Seine-Centre par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)

Etant donné la forte variabilité des concentrations par temps de pluie, les différences entre les campagnes de temps sec et de temps de pluie ne sont pas significatives pour les PBDE légers (test $KW_{\alpha 5\%}$). En revanche, pour le BDE-209, l'écart est significatif (ratio de 4,8 sur les valeurs moyennes).

Le composé majoritaire dans les eaux décantées reste le BDE-209. Cependant, sa contribution par rapport aux trois autres congénères diminue par temps sec : il représente 91 ± 3 % dans les eaux brutes de temps sec ; il ne compte plus que pour 68 ± 4 % dans les eaux décantées. La contribution des BDE-47 et BDE-99 augmente en conséquence, passant respectivement de 3 à 13 % et de 5 à 17 %. Ceci peut s'expliquer par un abattement très élevé du BDE-209 lors de la décantation physico-chimique lamellaire (96 ± 2 % par temps sec et 94 ± 4 % par temps de pluie), supérieur à celui des PBDE légers. Ceci rejoint également l'hypothèse d'une discrimination des particules de nature différente entre les PBDE légers et le BDE-209. Peng *et al.* (2009) ont également constaté une diminution de 89 à 81 % de la contribution du BDE-209 au profit des BDE-47 et BDE-99. Ils évoquent la plus forte adsorption du BDE-209 sur les MES, comparativement aux autres congénères.

En revanche, par temps de pluie, le BDE-209 reste largement prédominant (supérieur à 90 %). Ceci est en partie dû au fait que les concentrations en BDE-209 dans les eaux brutes étaient très élevées.

Aussi, malgré un abattement important, elles restent de l'ordre de la dizaine de ng/L dans les eaux décantées.

2.1.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES PBDE

L'étude plus précise de l'élimination des PBDE montre des différences importantes entre les phases dissoute et particulaire. La phase particulaire, prédominante, est éliminée à plus de 77 %, tandis que la phase dissoute présente des abattements fluctuants, entre 20 et 60 % par temps sec et entre 29 et 81 % par temps de pluie (Figure 127). Il est à noter que seuls les BDE-47 et BDE-99 ont été quantifiés régulièrement dans la phase dissoute des eaux brutes et des eaux décantées. Dans les eaux décantées, les concentrations en phase dissoute ne dépassent pas 0,4 ng/L.

Bien que fluctuant, l'abattement des PBDE en phase dissoute est étonnamment élevé. L'ajout de coagulant favorisant l'élimination des colloïdes, le fort abattement des PBDE en phase dissoute observé dans le traitement primaire sur Seine-Centre suggère une forte association des PBDE avec la phase colloïdale. Ceci conforte les observations de Song *et al.* (2006) qui ont noté un abattement des BDE-47 et BDE-99 en phase dissoute de l'ordre de 65 % dans le décanteur primaire. Une autre étude, menée sur des eaux de rivières, a montré que les PBDE en phase dissoute étaient très majoritairement associés aux colloïdes. La phase colloïdale représente ainsi 71 % de la phase dissoute pour le BDE-47, de l'ordre de 90 % pour les BDE-99 et BDE-100 et 98 % pour le BDE-209 (Guan *et al.*, 2009).

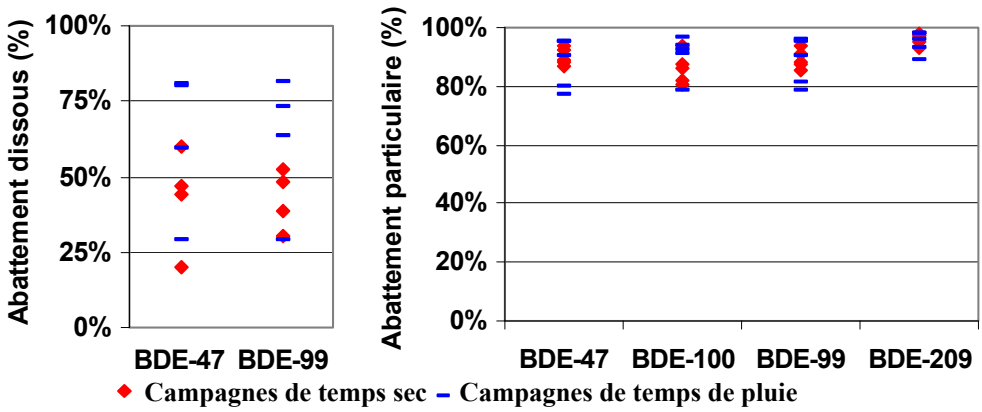


Figure 127 : Abattements des PBDE (fractions dissoute et particulaire) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Globalement, l'abattement des BDE-47 et BDE-99 en phase dissoute par temps de pluie est équivalent ou supérieur à celui de temps sec. Il est possible que ces meilleurs performances par temps de pluie sur le dissous soient dues à la présence de davantage de colloïdes et/ou à un dosage des réactifs qui conduirait à une plus forte élimination des colloïdes. Pour confirmer ces hypothèses, il serait nécessaire de caractériser la nature des particules par des analyses biochimiques (protéines, substances humiques, etc.), physiques (densité minérale, granulométrie, etc.) et spectrales (fluorescence) complémentaires. Il serait intéressant de caractériser l'échantillon total mais également ses différents compartiments (selon la taille). Les colloïdes peuvent ainsi être isolés par ultrafiltration.

Suite à l'importante élimination des PBDE en phase particulaire comparativement à la phase dissoute, la proportion des BDE-47 et BDE-99 en phase particulaire diminue dans les eaux décantées (Figure 128). La phase particulaire représente tout de même de 30 à 61 % pour le BDE-47 et de 40 à 68 % pour BDE-99 dans les eaux décantées.

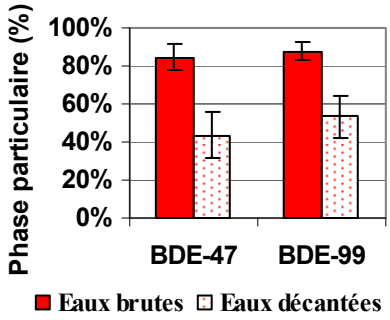


Figure 128 : Phase particulaire des PBDE dans les eaux brutes et les eaux décantées de temps sec sur Seine-Centre (moyenne ± écart-type)

Par temps sec, les teneurs des PBDE légers dans les MES augmentent légèrement entre les eaux brutes et les eaux décantées. A l'inverse, celle du BDE-209 tend à diminuer (Figure 129). Ces écarts sont significatifs (KWα5%) et confortent l'hypothèse d'une différence de distributions des PBDE selon la taille des particules.

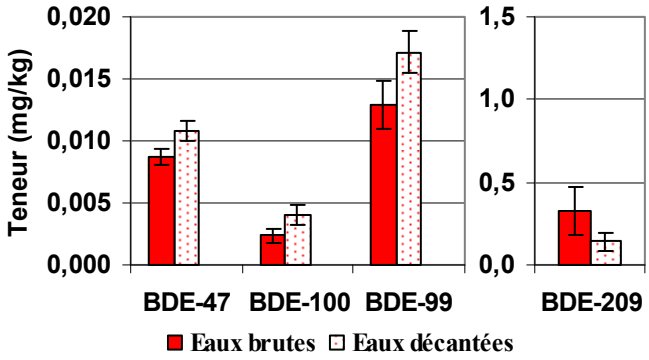


Figure 129 : Teneurs en PBDE dans les MES d'eaux brutes et d'eaux décantées par temps sec sur Seine-Centre (moyenne ± écart-type)

Par temps de pluie, il n'y a pas de différence significative entre les teneurs des PBDE dans les MES d'eaux brutes et d'eaux décantées, sauf pour le BDE-209 pour lequel une diminution des teneurs est à nouveau observée.

2.2.TRAITEMENT DES PBDE PAR DECANTATION CLASSIQUE

2.2.1. FRACTION TOTALE DES PBDE

A l'image de la pollution particulaire (MES et COP), les performances de la décantation classique vis-à-vis des PBDE sont moins élevées que celles de la décantation physico-chimique. Ainsi, l'abattement de la fraction totale est compris entre 22 et 75 % pour les PBDE légers et entre 62 et 90 % pour le BDE-209 (Figure 130). Les PBDE légers (BDE-47, BDE-100 et BDE-99) semblent avoir un comportement similaire. D'ailleurs, leur abattement est corrélé aussi bien par temps sec que par temps de pluie (corrélation significative au regard de la matrice de corrélation de Pearson, $\alpha = 0,05$).

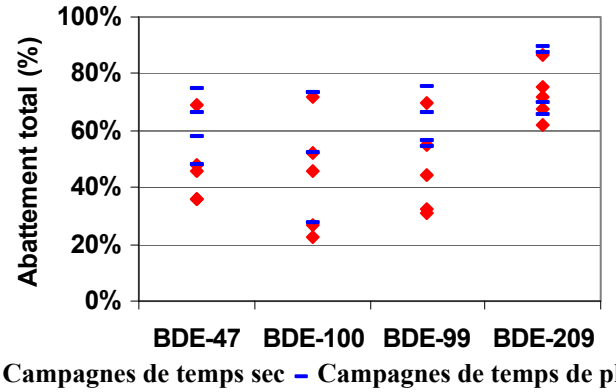


Figure 130 : Abattements des PBDE (fraction totale) par décantation classique sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Il n'y a pas d'écart significatif observé entre les campagnes de temps sec et celles de temps de pluie (test $KW_{\alpha 5\%}$). Cependant, en valeur moyenne, l'abattement par temps de pluie est légèrement supérieur pour les PBDE légers (autour de 60 % contre 45 % par temps sec).

Les abattements observés pour les PBDE par décantation classique sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour les MES et le COP. Cependant, aucune corrélation entre l'abattement des PBDE et celui des MES ou du COP n'a pu être mise en évidence.

Après passage en décantation classique, la concentration totale en PBDE diminue d'un facteur compris entre 1,3 et 4 pour les PBDE légers et d'un facteur compris entre 3 et 10 pour le BDE-209. Les concentrations en PBDE dans les eaux décantées de Seine-Amont restent néanmoins élevées, de l'ordre de quelques ng/L pour les PBDE légers et de plusieurs dizaines de ng/L pour le BDE-209 (Figure 131). Ces concentrations sont toutefois 10 fois inférieures à celles rapportées par Rayne *et al.* (2005) pour les PBDE légers dans les effluents primaires. Le BDE-209 est du même ordre de grandeur que les valeurs rapportées par Clarke *et al.* (2010).

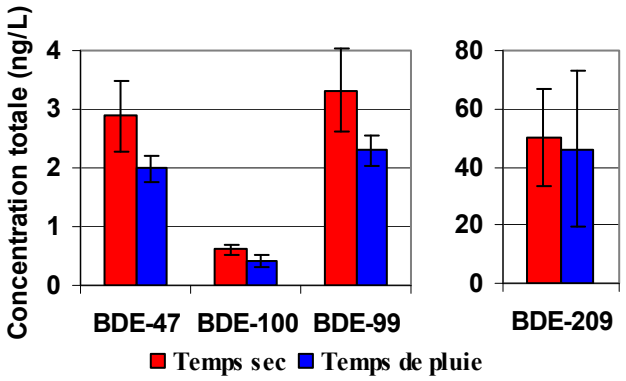


Figure 131 : Concentrations en PBDE (fraction totale) dans les eaux décantées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)

Les concentrations en PBDE dans les eaux décantées sont légèrement plus faibles pour les campagnes de temps de pluie ; ces écarts sont néanmoins significatifs (test $KW_{\alpha 5\%}$).

La distribution des congénères dans les eaux décantées reste identique à celle des eaux brutes, avec la forte prédominance du BDE-209, suivi des BDE-99, BDE-47 et BDE-100. Le BDE-209 représente 93 ± 4 % des PBDE dans les eaux brutes de temps sec ; il compte encore pour 89 ± 4 % dans les eaux décantées. Par temps de pluie, les chiffres sont très similaires.

2.2.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES PBDE

La différence entre les phases dissoute et particulaire est encore plus marquée dans le cas de la décantation classique sur Seine-Amont. En effet, si les PBDE en phase particulaire sont bien éliminés (entre 43 et 80 % pour les PBDE légers et entre 69 et 90 % pour le BDE-209), leur abattement en phase dissoute ne dépasse pas 20 % (Figure 132). Pour certaines campagnes, cet abattement n'a pas pu être calculé pour tous les composés du fait de valeurs inférieures à la LQ.

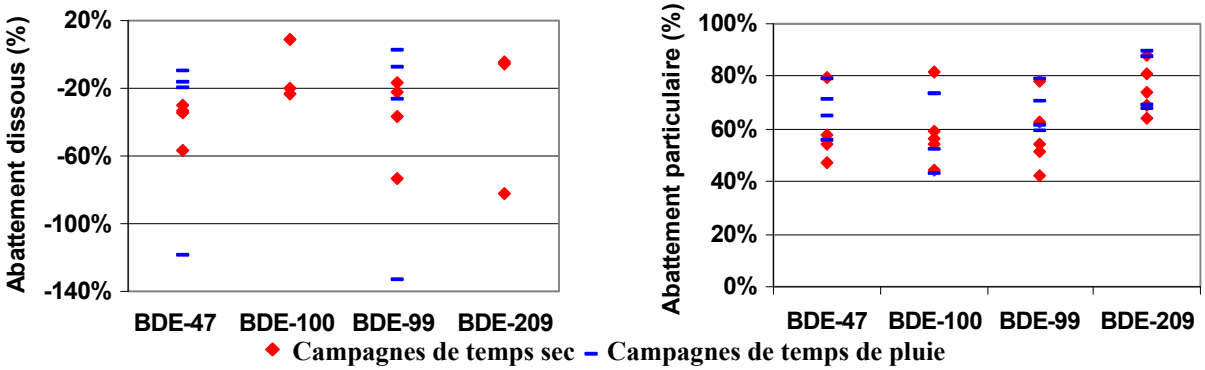


Figure 132 : Abattements des PBDE (fractions dissoute et particulaire) par décantation classique sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Dans la plupart des cas, les concentrations des PBDE en phase dissoute dans les eaux décantées sont même supérieures à celles des eaux brutes, comprises entre 0,2 et 1,2 ng/L pour les PBDE légers ; entre 3,3 et 6,7 ng/L pour le BDE-209. Il n'est pas évident d'interpréter cette production ; cependant, ce phénomène a également été constaté pour certains paramètres globaux, les AP et d'autres familles de micropolluants tels que le triclosan et les parabènes (travaux de thèse de Darine Geara). L'abattement négatif des PBDE en phase dissoute et celui du COD ne semblent pas liés.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cet enrichissement de la phase dissoute. Il est possible qu'au cours du temps de séjour dans le décanteur, les micropolluants se répartissent différemment entre les phases dissoute et particulaire. Le calcul du coefficient de partage solide-eau (Kd) des PBDE dans les eaux brutes et dans les eaux décantées révèle une diminution dans de nombreux cas. Ceci suggère que l'affinité des PBDE avec la phase particulaire diminuerait au cours de la décantation.

La présence de divers retours en tête de la file Valenton 2 étudiée pourrait également expliquer la production de pollution dissoute au niveau du décanteur. En effet, des retours de la file Valenton 1 sont acheminés en amont des décanteurs de Valenton 2. Ces retours comprennent entre autres des centrats d'épaississement des boues, des jus de curage, des jus de déshydratation des centrifugeuses, des condensats de sécheurs et des laveurs de sable et d'eaux désodorisées. Etant donné la nature de ces retours, les PBDE y sont probablement peu présents mais seule une analyse pourrait le confirmer. Des retours d'épaississements biologiques de Valenton 2 (eaux clarifiées) et des surverses des épaississeurs sont également acheminés au niveau du décanteur. Les préleveurs des eaux brutes (P1) ont été placés de telle sorte que ces retours n'impactent pas les bilans à l'échelle des ouvrages. Aussi, ces retours arrivent en amont des préleveurs. Néanmoins, il se peut qu'une mauvaise homogénéité des effluents et des retours dans la bâche de répartition conduise à de plus faibles concentrations des PBDE en phase dissoute dans les eaux brutes. Après équilibration dans le décanteur, les concentrations en phase dissoute seraient ainsi plus élevées, d'où la production observée.

Les différences d'abattements entre les phases dissoute et particulaire conduisent à la diminution de la proportion des PBDE en phase particulaire dans les eaux décantées, à l'image de Seine-Centre. Cependant, si la différence entre les eaux brutes et les eaux décantées est significative (test $KW_{\alpha 5\%}$), la phase particulaire reste largement majoritaire, représentant entre 58 et 78 % pour les PBDE légers et entre 75 et 94 % pour le BDE-209 par temps sec (Figure 133).

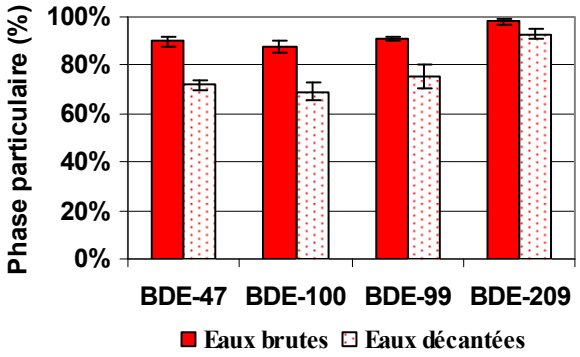


Figure 133 : Répartition dissous/particulaire des PBDE dans les eaux brutes et les eaux décantées par temps sec sur Seine-Amont (moyenne ± écart-type)

Par temps de pluie, le calcul de répartition entre les phases dissoute et particulaire n'a pu être effectué que pour les BDE-47 et BDE-99. La phase particulaire est comprise entre 76 et 85 %, contre une fourchette comprise entre 58 et 78 % par temps sec.

Les teneurs des particules en PBDE entre les eaux brutes et les eaux décantées sur Seine-Amont évoluent de la même façon que sur Seine-Centre : les teneurs en PBDE légers augmentent légèrement et à l'inverse, celles du BDE-209 diminuent (Figure 134).

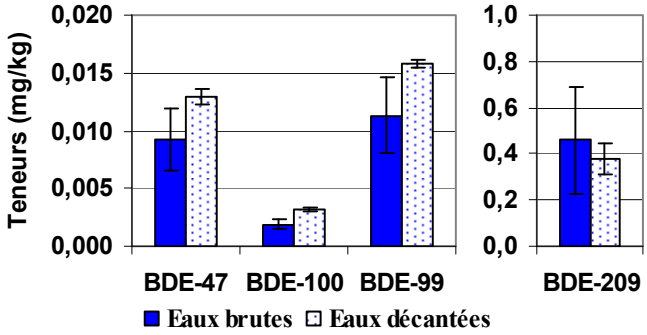


Figure 134 : Teneurs en PBDE dans les MES d'eaux brutes et d'eaux décantées par temps de pluie sur Seine-Amont (moyenne ± écart-type)

Les écarts sont significatifs par temps de pluie (test $KW_{\alpha 5\%}$) mais pas par temps sec. Ceci conforte l'hypothèse que la distribution des PBDE diffère selon la taille des particules.

2.3.PBDE : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS PRIMAIRES

Des différences notables vis-à-vis de l'élimination des PBDE sont observées entre les deux procédés de traitement primaire. A l'image des paramètres globaux, de biens meilleurs abattements sont obtenus pour les PBDE par décantation physico-chimique. D'ailleurs, une corrélation a été mise en évidence entre l'abattement des MES et celui des PBDE légers sur Seine-Centre mais pas sur Seine-Amont. La fraction dissoute est également réduite par décantation physico-chimique (via l'élimination des colloïdes). A l'inverse, une production des PBDE en phase dissoute est observée à

l'issue de la décantation classique. Cette production peut être liée à une mauvaise homogénéité des différents effluents arrivant dans la bâche de répartition en amont du décanteur.

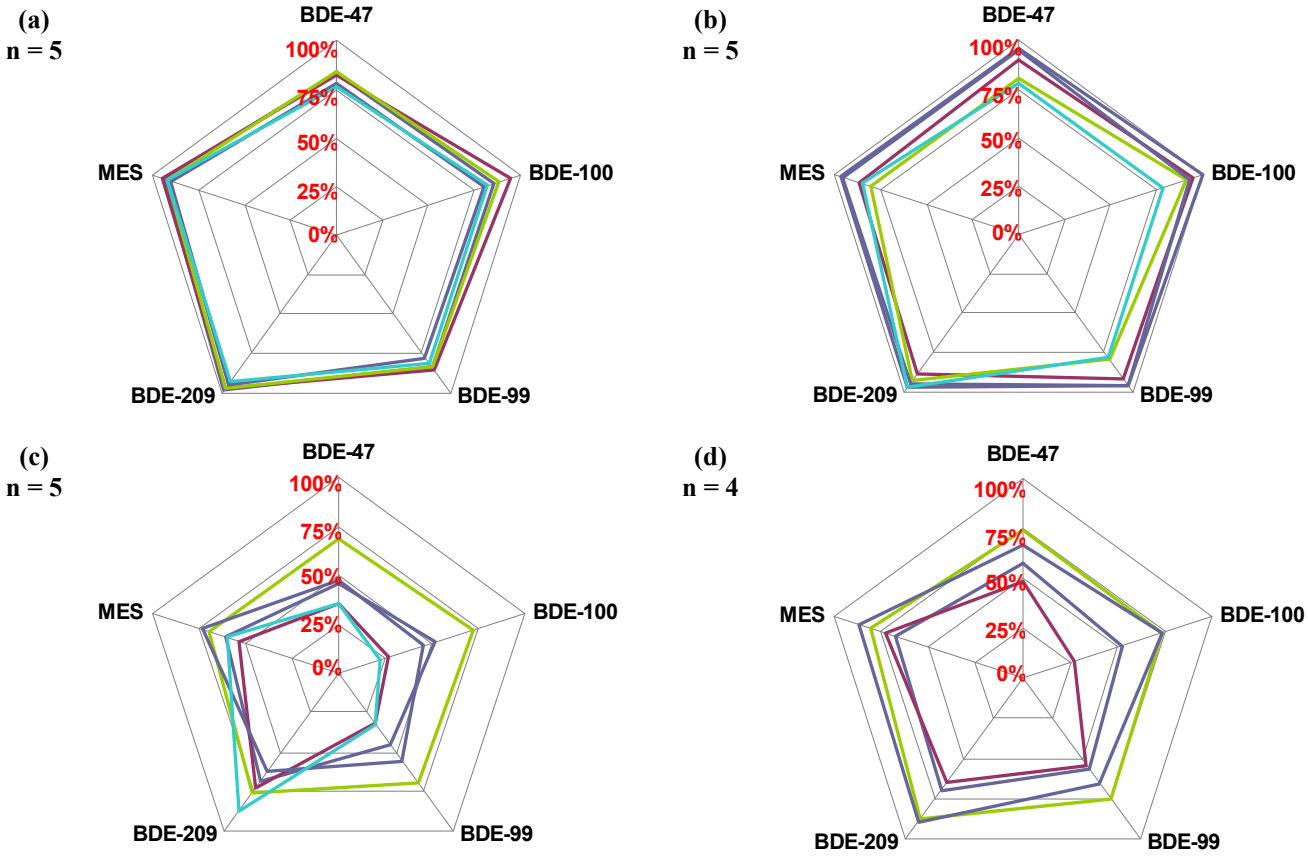


Figure 135 : Abattements des PBDE (fraction totale) et des MES en traitement primaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d)

Quel que soit l'ouvrage considéré, une bonne stabilité de l'abattement du BDE-209 en fonction de l'abattement des MES est observée (Figure 136a). Sur Seine-Amont, l'abattement du BDE-209 par temps sec est néanmoins plus fluctuant. Alors que le BDE-209 est quasi-systématiquement davantage abattu que les MES par décantation, la tendance inverse est observée pour le BDE-99 (Figure 136b), ce qui suggère des comportements différents selon les congénères, notamment entre les PBDE légers et le BDE-209.

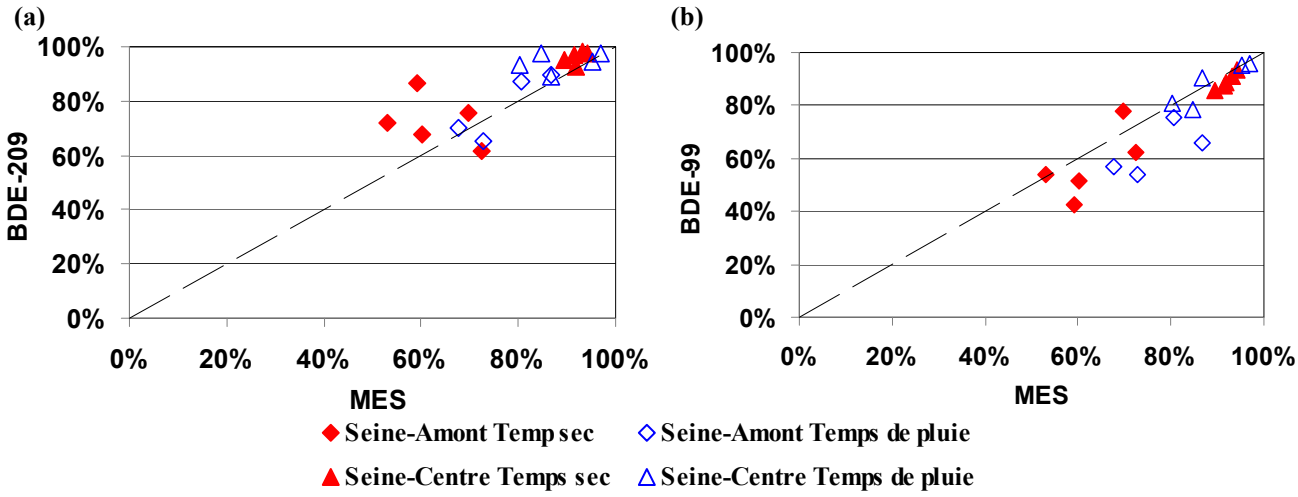


Figure 136 : Abattement des BDE-209 (a) et BDE-99 (b) en fonction de l'abattement des MES par traitement primaire sur Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Ces différences d'abattement se reflètent au niveau des concentrations, lesquelles restent bien plus élevées dans les eaux décantées de Seine-Amont (Figure 137).

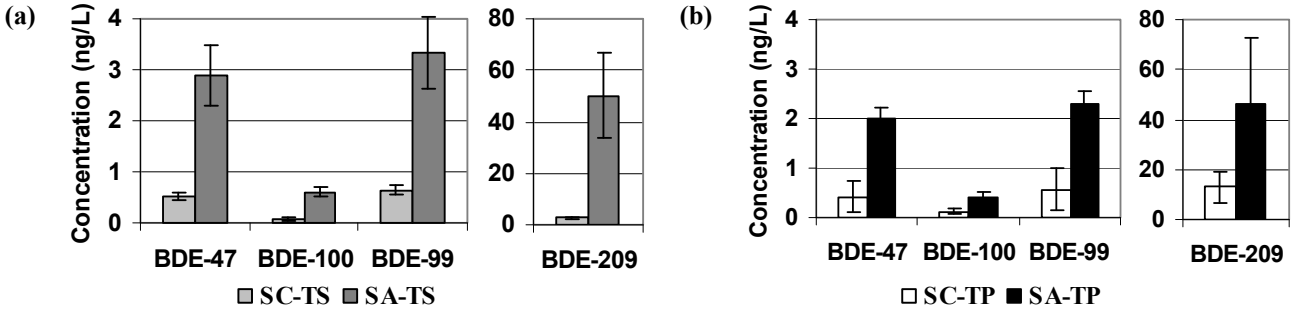


Figure 137 : Concentrations totales des PBDE (moyenne ± écart-type) dans les eaux décantées de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b)

Par temps sec, les niveaux de PBDE légers dans les eaux décantées de Seine-Amont sont 5 à 8 fois plus importants que ceux de Seine-Centre ; pour le BDE-209, les concentrations y sont quasiment 20 fois plus élevées. Par temps de pluie, les ratios sont compris entre 3 et 5 pour l'ensemble des congénères. Ceci peut s'expliquer, d'une part, du fait que la contamination en PBDE était bien plus forte dans les eaux brutes de Seine-Amont, et d'autre part, du fait que la décantation physico-chimique élimine plus efficacement les PBDE de la file eau que la décantation classique.

3. TRAITEMENT DES AP PAR DECANTATION

3.1. TRAITEMENT DES AP PAR DECANTATION PHYSICO-CHIMIQUE

3.1.1. FRACTION TOTALE DES AP

Dans l'ensemble, la décantation physico-chimique conduit à de bons abattements des alkylphénols. Les valeurs obtenues lors des campagnes de temps sec et de temps de pluie sont présentées Figure 138. Par temps sec, l'élimination de la file eau des composés nonylphénoliques est comprise entre 61 et 75 %, à l'exception d'une campagne pour laquelle le 4-NP n'est abattu qu'à hauteur de 32 %. L'élimination des composés octylphénoliques est moindre, comprise entre 40 et 66 % pour les éthoxylés et inférieure à 45 % pour l'OP. Ces abattements sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour la DCO et la DBO_5. Pour autant, il n'y a pas de corrélation entre l'abattement des AP et celui des paramètres globaux.

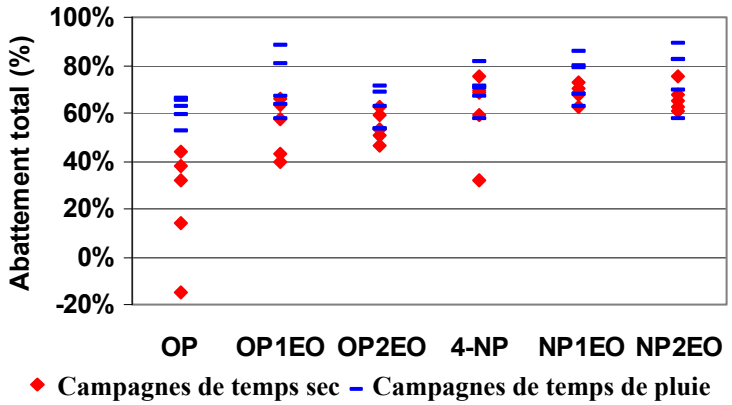


Figure 138 : Abattements des AP (fraction totale) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

La différence observée entre les composés nonylphénoliques et les composés octylphénoliques peut s'expliquer en partie par des propriétés hydrophiles plus marquées pour ces derniers. Même si l'OP et le NP présentent des Kow ou Koc similaires, la solubilité des composés octylphénoliques, de l'ordre de 8-13 mg/L, apparaît plus élevée que celle des composés nonylphénoliques, comprise entre 3 et 5 mg/L (Chapitre 1, Tableau 17).

Pour l'OP, les abattements des campagnes de temps sec sont relativement faibles (compris entre -15 et 44 %) et diffèrent nettement de ceux obtenus pour les autres AP (compris entre 32 et 76 %). Cet écart n'est pas visible sur les campagnes de temps de pluie. Ces observations sont cohérentes avec la distribution de ce composé entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux brutes. En effet, dans le chapitre 8, paragraphe 2.2.3, il a été montré que l'OP était très majoritairement en phase dissoute dans les eaux brutes de Seine-Centre, par temps sec uniquement (de l'ordre de 80 %) alors qu'il est préférentiellement associé aux particules par temps de pluie.

Les abattements obtenus lors des campagnes de temps de pluie sont similaires, voire légèrement supérieurs, à ceux de temps sec. Le maintien des bonnes performances du décanteur vis-à-vis des AP peut s'expliquer par l'adaptation des conditions d'exploitation aux débits de temps de pluie (nombre de décanteurs en fonctionnement et quantité de réactifs ajoutée).

Peu de données sur l'abattement des AP en traitement primaire sont disponibles dans la littérature (Chapitre 2, paragraphe 3.1.2.3). Cependant, les abattements obtenus à Seine-Centre sur la phase totale des AP sont relativement élevés comparés à ceux de Bertanza *et al.* (2011) qui ne dépassent pas 12 % ou à ceux de Koh (2008) qui varient entre -84 et 66 % pour le 4-NP, et entre -17 et 18 % pour les NP1-12EO. Dans le projet AMPERES, des abattements compris entre 30 et 70 % ont été observés pour le NP1EO et le NP2EO par décantation physico-chimique ; dans le cas d'une décantation simple, ces abattements sont inférieurs à 30 % (Choubert *et al.*, 2011). La comparaison de nos résultats avec les valeurs de la littérature reste néanmoins délicate dans la mesure où les procédés sont différents, de même que les paramètres de fonctionnement des ouvrages (dosage en réactifs, vitesse ascensionnelle, temps de séjour hydraulique, etc.).

La décantation lamellaire physico-chimique permet d'abaisser considérablement les concentrations des AP dans les eaux décantées (Figure 139). La répartition des congénères n'est pas sensiblement modifiée et les composés nonylphénoliques restent toujours très majoritaires. Ils représentent plus de 88 % des AP dans les échantillons de temps de pluie et plus de 73 % dans ceux de temps sec (cette légère baisse est due à la forte concentration de l'OP). Dans les eaux décantées, les composés octylphénoliques ne dépassent pas 100 ng/L, excepté l'OP par temps sec. Les composés nonylphénoliques ne dépassent pas le µg/L dans les eaux décantées alors qu'ils atteignaient plusieurs µg/L dans les eaux brutes. Très peu de résultats sont publiés concernant les concentrations en AP dans des effluents primaires. Les niveaux mesurés sur Seine-Centre sont cependant très inférieurs à ceux de la littérature qui peuvent atteindre plusieurs µg/L (Loyo-Rosales *et al.*, 2007b; Bertanza *et al.*, 2011), voire plusieurs dizaines de µg/L (Ying *et al.*, 2008).

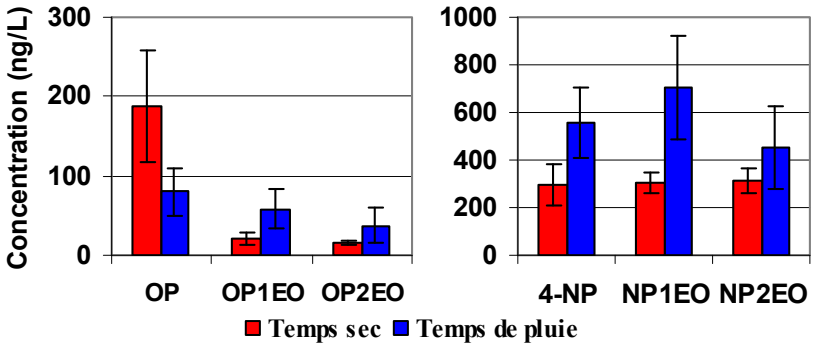


Figure 139 : Concentrations en AP (fraction totale) dans les eaux décantées sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)

Malgré des abattements légèrement supérieurs par temps de pluie, les concentrations en AP dans les eaux décantées restent globalement plus élevées que par temps sec. Ceci est en partie dû aux niveaux de concentrations élevés mesurés dans les eaux brutes.

3.1.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES AP

Comme observé préalablement pour les PBDE, l'analyse séparée des phases dissoute et particulaire montre de fortes disparités. L'élimination des AP en phase particulaire est très élevée (supérieure à 73 % avec des valeurs moyennes proches de 90 %) et stable (CV% inférieur à 10 %). A l'inverse,

l'élimination des AP en phase dissoute est fluctuante et faible (moyenne autour de 25 %), voire négative (Figure 140). Cette élimination ne semble pas dépendre de l'élimination du COD et pourrait donc dépendre d'autres facteurs liés au fonctionnement de l'ouvrage, tels que les doses de réactifs ajoutées.

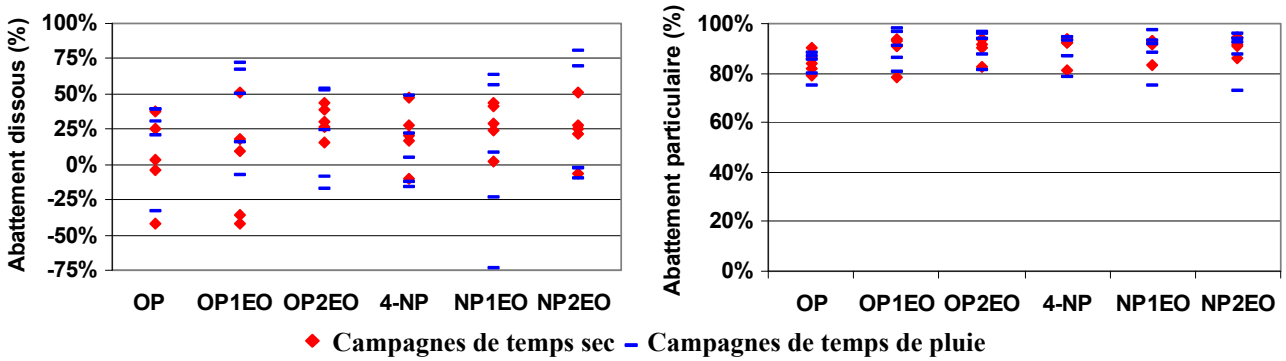


Figure 140 : Abattements des AP (fractions dissoute et particulaire) par décantation physico-chimique sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Dans la littérature, d'autres auteurs ont rapporté des valeurs négatives pour l'abattement des AP en phase dissoute au cours d'un traitement primaire, reflétant une production nette d'AP (Lardy-Fontan, 2008; Ying *et al.*, 2008). Cette production peut être liée au procédé (voile de boues, hydraulique, etc.), à des équilibres physico-chimiques ou à la nature des réactifs ajoutés.

Du fait de ces différences d'abattements selon la fraction considérée, les concentrations des AP en phase dissoute dans les eaux décantées sont supérieures à celles de la phase particulaire (Tableau 74). De plus, pour chacune des deux phases, les concentrations par temps de pluie restent supérieures à celles de temps sec, excepté pour l'OP en phase dissoute.

Tableau 74 : Concentrations des AP en phases dissoute et particulaire dans les eaux décantées de Seine-Centre

	Campagnes de temps sec		Campagnes de temps de pluie	
	Dissous (ng/L)	Particulaire (ng/L)	Dissous (ng/L)	Particulaire (ng/L)
OP	180,7 ± 69,6	8,0 ± 3,7	58,2 ± 25,5	21,6 ± 8,9
OP1EO	18,3 ± 7,9	2,6 ± 1,2	47,4 ± 21,1	11,0 ± 8,0
OP2EO	14,9 ± 1,8	1,3 ± 0,3	32,5 ± 17,5	5,0 ± 4,9
4-NP	258,7 ± 83,5	37,4 ± 5,4	402,4 ± 131,9	155,0 ± 52,6
NP1EO	250,7 ± 31,2	53,3 ± 18,6	452,2 ± 167,0	252,1 ± 155,3
NP2EO	264,5 ± 34,3	50,2 ± 20,5	291,1 ± 134,9	163,3 ± 116,1

L'évolution de la répartition dissous/particulaire des AP après passage en décantation physico-chimique est plus marquée que pour les PBDE. En effet, tandis que la phase particulaire dominait dans les eaux brutes, représentant de 40 à 60 % pour la plupart des composés par temps sec et de 60 à 80 % par temps de pluie, elle est minoritaire dans les eaux décantées (Figure 141). Les OP, OP1EO et OP2EO n'y sont présents qu'à hauteur de 5 à 30 % ; les 4-NP, NP1EO et NP2EO y représentent 10 à 60 %. Bertanza *et al.* (2011) ont également observé une légère baisse de la proportion de la phase particulaire dans les eaux décantées, mais moins marquée (de 47 à 41 % pour 4-NP et de 49 à 33 % pour NP1EO). De plus, à l'image des eaux brutes, les eaux décantées par temps de pluie contiennent davantage d'AP en phase particulaire.

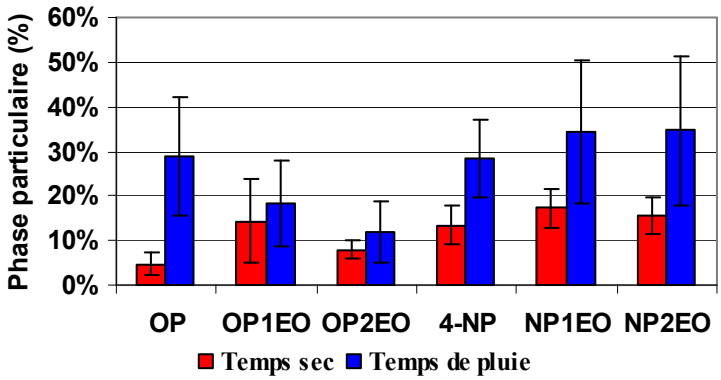


Figure 141 : Proportion des AP en phase particulaire dans les eaux décantées sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

En termes de teneurs dans les MES, il y a peu d'évolution entre les eaux brutes et les eaux décantées. Les teneurs des campagnes de temps de pluie restent légèrement supérieures à celles de temps sec dans les eaux décantées mais la différence n'est significative que pour le 4-NP et le NP1EO (test $KW_{\alpha 5\%}$).

3.2.TRAITEMENT DES AP PAR DECANTATION CLASSIQUE

3.2.1. FRACTION TOTALE DES AP

A l'image des paramètres globaux et des PBDE, l'élimination des AP par décantation classique est beaucoup moins efficace que par décantation physico-chimique. Ainsi, l'abattement des AP par temps sec sur la fraction totale ne dépasse pas 65 % (Figure 142). Dans AMPERES, l'abattement des NP1EO et NP2EO chute également à moins de 30 % dans le cas d'une décantation classique, comparé à 30-70 % dans le cas d'une décantation physico-chimique (Choubert *et al.*, 2011). Vogelsang *et al.* (2006) ont observé un abattement du 4-NP inférieur à 20 % dans une STEP équipée uniquement d'un traitement mécanique (dessableur et filtre de porosité 0,35 mm). Koh (2008) a réalisé des tests de décantation à partir d'eaux usées issues de quatre STEP : les abattements des AP par simple sédimentation sont faibles, voire négatifs.

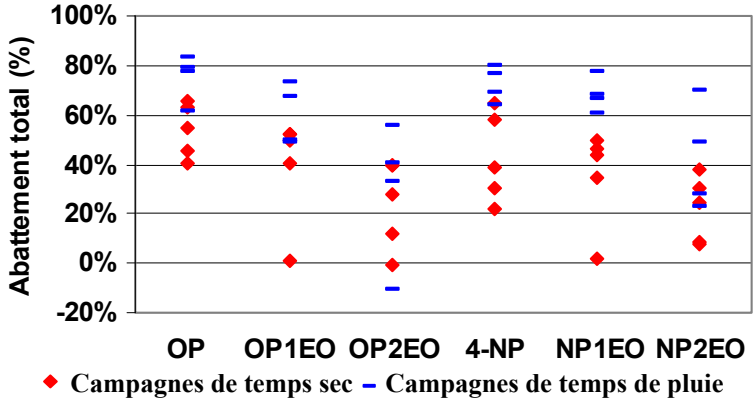


Figure 142 : Abattements des AP (fraction totale) par décantation classique sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Globalement, de meilleures performances sont obtenues par temps de pluie, avec des abattements compris entre 49 et 83 %, sauf pour l'OP2EO et le NP2EO. Pour ces deux molécules, des valeurs inférieures à 30 % ont été observées.

Malgré l'abattement modéré des AP par décantation classique, les concentrations totales dans les eaux décantées sont bien réduites (Figure 143) : en moyenne, le facteur de réduction entre les eaux brutes et les eaux décantées varie entre 1,6 et 2,2 par temps sec et entre 1,5 et 4,5 par temps de pluie. De plus, la répartition des congénères reste inchangée : les composés octylphénoliques qui comptaient pour 8 ± 2 % dans les eaux brutes conservent cette proportion dans les eaux décantées (7 ± 2 %).

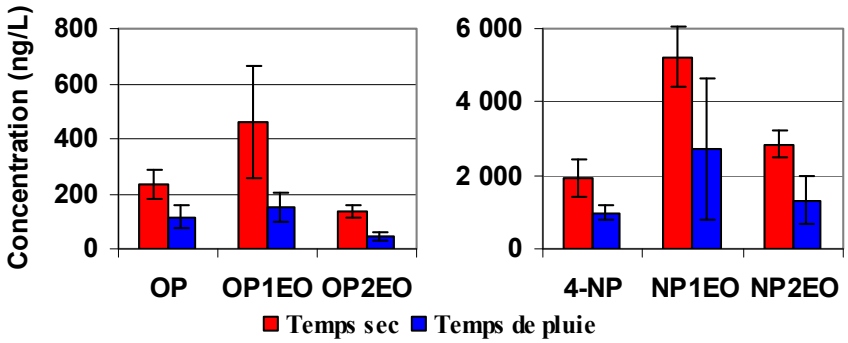


Figure 143 : Concentrations en AP (fraction totale) dans les eaux décantées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)

A la différence de Seine-Centre, les concentrations en AP dans les eaux décantées sont significativement plus faibles par temps de pluie que par temps sec, sauf pour le NP1EO (test $KW_{\alpha 5\%}$). Ceci est le résultat d'abattements plus élevés par temps de pluie d'une part et d'une contamination moins marquée dans les eaux brutes de temps de pluie d'autre part.

3.2.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES AP

A l'instar de ce qui a été observé sur Seine-Centre, l'abattement des AP en phase dissoute par décantation classique est faible (inférieur à 56 %). La plupart des valeurs sont négatives, reflétant une nette production au cours du traitement primaire (Figure 144). Ceci a également été observé sur Seine-Centre, ainsi que dans la littérature (Lardy-Fontan, 2008; Ying *et al.*, 2008). Cependant, le phénomène semble davantage marqué sur Seine-Amont : il a été observé pour la pollution dissoute des paramètres globaux, des PBDE et des AP. Des hypothèses ont été émises quant à des équilibres non stabilisés entre les phases dissoute et particulaire ou à une mauvaise homogénéité des mélanges dans la bâche de répartition. Dans la littérature, le rôle des retours en tête a été évoqué. Ainsi, dans le projet AMPERES, des concentrations dissoutes dans les retours de têtes supérieures à celles mesurées dans les eaux traitées ont été observées pour le 4-NP et l'OP (Choubert *et al.*, 2011). Les auteurs évoquent un transfert depuis la phase solide vers la phase liquide au passage dans la filière boue, notamment pour les filières boue qui imposent des conditions d'absence d'oxygène, courtes lors du stockage avant déshydratation mécanique, ou plus longues (digestion anaérobie), au cours desquelles il y a un relargage. Koh (2008) a également mesuré des concentrations en AP dans les retours en tête de liqueurs mixtes supérieures à celles des eaux brutes (par exemple, 15 000 ng/L d'OP1EO dans les liqueurs mixtes contre 5 000 ng/L dans les eaux brutes). Dans le cas de Seine-Amont, les retours de tête ont été intégrés dans nos bilans du fait qu'ils arrivent en amont du préleveur d'eaux brutes. L'hypothèse la plus probable reste donc un mélange non équilibré des effluents dans la bâche de répartition, qui conduirait à de plus fortes concentrations dissoutes dans les eaux décantées, après équilibration.

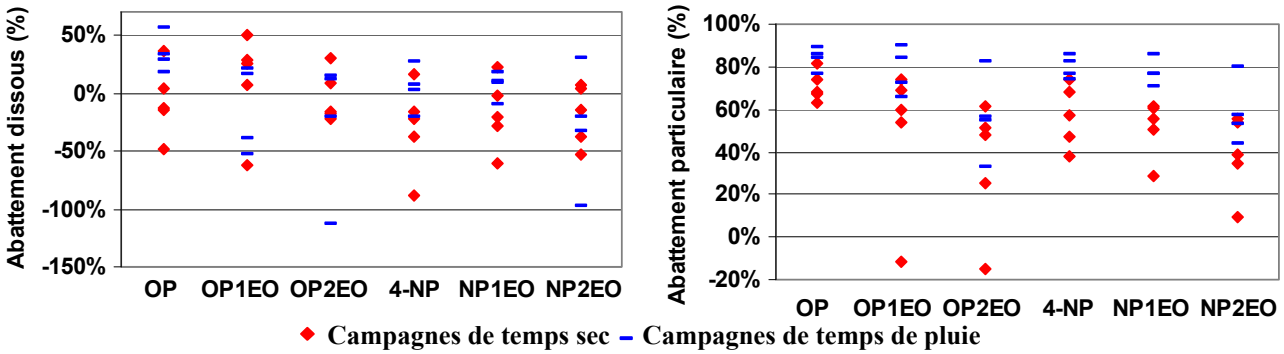


Figure 144 : Abattements des AP (fractions dissoute et particulaire) par décantation classique sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

A la différence de la phase dissoute, les AP en phase particulaire sont globalement bien éliminés. Les abattements par temps sec sont compris entre 25 et 81 %, sauf pour la campagne du 14/10/2011 pour laquelle les valeurs les plus faibles sont obtenues (Figure 144). Pour cette campagne, les teneurs des AP (en mg/kg) dans les MES d'eaux brutes et d'eaux décantées ne sont pas très différentes des valeurs moyennes. En revanche, la mesure des MES dans les eaux brutes est de 280 mg/L, alors que les valeurs pour les autres campagnes de temps sec sont comprises entre 335 et 533 mg/L. Il est donc possible que les faibles abattements obtenus pour cette campagne soient dus à une sous-estimation des MES (par une mauvaise représentativité de l'échantillon ou par une erreur de manipulation). Les MES dans les eaux décantées étant très répétables (CV% de 4 %), cette difficulté reste spécifique aux échantillons d'eaux brutes.

Les abattements par temps de pluie sont sensiblement plus élevés que par temps sec ; ces écarts sont significatifs pour l'OP, le 4-NP et le NP1EO (test $KW_{\alpha 5\%}$). Ceci a également été observé pour les MES et le COP. D'ailleurs, les abattements des 4-NP, OP1EO et NP1EO sont assez bien corrélés avec ceux des MES et du COP ($R^2 > 0,5$). Cependant, ces corrélations ne sont pas significatives au regard de la matrice de corrélation de Pearson ($\alpha = 0,05$). L'exemple du 4-NP est illustré Figure 145.

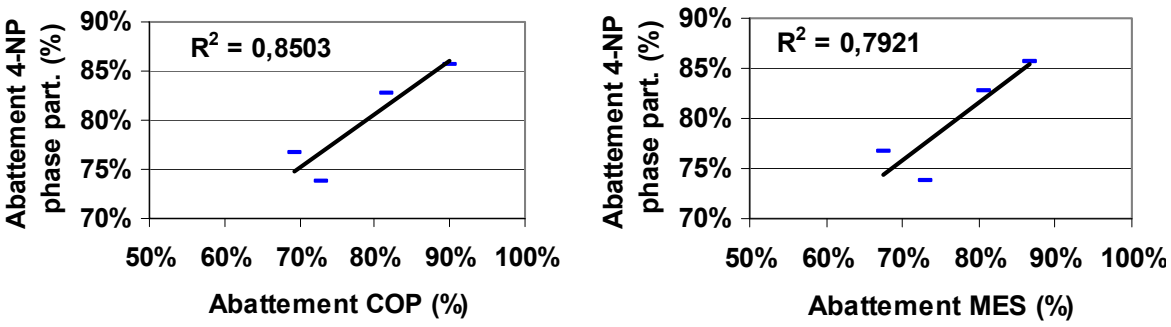


Figure 145 : Abattement par décantation classique et par temps de pluie du 4-NP en phase particulaire en fonction de l'abattement des MES et du COP

Alors qu'une diminution des performances du décanteur est attendue suite à l'augmentation des vitesses ascensionnelles (passant de 1,58 ± 0,05 m/h sur les cinq campagnes de temps sec à 2,50 ± 0,21 m/h), de bons abattements particulaires sont observés. Ces résultats suggèrent que les particules véhiculées par temps de pluie ont une vitesse de chute plus importante que les vitesses ascensionnelles et aussi bien supérieure à celle des eaux usées. Il a d'ailleurs été montré dans le programme OPUR que les vitesses de chute mesurées en réseau unitaire par temps de pluie sont nettement supérieures à celles des eaux de temps sec (Gromaire-Mertz, 1998).

Le fort abattement de la phase particulaire modifie la répartition des AP entre les phases dissoute et particulaire des eaux décantées. Dans les eaux brutes, la phase particulaire des AP représentait en moyenne entre 60 et 80 % par temps sec et entre 65 et 90 % par temps de pluie. Dans les eaux décantées, la phase particulaire diminue mais reste néanmoins majoritaire pour la plupart des composés (Figure 146). Elle représente en moyenne entre 38 et 55 % pour les composés octylphénoliques et entre 52 à 66 % pour les composés nonylphénoliques. A la différence de Seine-Centre, aucun écart significatif (test $KW_{\alpha 5\%}$) n'est observé entre les campagnes de temps sec et celles de temps de pluie.

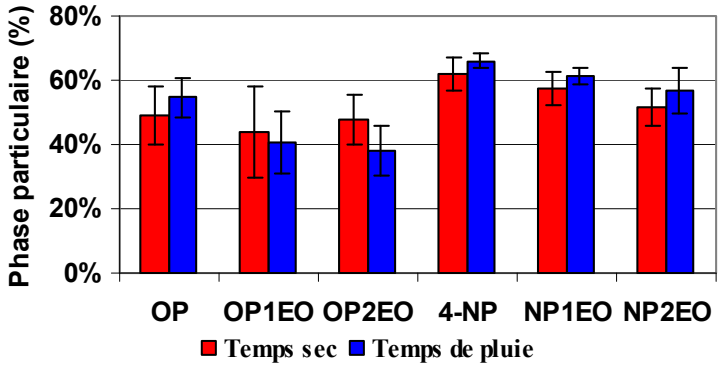


Figure 146 : Proportion des AP en phase particulaire dans les eaux décantées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Les concentrations des AP dans chacune des phases sont du même ordre de grandeur (Tableau 75). Pour chacune des deux phases, les concentrations par temps de pluie sont inférieures à celles de temps sec. La diminution des concentrations dans les eaux décantées est principalement due à la diminution des AP en phase particulaire, étant donné que les concentrations en phase dissoute sont équivalentes, voire supérieures à celles mesurées dans les eaux brutes. Après traitement primaire, les niveaux de concentrations restent élevés, dépassant le µg/L pour les nonylphénols éthoxylés.

Tableau 75 : Concentrations des AP en phases dissoute et particulaire dans les eaux décantées de Seine-Amont

	Campagnes de temps sec		Campagnes de temps de pluie	
	Dissous (ng/L)	Particulaire (ng/L)	Dissous (ng/L)	Particulaire (ng/L)
OP	116,6 ± 30,9	113,9 ± 41,2	52,1 ± 19,4	62,5 ± 23,2
OP1EO	268,8 ± 161,0	191,0 ± 70,0	85,8 ± 20,6	63,5 ± 32,9
OP2EO	70,8 ± 19,0	63,6 ± 10,9	28,3 ± 8,0	18,6 ± 9,5
4-NP	732,2 ± 190,5	1202,2 ± 358,3	333,0 ± 63,8	651,4 ± 138,6
NP1EO	2223,5 ± 421,3	3008,4 ± 586,7	1007,1 ± 637,0	1702,1 ± 1305,1
NP2EO	1372,4 ± 214,6	1479,5 ± 297,9	554,2 ± 238,5	753,9 ± 429,8

A l'image de Seine-centre, les teneurs en AP dans les MES évoluent peu entre les eaux brutes et les eaux décantées. Les teneurs des campagnes de temps de pluie restent légèrement supérieures à celles de temps sec dans les eaux décantées mais la différence n'est significative que pour le 4-NP et les OP1EO et OP2EO (test $KW_{\alpha 5\%}$).

3.3.AP : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS PRIMAIRES

La décantation physico-chimique et la décantation classique mènent à des résultats bien différents en termes d'élimination des AP. Le procédé n'est pas le seul paramètre qui varie : il a été montré que la qualité des eaux brutes était différente entre les deux sites (Chapitre 8, paragraphe 3.1.1). Cependant, d'une façon générale, il apparaît clairement que l'ajout de réactifs augmente

l'élimination des polluants en fraction particulaire. Des abattements élevés et stables sont obtenus aussi bien par temps sec que par temps de pluie sur Seine-Centre. Comparativement à la décantation physico-chimique lamellaire, les abattements par décantation classique sont moins élevés et plus fluctuants. De plus, les performances de ce procédé sont supérieures par temps de pluie, peut-être du fait d'une meilleure décantabilité des particules.

La phase dissoute est faiblement abattue par décantation, qu'elle soit physico-chimique ou lamellaire. En conséquence, la contribution de la fraction dissoute augmente dans les eaux décantées des deux sites, bien que dans une moindre mesure sur Seine-Amont.

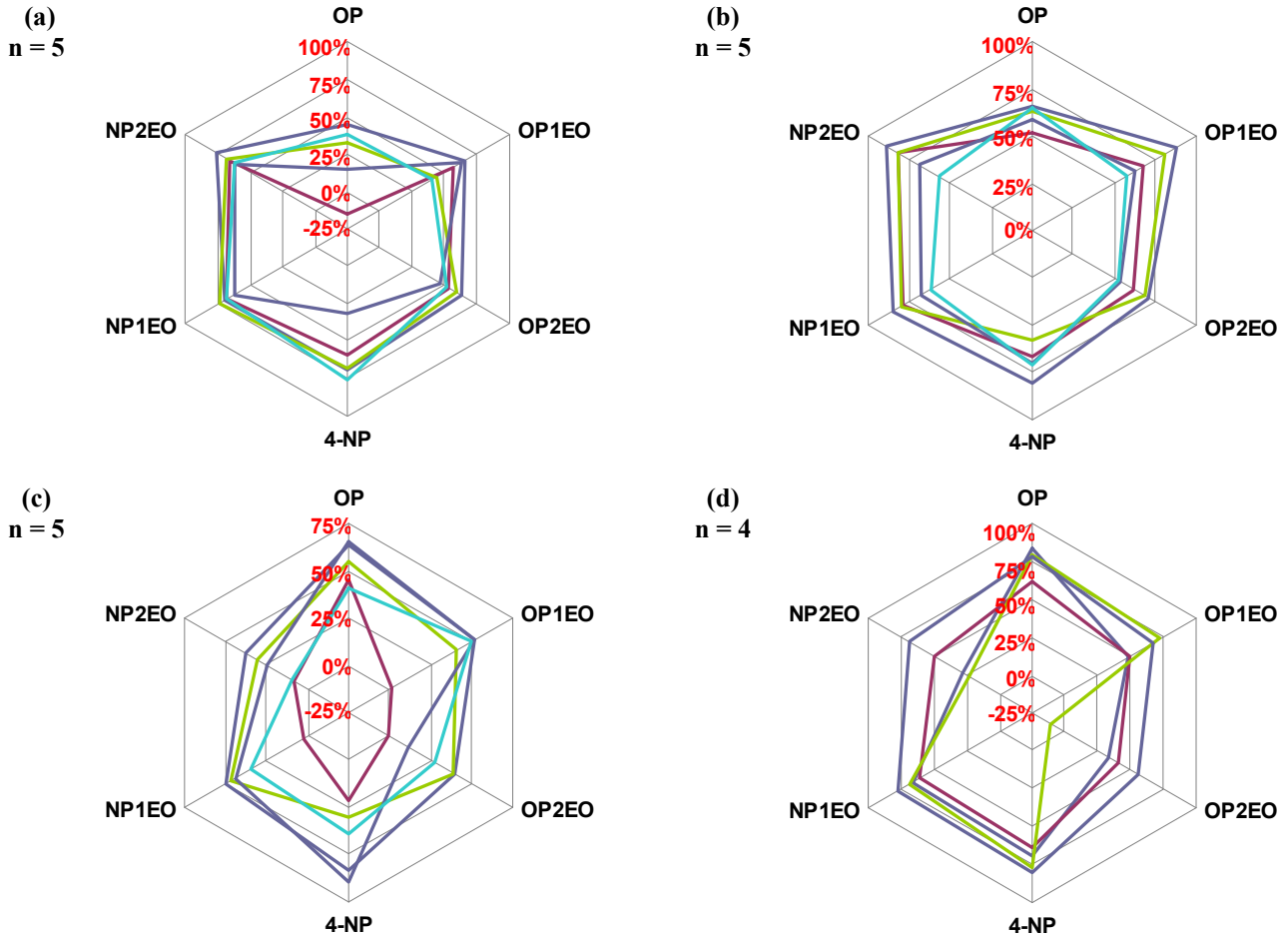


Figure 147 : Abattements des AP (fraction totale) en traitement primaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d)

En termes de qualité des eaux décantées, les concentrations en AP restent beaucoup plus élevées sur Seine-Amont, notamment par temps sec (Figure 148). Les concentrations plus élevées dans les eaux brutes de Seine-Amont et les abattements moindres expliquent ce résultat. Par temps de pluie, la tendance est la même mais les écarts s'estompent. Ce nivellement s'explique par le fait que les eaux brutes de temps de pluie sont plus contaminées que celles de temps sec sur Seine-Centre alors que la tendance est inversée sur Seine-Amont. De plus, les abattements en AP sur Seine-Amont sont supérieurs par temps de pluie, ce qui diminue les écarts entre les deux sites.

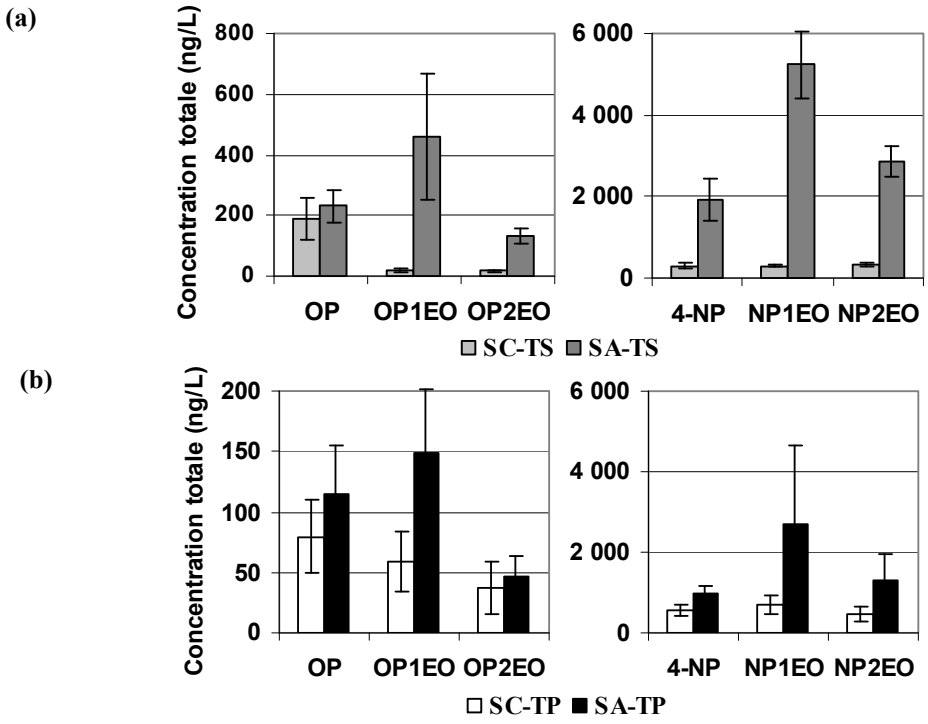


Figure 148 : Concentrations totales des AP (moyenne ± écart-type) dans les eaux décantées de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b)

CONCLUSIONS SUR LE TRAITEMENT PRIMAIRE

Le Tableau 76 récapitule pour les paramètres globaux, les PBDE ($\sum_4$) et les AP ($\sum_6$), les domaines d'abattements obtenus pour les campagnes de temps sec et de temps de pluie sur le traitement primaire. Les fourchettes d'abattements sont réparties de la façon suivante : < 20 % en rouge, entre 20 et 50 % en orange ; entre 50 et 80 % en jaune et > à 80 % en vert. Lorsque les valeurs sur les quatre ou cinq campagnes s'étalent sur plusieurs domaines, la couleur appliquée est celle de la valeur moyenne.

Tableau 76 : Domaine d'abattements des paramètres globaux, des AP et des PBDE par décantation physico-chimique (Seine-Centre) et par décantation classique (Seine-Amont), par temps sec et par temps de pluie

	Temps sec		Temps de pluie	
	Seine-Centre	Seine-Amont	Seine-Centre	Seine-Amont
MES				
COP				
DCO				
DBO_5				
PO_4^{3-}				
COD				
NH_4^+				
$\sum_4$PBDE phase dissoute				
$\sum_4$PBDE phase particulaire				
$\sum_4$PBDE échantillon total				
$\sum_6$AP phase dissoute				
$\sum_6$AP phase particulaire				
$\sum_6$AP échantillon total				

Légende :	**< 20 %**	**20 - 50 %**	**50 - 80 %**	**> 80 %**

Les deux types de décantations étudiés conduisent à des abattements sensiblement différents, notamment vis-à-vis de la pollution particulaire. Par décantation physico-chimique, des abattements supérieurs à 80 % ont été obtenus pour les MES, le COP et les micropolluants organiques (PBDE et AP) en phase particulaire. Outre le fait d'être élevés, ces abattements sont très stables et répétables pour les événements échantillonnés par temps sec. Pour ces mêmes paramètres, les performances sur Seine-Amont sont légèrement plus faibles (abattements compris entre 50 et 80 %) et plus fluctuantes. Les différences entre la décantation physico-chimique lamellaire et la décantation classique répondent à des objectifs distincts :

- dans le premier cas, une forte élimination de la pollution particulaire est nécessaire pour éviter l'encrassement des biofiltres
- dans le second cas, il est essentiel de maintenir un niveau de pollution carbonée suffisant pour subvenir aux besoins de la biomasse dénitrifiante des bassins biologiques.

Malgré ces différences, un comportement analogue entre la phase particulaire des micropolluants et les MES et le COP est néanmoins observé quel que soit le type de décantation. Des corrélations avec l'abattement des MES et du COP ont d'ailleurs été obtenues pour certaines molécules (PBDE légers sur Seine-Centre et certains AP sur Seine-Amont) mais pas de façon systématique.

Par temps de pluie, les niveaux de performances des deux types de décantations vis-à-vis des polluants particulaires sont conservés. De façon générale, nos résultats confirment l'intérêt de la décantation physico-chimique lamellaire pour le traitement des rejets urbains par temps de pluie. En effet, ce procédé accepte des variations importantes de débit (jusqu'à 2 fois plus grands) et de charges polluantes (jusqu'à 1,8 fois plus pour les MES et le COP et jusqu'à 1,5 fois plus pour la DCO et la DBO_5) sans pour autant compromettre la qualité de l'effluent. Pour des événements pluvieux échantillonnés quasi immédiatement après la montée en charge, de bonnes performances ont été observées. Sur Seine-Amont, les abattements par temps de pluie sont plus fluctuants. Ces performances résultent des limites d'exploitations de ce procédé.

Concernant les matières oxydables, la même tranche d'abattements est obtenue sur les deux sites (entre 50 et 80 %), aussi bien par temps sec que par temps de pluie.

La pollution dissoute (paramètres globaux et micropolluants organiques) est faiblement éliminée par décantation. Les performances sont toutefois légèrement supérieures sur Seine-Centre (entre 20 et 50 % d'élimination) comparées à celles de Seine-Amont (< 20 %). Ceci peut être lié à l'élimination de la fraction colloïdale du fait de l'ajout de coagulant-floculant. Par temps de pluie, la pollution dissoute reste faiblement éliminée, à l'exception des PBDE légers sur Seine-Centre. On notera une élimination élevée des orthophosphates sur Seine-Centre, due à l'ajout de chlorure ferrique.

En termes de concentrations, la qualité des eaux décantées est meilleure sur Seine-Centre, du fait d'une contamination bien plus faible dans les eaux brutes. Cependant, les écarts entre les deux sites s'amenuisent, notamment pour les eaux décantées de temps de pluie (Tableau 77). En effet, sur Seine-Centre, si les concentrations de la pollution dissoute et des matières oxydables diminuent dans les eaux décantées par temps de pluie, celles des MES, du COP, des PBDE et des AP augmentent. A l'inverse, sur Seine-Amont, les concentrations de tous les paramètres diminuent.

Tableau 77 : Concentrations des paramètres globaux en mg/L, des AP en ng/L et des PBDE en ng/L (fraction totale) dans les eaux décantées, par temps sec et par temps de pluie

	Seine-Centre*		Seine-Amont*	
	Temps sec	Temps de pluie	Temps sec	Temps de pluie
MES	20 ± 3	39 ± 20	137 ± 6	121 ± 13
COP	8 ± 2	16 ± 8	64 ± 3	53 ± 5
DCO	175 ± 19	130 ± 70	353 ± 26	219 ± 42
DBO_5	80 ± 10	46 ± 20	147 ± 15	89 ± 7
COD	38 ± 1	22 ± 10	49 ± 1	26 ± 7
NH_4^+	32 ± 1	24 ± 11	49 ± 1	35 ± 9
PO_4^{3-}	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,2	6,0 ± 0,4	3,1 ± 1,3
$\sum_4$PBDE	3,9 ± 0,6	14 ± 6	57 ± 18	51 ± 27
$\sum_6$AP	1 141 ± 46	1 892 ± 555	10 843 ± 1 690	5 312 ± 2 559

* moyenne ± écart-type

Si un simple traitement primaire des effluents unitaires de temps de pluie était envisagé, les concentrations de 4-NP et OP en sortie seraient proches mais supérieures aux NQE. Dans notre étude, la NQE de l'OP a été dépassée dans 14 campagnes sur 19 (jusqu'à 3 fois plus) et celle du 4-NP a été dépassée dans 17 campagnes sur 19 (jusqu'à 8 fois plus).

CHAPITRE 10 : EFFICACITE DU TRAITEMENT SECONDAIRE

1. PARAMETRES GLOBAUX EN TRAITEMENT BIOLOGIQUE

1.1.TRAITEMENT PAR BIOFILTRATION SUR SEINE-CENTRE

Les abattements des paramètres globaux obtenus au cours de la biofiltration lors des campagnes de temps sec et de temps de pluie sont illustrés Figure 149. Par temps sec, l'élimination des paramètres globaux dans le traitement biologique est élevée, de l'ordre de 70 % pour les MES et le COP et comprise entre 80 et 90 % pour les autres paramètres. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Rocher *et al.* (2006) menée sur Seine-Centre, dans laquelle les auteurs montrent que 75 % des MES sont abattues sur le 1er étage de la biofiltration.

Pour la pollution particulaire, les abattements sont globalement élevés, à l'exception d'une campagne pour laquelle un très fort abattement a été observé dans le décanteur (> 90 %), d'où des concentrations en MES et en COP très faibles dans les eaux décantées. Pour cette campagne, les charges appliquées en MES et en COP en entrée de biofiltration sont de 0,58 et 0,16 kg/m^3/j respectivement, contre 0,79 ± 0,08 kg/m^3/j et 0,34 ± 0,02 kg/m^3/j respectivement pour les autres campagnes.

De plus, à la différence de la décantation, les matières oxydables et la pollution dissoute sont efficacement éliminées au cours du traitement biologique. En effet, des colonies de bactéries hétérotrophes aérobies présentes sur le 1er étage de la biofiltration sont responsables de la biodégradation de la pollution carbonée (Rocher *et al.*, 2006). En plus des mécanismes biologiques, la DCO est abattue par piégeage des particules.

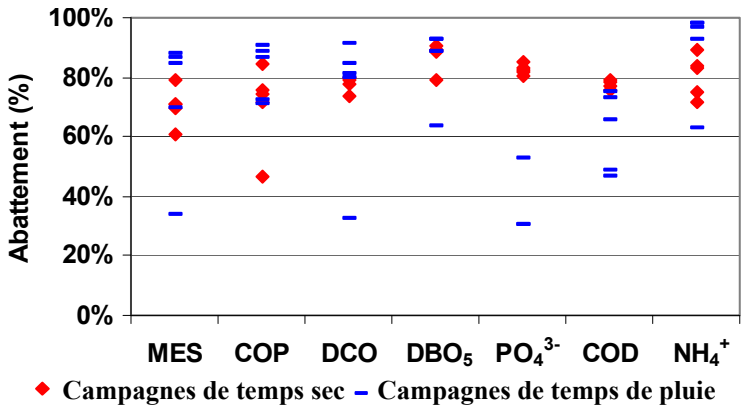


Figure 149 : Abattements des paramètres globaux en traitement secondaire sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Par temps de pluie, les performances de la biofiltration restent élevées malgré la mise en dérivation d'un étage. En particulier, il n'y a pas de différence significative entre les abattements des campagnes de temps sec et de temps de pluie, à l'exception des orthophosphates et du COD (test $KW_{\alpha 5\%}$).

L'abattement de l'ammonium est très élevé et tend à augmenter par temps de pluie. Ceci résulte d'une part de la dilution des effluents par les eaux pluviales faiblement chargées et d'autre part du bon fonctionnement de l'étage de nitrification. En effet, la nitrification permet une élimination médiane de l'ammonium de 97 % pour des charges appliquées de 0,8-1 kg $N/m^3/j$ (Rocher *et al.*, 2008). Selon ces auteurs, des rendements supérieurs à 90 % ont été obtenus y compris pour des charges allant jusqu'à 1, 2 kg $N/m^3/j$. De plus, il a été montré que l'étape de nitrification est amorcée dès le premier étage, où environ 30 % de l'ammonium est nitrifié, soit 0,02 kg $N/m^3/j$ (Rocher *et al.*, 2006).

Pour les MES et le COP, l'abattement tend à augmenter par temps de pluie, ce qui peut s'expliquer par les concentrations dans les eaux décantées plus élevées par temps de pluie.

Pour les orthophosphates, le calcul de l'abattement n'a pas pu être réalisé pour les deux campagnes ayant les plus fortes proportions d'eaux pluviales (concentration dans les eaux décantées inférieure à la limite de quantification). Pour les trois autres campagnes de temps de pluie, l'abattement moyen est de 38 %, comparé à 82 % par temps sec. Cela peut être dû à la fois à des concentrations dans les eaux décantées bien plus faibles par temps de pluie mais également au changement de configuration de la biofiltration. En effet, par temps sec, le phosphore est partiellement assimilé par la biomasse sur trois étages consécutifs. Par temps de pluie, l'effluent est traité au maximum par deux étages.

Concernant le COD, l'abattement moyen est de 62 % par temps de pluie contre 78 % par temps sec. Cette différence peut être attribuée en partie aux faibles concentrations en COD par temps de pluie dans les eaux brutes et les eaux décantées. Cette diminution est surtout due à la dégradation plus limitée de la pollution carbonée en configuration temps de pluie, notamment sur le 3ème étage.

Les concentrations des paramètres globaux dans les effluents secondaires sont données Figure 150 (moyenne ± écart-type). Les orthophosphates n'y figurent pas du fait que leur concentration est inférieure à la limite de quantification (0,1 mg/L) dans 8 campagnes sur 10.

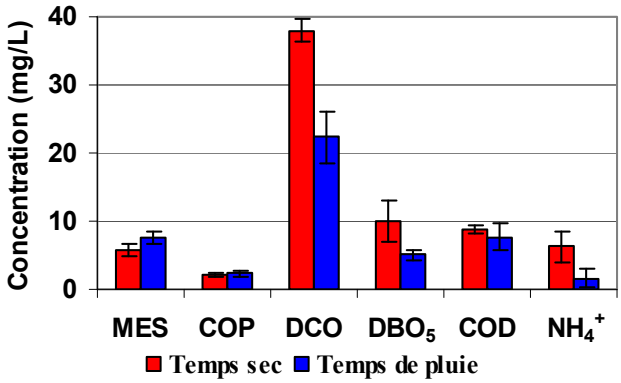


Figure 150 : Concentrations en paramètres globaux dans les effluents secondaires de Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Malgré la mise en dérivation d'un étage de la biofiltration par temps de pluie, la qualité des effluents secondaires n'est pas altérée. Au contraire, les concentrations en matières oxydables et en ammonium dans les rejets sont inférieures par temps de pluie.

Si les concentrations en ammonium sont inférieures dans les rejets de temps de pluie, c'est en revanche l'inverse pour les nitrates. En effet, l'ammonium est converti en nitrites puis en nitrates sur le deuxième étage mais par temps de pluie, la dénitrification n'a pas lieu du fait de la configuration spécifique du troisième étage de la biofiltration (Figure 151). Dans ces conditions, l'étage dérivé est aéré, ce qui ne permet pas de convertir les nitrates en azote gazeux. Par conséquent, les concentrations en nitrates sont comprises entre 10 et 22 mg/L par temps de pluie alors qu'elles ne dépassent pas 7 mg/L par temps sec.

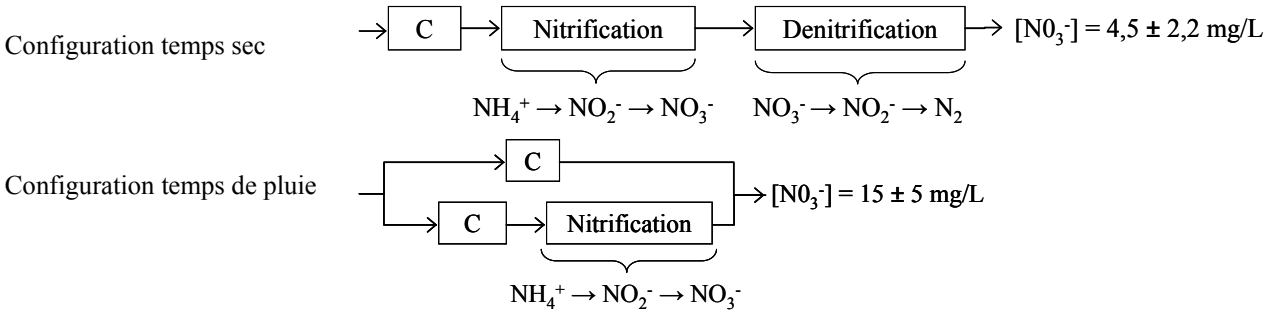


Figure 151 : Influence de la configuration de Seine-Centre sur la concentration en nitrates dans les eaux traitées

La différence entre les configurations de temps sec et de temps de pluie n'est pas aussi marquée au niveau des nitrites : la concentration dans les effluents secondaires s'élève à 1,60 ± 0,18 mg/L par temps sec et à 0,14 ± 0,11 mg/L par temps de pluie.

Il semble donc que la configuration de la biofiltration spécifique au temps de pluie n'ait pas d'impact négatif sur la qualité des rejets en paramètres globaux, excepté pour les nitrates.

1.2.TRAITEMENT PAR BOUES ACTIVEES SUR SEINE-AMONT

La Figure 152 illustre les abattements des paramètres globaux obtenus au cours du traitement biologique par boues activées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie. L'élimination des paramètres globaux par décantation classique s'est révélée modérée (Chapitre 9, paragraphe 1.2). A l'inverse, au cours du traitement boues activées, l'abattement moyen des paramètres globaux est supérieur à 90 % par temps sec, sauf pour le COD et les PO_4^{3-} (83 et 76 % respectivement). De plus, ces taux d'élimination sont stables d'une campagne à une autre. Ainsi, le coefficient de variations de l'abattement des paramètres globaux est inférieur à 1 % par temps sec, à l'exception des orthophosphates (de l'ordre de 10 %).

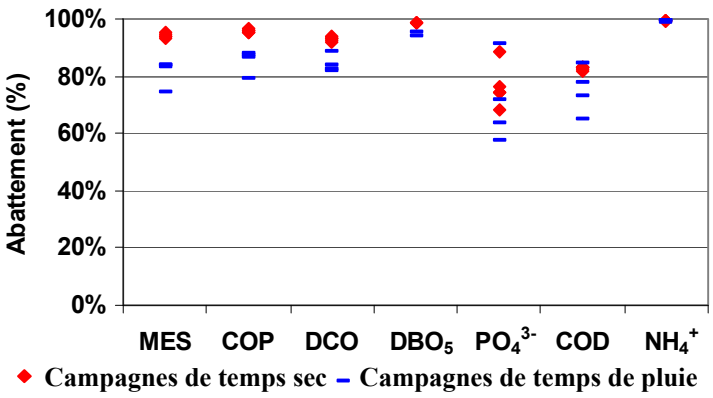


Figure 152 : Abattements des paramètres globaux en traitement secondaire sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Par temps de pluie, les performances des boues activées sont dans l'ensemble légèrement plus faibles que par temps sec. La différence est significative (test $KW_{\alpha 5\%}$) pour la pollution particulaire (MES et COP) et les matières oxydables (significatif pour la DCO mais nombre de valeurs insuffisant pour la DBO_5). Les abattements restent néanmoins supérieurs à 80 % pour la plupart des paramètres.

Le ratio DCO/DBO_5 permet d'estimer la biodégradabilité de l'effluent. Ce ratio n'a pu être calculé que dans un nombre limité de campagnes du fait que certaines valeurs de DBO_5 sont indisponibles. Toutefois, les valeurs obtenues (2,54 ± 0,38 pour n = 3 par temps sec et 2,39 ± 0,25 pour n = 2 par temps de pluie) ne permettent pas de distinguer une différence de biodégradabilité entre les eaux décantées de temps sec et de temps de pluie. Les écarts d'abattements observés ne sont donc pas dus à une réduction de la biodégradabilité de l'effluent.

L'augmentation des vitesses ascensionnelles dans le clarificateur (de 0,68 ± 0,02 m/h par temps sec à 1,08 ± 0,09 m/h par temps de pluie) peut expliquer les moins bonnes performances vis-à-vis des pollutions particulaires. Il se peut en effet que certains flocs ne décantent pas dans les conditions de temps de pluie. De plus, les charges de MES et de COP dans les eaux décantées sont significativement plus élevées par temps de pluie (test $KW_{\alpha 5\%}$). Enfin, concernant les matières oxydables et le COD, il est possible que la réduction du temps de séjour d'une part (Chapitre 5, Figure 59) et les conditions d'aération d'autre part soient à l'origine des moins bonnes performances par temps de pluie. En effet, un taux d'aération et un brassage insuffisants peuvent conduire à d'importants dysfonctionnements biologiques (Canler, 2005).

Les concentrations en paramètres globaux (moyenne ± écart-type) dans les effluents secondaires de Seine-Amont sont présentées Figure 153.

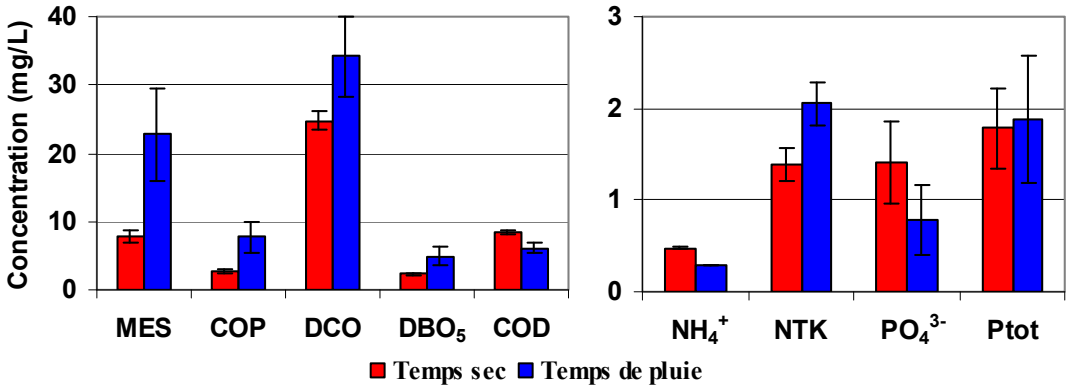


Figure 153 : Concentrations en paramètres globaux dans les effluents secondaires de Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Les concentrations par temps de pluie sont significativement plus élevées pour les pollutions particulaires et oxydables, ainsi que pour le NTK (test $KW_{\alpha 5\%}$). L'azote organique, deuxième composant du NTK après l'azote ammoniacal, est majoritairement sous forme particulaire ammonifiable dans les eaux usées (Deronzier *et al.*, 2002). L'augmentation du NTK dans les effluents secondaires par temps de pluie suggère que la fraction organique particulaire est moins bien éliminée par temps de pluie, à l'image des MES et du COP.

A l'inverse, les concentrations par temps de pluie sont plus faibles pour les pollutions dissoutes (COD, NH_4^+ et PO_4^{3-}), ce qui résulte des concentrations diluées dans les eaux décantées.

On notera qu'à la différence de Seine-Centre, les effluents secondaires de Seine-Amont sont moins chargés en nitrates par temps de pluie (12 ± 2 mg N/L) que par temps sec (20 ± 1 mg N/L). De plus, les nitrites sont systématiquement inférieurs à la limite de quantification (0,02 mg N/L) quelles que soient les conditions. Ceci reflète un apport moindre en NH_4^+ par temps de pluie mais résulte surtout du fonctionnement du procédé. En effet, sur Seine-Amont, la dénitrification a lieu en zone anoxie (du fait de l'apport de nitrates par recirculation de liqueurs mixtes issues de la zone d'aération) ; la nitrification a lieu après, en zone d'aération.

1.3. PARAMETRES GLOBAUX : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS SECONDAIRES

En termes d'abattements, le procédé de boues activées conduit à de meilleurs résultats, aussi bien par temps sec que par temps de pluie (Figure 154). L'élimination des paramètres globaux est très stable par temps sec, notamment pour les boues activées. Par temps de pluie, les abattements des matières particulaires et oxydables diminuent légèrement sur Seine-Amont et une plus grande variabilité est observée. Les performances du procédé boues activées restent néanmoins très élevées et supérieures à celles de la biofiltration. Ceci s'explique par un temps de séjour supérieur à 15-20 h qui permet de « tamponner » les fortes charges hydrauliques ou de polluants.

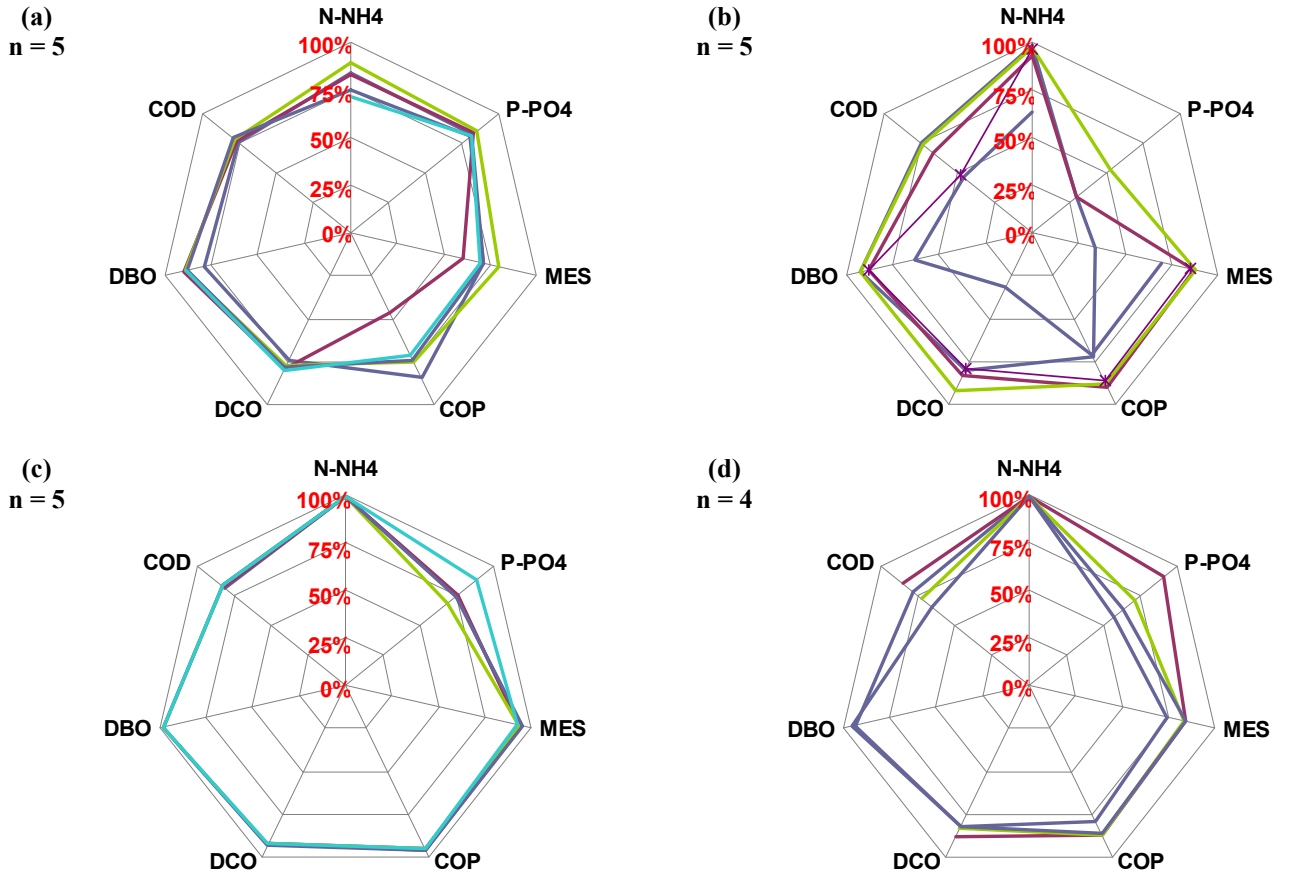


Figure 154 : Abattements des paramètres globaux en traitement secondaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d)

Cependant, il est important de noter que dans le cas de Seine-Centre, une part importante de la pollution est éliminée au cours de la décantation physico-chimique. Aussi, la comparaison des deux procédés sur la base des abattements n'est pas suffisante. En termes de concentrations dans les effluents secondaires, les ordres de grandeur sont équivalents entre les deux STEP (Figure 155).

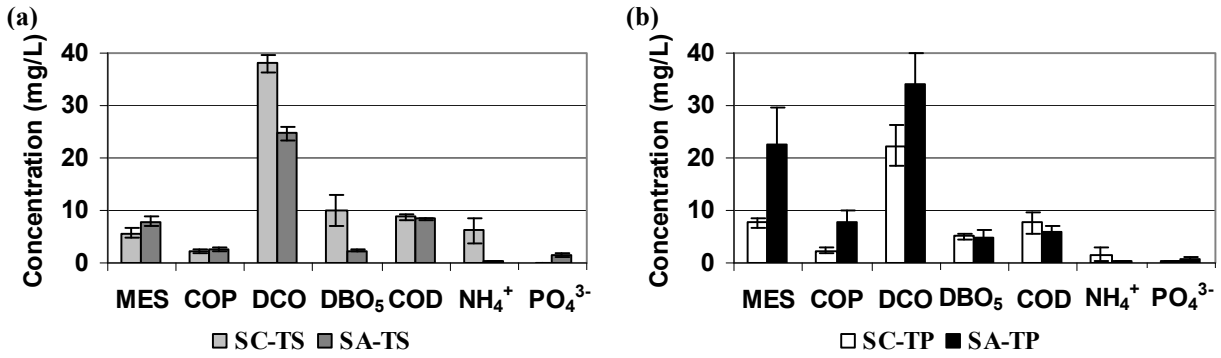


Figure 155 : Concentrations en paramètres globaux (moyenne ± écart-type) dans les effluents secondaires de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b)

Les principales différences concernent la DCO et la DBO_5 par temps sec (davantage éliminées sur Seine-Amont) et les MES et le COP par temps de pluie (les niveaux restent élevés sur Seine-Amont). De plus, sur Seine-Centre, la configuration de temps de pluie ne permet pas de réaliser la dénitrification, ce qui conduit à des concentrations de nitrates bien plus élevées que par temps sec.

2. PBDE EN TRAITEMENT BIOLOGIQUE

2.1. TRAITEMENT DES PBDE PAR BIOFILTRATION SUR SEINE-CENTRE

Les PBDE dans les effluents secondaires sur Seine-Centre ont été quantifiés systématiquement dans la phase particulaire. En revanche, ils n'ont pas été quantifiés en phase dissoute, à l'exception des BDE-47 et BDE-99, quantifiés ponctuellement. Pour le BDE-99, l'abattement médian de la phase dissoute par temps sec est de 64 % ; pour le BDE-47, l'abattement est supérieur à 47 % (n = 2).

La Figure 156 illustre les abattements des PBDE en phase particulaire obtenus par biofiltration. Comprises entre 71 et 85 %, les performances de temps sec sont élevées et répétables sur les cinq campagnes (CV% inférieur à 10 % pour tous les congénères). L'élimination des quatre congénères est significativement corrélée à l'abattement des MES (matrice de corrélation de Pearson, $\alpha = 0,05$). De plus, Rocher *et al.* (2006) ont montré que l'unité de biofiltration de Seine-Centre retenait 75 % des MES entrantes, principalement au niveau du premier étage. Il est possible que les PBDE en phase particulaire soient abattus au cours de la biofiltration par les mêmes mécanismes physiques que pour les MES.

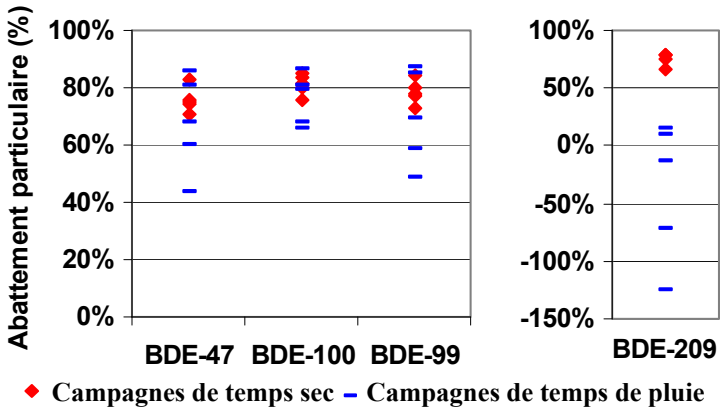


Figure 156 : Abattements des PBDE (fraction particulaire) par biofiltration sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Par temps de pluie, les performances de la biofiltration restent élevées vis-à-vis des PBDE légers, avec des abattements compris entre 44 et 86 %. Des abattements de plus de 80 % ont été obtenus pour les deux campagnes ayant les concentrations les plus élevées dans les eaux décantées. Aussi, la mise en dérivation d'un étage de la biofiltration ne semble pas avoir d'impact sur l'élimination des PBDE légers.

Le cas du BDE-209 est très différent : alors que les performances de temps sec sont de 75 ± 6 %, l'élimination du BDE-209 par temps de pluie ne dépasse pas 15 % (Figure 156). Dans 3 campagnes sur 5, les concentrations dans les effluents secondaires sont même supérieures à celles des eaux décantées, soulignant une production de BDE-209. Pourtant, un abattement élevé des MES est observé, conduisant à des concentrations dans les effluents secondaires de 5,7 ± 0,9 mg/L par temps sec et de 7,6 ± 1,0 mg/L par temps de pluie.

Les fortes concentrations en BDE-209 par temps de pluie sont à rapprocher des très fortes teneurs observées dans les MES des effluents secondaires (Figure 157). Par temps sec (couleur rouge), une légère baisse des teneurs est observée entre les MES des eaux décantées et des effluents secondaires. Par temps de pluie (couleur bleue), la tendance est inversée, suggérant un enrichissement de la phase particulaire en PBDE par temps de pluie.

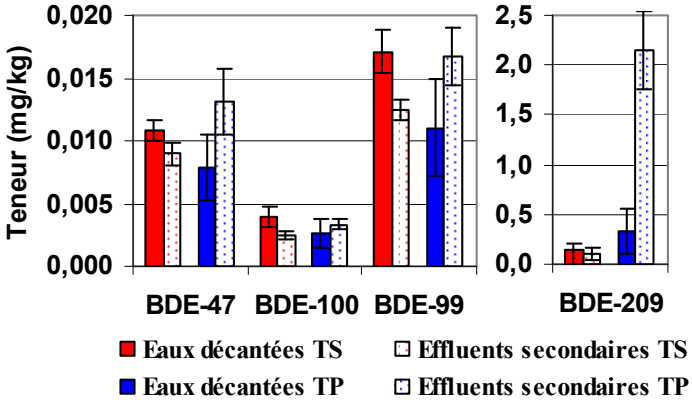


Figure 157 : Teneurs (moyenne ± écart-type) en PBDE sur Seine-Centre dans les MES des eaux décantées et des effluents secondaires par temps sec et par temps de pluie

Pour le BDE-209, l'augmentation des teneurs dans les MES des effluents secondaires de temps de pluie est très marquée, avec des teneurs 3 à 14 fois plus élevées que dans les MES des eaux décantées, tandis que ce ratio ne dépasse pas 2,5 pour les PBDE légers. Il est difficile d'expliquer les fortes teneurs en BDE-209 obtenues par temps de pluie. Les analyses des PBDE dans les effluents secondaires pour les campagnes de temps sec et pour quatre campagnes de temps de pluie ont été réalisées lors d'une même série. La cinquième campagne de temps de pluie a été passée dans une autre série mais des résultats similaires ont été obtenus. Les cinq campagnes de temps de pluie sont relativement répétables, avec une teneur moyenne dans les MES de 2,2 ± 0,4 mg/kg. Il est donc exclu qu'il s'agisse d'une erreur analytique. A l'heure actuelle, aucune explication plausible ne peut être apportée pour justifier les fortes teneurs du BDE-209. L'absence d'élimination de ce composé par temps de pluie peut être liée à la dérivation du 3ème étage de biofiltration. Il se peut également qu'il y ait une discrimination au niveau de la rétention de certaines particules au sein de la biofiltration. Pour étayer ces hypothèses, des analyses complémentaires seraient nécessaires.

En termes de concentrations, les PBDE légers en phase particulaire ne dépassent pas 0,13 ng/L dans les effluents secondaires (Figure 158). Les concentrations en phase dissoute pour les BDE-47 et BDE-99 lorsqu'elles sont mesurées sont inférieures à 0,26 ng/L. Pour ces molécules, la phase dissoute est majoritaire lorsqu'elle est quantifiée et représente 52 à 76 %.

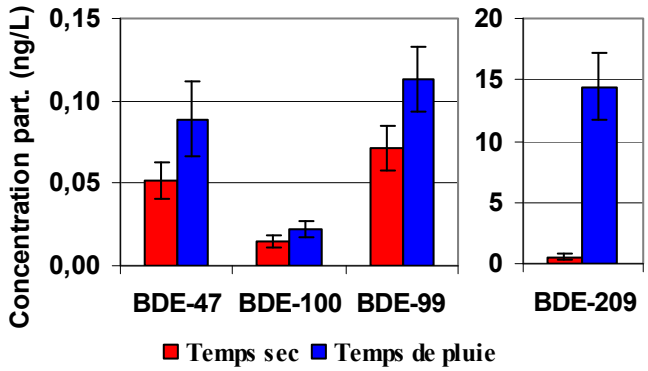


Figure 158 : Concentrations des PBDE en phase particulaire dans les effluents secondaires sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)

Sur Seine-Centre, les effluents secondaires sont rejetés directement dans la Seine, sans traitement tertiaire. La concentration totale des 6 congénères (somme ou Σ_6) concernés par la NQE applicable dans le milieu récepteur (congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154) reste proche de la valeur seuil définie à 0,5 ng/L. Selon les règles de calcul considérées dans cette étude (voir chapitre 7), cette somme peut atteindre près de 2 ng/L dans les effluents secondaires, avant dilution dans le milieu récepteur. En effet, pour les campagnes de temps sec, Σ_6 ne dépasse pas 0,48 ng/L lorsque les valeurs inférieures à la LQ sont remplacées par zéro (valeur moyenne de 0,32 ± 0,09 ng/L). Cependant, en remplaçant les valeurs inférieures à la LQ par la LQ, Σ_6 atteint 1,38 ng/L (valeur moyenne de 1,30 ± 0,06 ng/L). Pour les campagnes de temps de pluie, les valeurs de Σ_6 sont un peu plus élevées mais restent inférieures à 2 ng/L. Ceci signifie qu'un facteur 4 de dilution des effluents secondaires suffit à respecter la NQE des PBDE dans le milieu récepteur.

Le BDE-209 n'est pas inclus dans la NQE des PBDE ; c'est pourtant le congénère majoritaire pour lequel la concentration totale est régulièrement supérieure à 0,5 ng/L. En effet, dans les effluents secondaires de temps sec, la concentration moyenne en phase particulaire est de 0,57 ± 0,29 ng/L ; dans ceux de temps de pluie, elle s'élève à 14,4 ± 2,7 ng/L. Les concentrations du BDE-209 en phase dissoute ne sont pas connues car elles sont inférieures à la limite de quantification qui s'élève à 2,7 ng/L.

2.2.TRAITEMENT DES PBDE PAR BOUES ACTIVEES SUR SEINE-AMONT

La plupart des analyses en phase dissoute effectuées sur les 9 campagnes de Seine-Amont ont conduit à des valeurs inférieures aux LQ. Les concentrations totales n'ont donc pas pu être calculées et seuls les abattements des PBDE en phase particulaire sont détaillés par la suite.

Au cours du traitement biologique par boues activées, une part élevée des PBDE est abattue en phase particulaire, aussi bien par temps sec que par temps de pluie (Figure 159). Par temps sec, l'élimination des PBDE est comprise entre 77 et 95 %. Par temps de pluie, les abattements sont un peu plus faibles, compris entre 62 et 91 %. Ces abattements sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les MES et le COP. D'ailleurs, pour les campagnes de temps de pluie, des corrélations sont observées entre l'abattement des MES et du COP d'une part et des PBDE légers d'autre part (R^2 compris entre 0,803 et 0,967). De plus, la corrélation de Pearson entre les MES et les BDE-47 et BDE-99 est significative au seuil $\alpha = 0,05$. Le BDE-209 semble présenter un comportement analogue mais pour autant, aucune corrélation avec les MES n'a pu être mise en évidence.

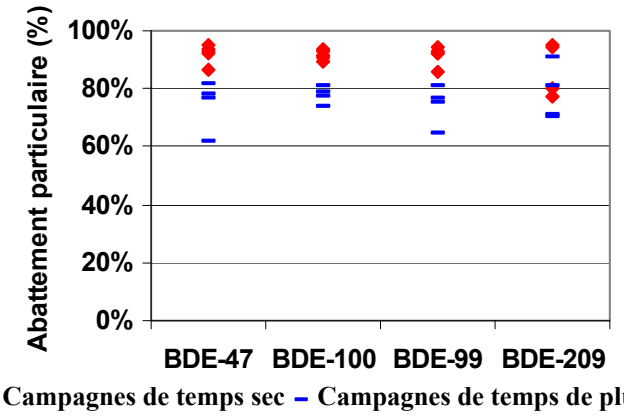


Figure 159 : Abattements des PBDE (fraction particulaire) par boues activées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Le fort abattement des PBDE en phase particulaire au cours du traitement biologique par boues activées est probablement lié à la sorption des molécules sur les boues d'une part, et au clarificateur couplé au bassin biologique d'autre part. En effet, l'élimination des PBDE dans la filière eau de la STEP conduit généralement à un important transfert des polluants dans les boues, évalué à plus de 90 % (Chapitre 2, Tableau 34). Pour le vérifier, il serait nécessaire de faire un bilan complet sur la STEP en analysant des échantillons de boues.

Les concentrations des PBDE en phase particulaire sont illustrées Figure 160. Les concentrations des PBDE légers dans les effluents secondaires ne dépassent pas 0,21 ng/L par temps sec. Par temps de pluie, les concentrations sont significativement plus élevées, les valeurs maximales atteignant 0,73 ng/L, avec des valeurs moyennes de 0,40 ng/L pour le BDE-47 et de 0,50 ng/L pour le BDE-99. Pour le BDE-209, les niveaux de concentrations sont nettement plus élevés : la concentration moyenne est de 4,3 ± 2,2 ng/L par temps sec et de 8,2 ± 2,2 ng/L par temps de pluie. La différence entre les concentrations de temps de pluie et celles de temps sec peut s'expliquer par des abattements plus faibles par temps de pluie, probablement liés à un temps de séjour plus court dans le bassin biologique et à des vitesses ascensionnelles plus élevées dans le clarificateur. La même observation a été faite pour les MES, qui atteignent 23 ± 7 mg/L dans les effluents secondaires de temps de pluie contre 8 ± 1 mg/L dans ceux de temps sec.

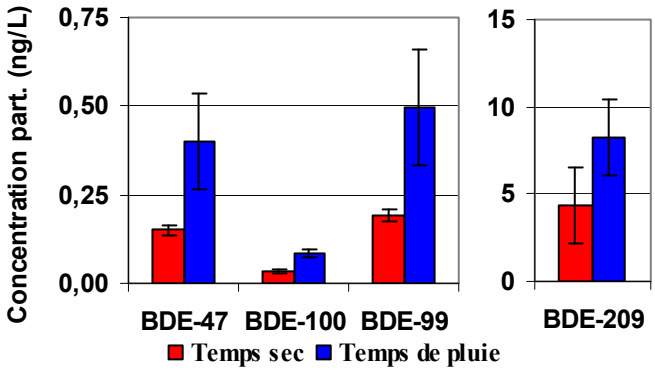


Figure 160 : Concentrations des PBDE en phase particulaire dans les effluents secondaires sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie (moyenne ± écart-type)

Les effluents secondaires de Seine-Amont sont ensuite acheminés sur une unité de clarifloculation en traitement tertiaire. Cet ouvrage n'a pas été étudié dans le cadre de cette thèse mais il est très probable que les eaux rejetées présentent des concentrations totales pour la somme des 6 congénères concernés par la NQE inférieures à 0,5 ng/L, avant même dilution dans le milieu récepteur.

Les teneurs en PBDE évoluent légèrement entre les MES des eaux décantées et des effluents secondaires. En particulier, les particules collectées en sortie de boues activées montrent des teneurs plus fortes (Figure 161). Une augmentation des teneurs avait également été observée entre les MES des eaux brutes et des eaux décantées. Ceci suggère que les PBDE seraient préférentiellement associés aux particules les moins bien éliminées par le traitement en STEP, c'est-à-dire les particules fines. Des analyses sur les PBDE couplées à des études de granulométrie permettraient de mieux comprendre les processus de sédimentation des PBDE.

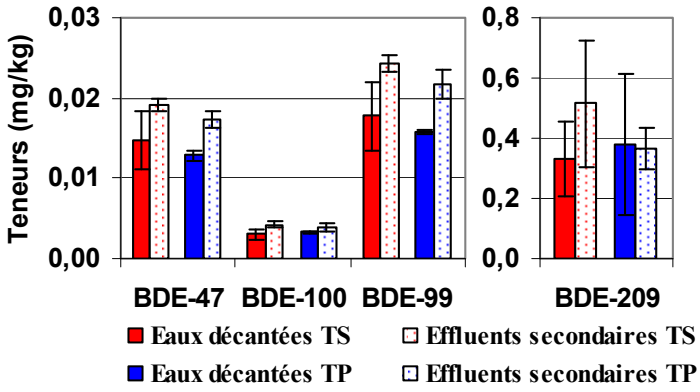


Figure 161 : Teneurs (moyenne ± écart-type) en PBDE sur Seine-Amont dans les MES des eaux décantées et des effluents secondaires par temps sec et par temps de pluie

2.3.PBDE : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS SECONDAIRES

En termes d'abattement des PBDE, les performances de la biofiltration et du traitement par boues activées sont très élevées, notamment pour la phase particulaire (Figure 162). Les abattements des PBDE semblent liés à ceux des MES ; des corrélations significatives entre les deux ont été trouvées dans certains cas. Par temps de pluie, les performances sont légèrement altérées pour les deux procédés (Figure 162). Dans le cas de Seine-Amont, un temps de séjour plus court dans le bassin biologique et des vitesses ascensionnelles plus importantes dans le clarificateur peuvent expliquer cet écart. Dans le cas de Seine-Centre, la mise en dérivation d'un étage de la biofiltration peut en être la cause. Cependant, la différence majeure entre les deux procédés est relative à l'élimination quasi-nulle du BDE-209 sur la biofiltration par temps de pluie (Figure 162b).

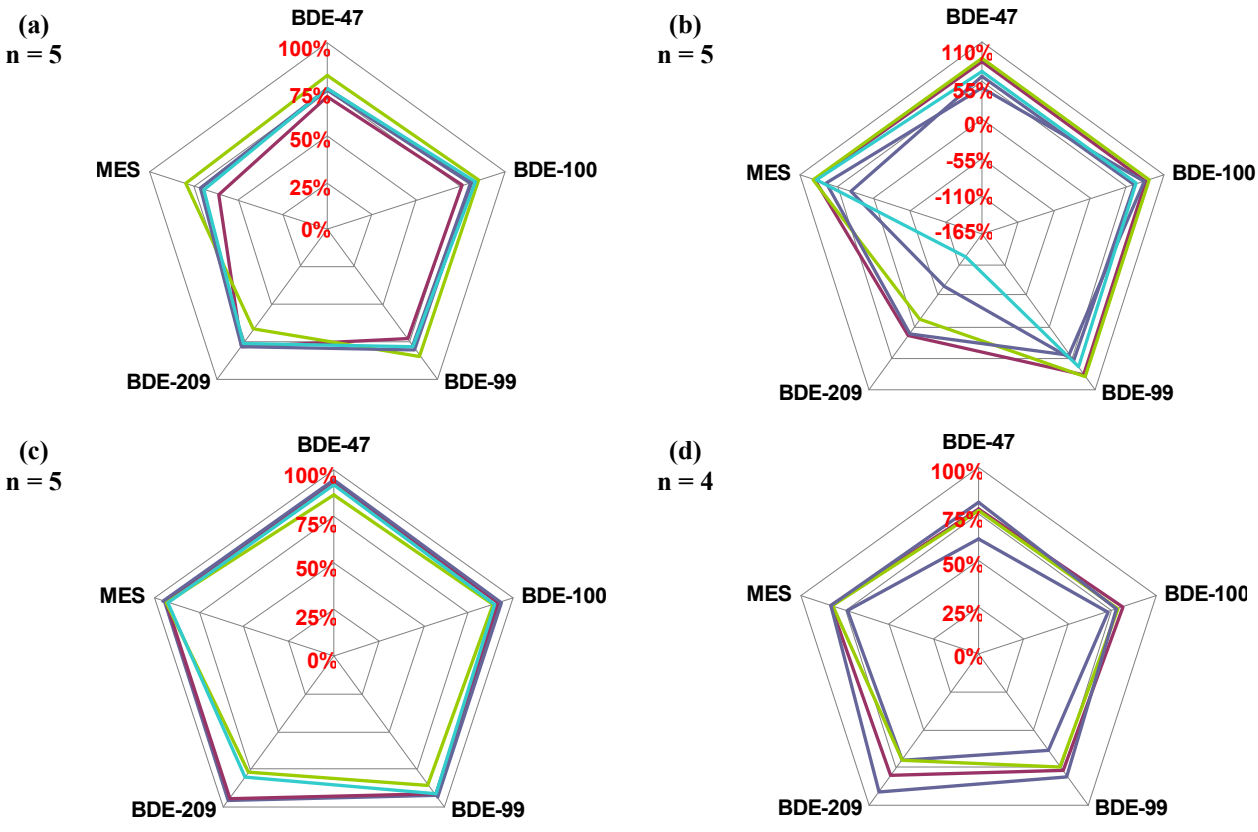


Figure 162 : Abattements des PBDE (fraction particulaire) et des MES en traitement secondaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d)

En termes de concentrations, les effluents secondaires de Seine-Amont restent globalement plus contaminés que ceux de Seine-Centre, aussi bien par temps sec que par temps de pluie (Figure 163). Par temps sec, cela peut s'expliquer par les concentrations bien plus fortes observées sur Seine-Amont dans les eaux brutes et les eaux décantées. Par temps de pluie, le procédé de boues activées semble davantage impacté que le procédé de biofiltration, notamment par des vitesses ascensionnelles plus élevées dans le clarificateur. Il ne faut pas oublier que l'unité de biofiltration est modulable : le nombre de biofiltres en fonctionnement est ajusté au volume entrant, d'où les bonnes performances par temps de pluie.

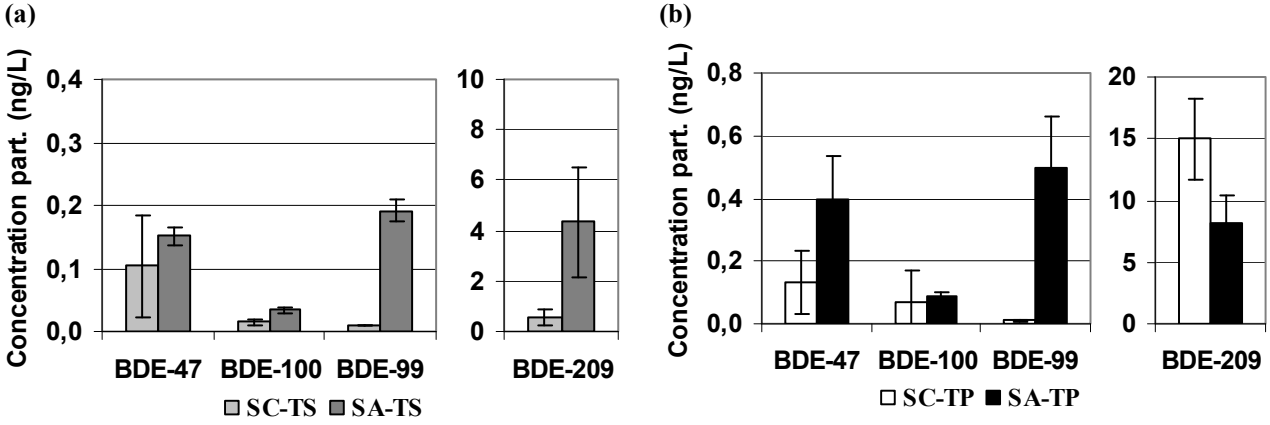


Figure 163 : Concentrations des PBDE en phase particulaire (moyenne ± écart-type) dans les effluents secondaires de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b)

3. AP EN TRAITEMENT BIOLOGIQUE

3.1. TRAITEMENT DES AP PAR BIOFILTRATION

3.1.1. FRACTION TOTALE DES AP SUR SEINE-CENTRE

Les abattements des AP sur la fraction totale par biofiltration sont relativement dispersés (Figure 164). Les valeurs moyennes, dans l'ensemble élevées (entre 25 et 66 % par temps sec et entre 57 et 85 % par temps de pluie selon les composés), cachent de fortes disparités. En effet, les abattements sont en fait compris entre 16 et 97 %.

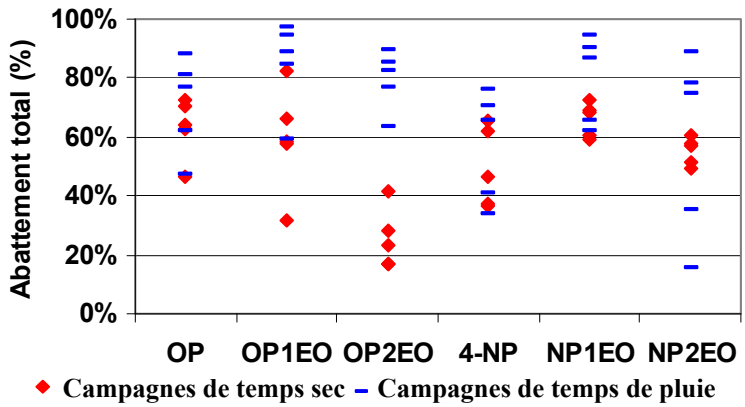


Figure 164 : Abattements des AP (fraction totale) par biofiltration sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

D'après les résultats sur la fraction totale, il semblerait que l'abattement des AP ne soit pas affecté par la mise en dérivation d'un étage de la biofiltration. En effet, par temps de pluie, les abattements ont tendance à être plus élevés et moins dispersés. De plus, les AP se comportent de façon similaire par temps de pluie, des corrélations significatives étant obtenues entre les abattements des OP1EO, 4-NP, NP1EO et NP2EO (test $KW_{\alpha 5\%}$).

Les concentrations totales en AP dans les effluents secondaires (moyenne ± écart-type) sont illustrées Figure 165. Les OPEO ne dépassent pas les 15 ng/L et les NPEO ne dépassent pas 170 ng/L, à l'exception de la campagne de temps de pluie du 27/05/10. Pour cette campagne, de fortes teneurs en AP ont été observées dans les MES, conduisant à des fortes concentrations (209 ng/L pour le NP1EO et 343 ng/L pour le NP2EO). La NQE de l'OP fixée à 100 ng/L en moyenne annuelle dans le milieu récepteur n'a été dépassée qu'une seule fois, avec une valeur de 111 ng/L. De même, une seule valeur du 4-NP à 378 ng/L a dépassé sa NQE, fixée à 300 ng/L en moyenne annuelle dans le milieu récepteur.

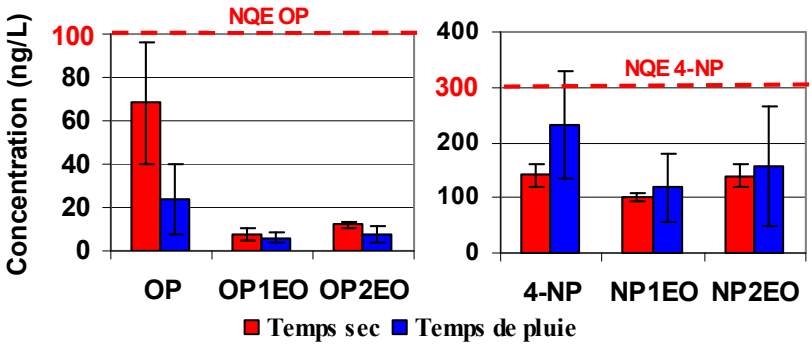


Figure 165 : Concentrations en AP (fraction totale) dans les effluents secondaires sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

L'efficacité de la station Seine-Centre (décantation physico-chimique lamellaire couplée à la biofiltration) vis-à-vis des AP paraît donc suffisante au regard des limites réglementaires fixées pour le milieu naturel. De plus, la station Seine-Centre semble en mesure de traiter ces polluants aussi bien dans les conditions optimales de fonctionnement (par temps sec) qu'en fonctionnement dégradé (par temps de pluie). Comparées aux valeurs de la littérature, les concentrations en AP sur Seine-Centre se situent dans la fourchette basse (Chapitre 2, Tableau 36). Les concentrations en OP sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Ying *et al.* (2008), comprises entre 12 et 66 ng/L. Les concentrations en 4-NP et NP1-2EO sont en revanche bien plus faibles que la plupart des valeurs rapportées dans la littérature, de l'ordre du µg/L. Les valeurs les plus proches sont celles rapportées par Bertanza *et al.* (2011), comprises entre 290 et 960 ng/L et celles de Clara *et al.* (2007), comprises en moyenne entre 406 et 742 ng/L.

3.1.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES AP SUR SEINE-CENTRE

La distinction entre abattements sur phases dissoute et particulaire permet de mieux appréhender les mécanismes qui conduisent à l'élimination des AP. Par exemple, l'abattement de la phase dissoute des AP au cours de la biofiltration peut refléter des procédés de biotransformation. Ainsi, au cours d'un screening réalisé sur la biofiltration de Seine-Centre par temps sec, des abattements du 4-NP en phase dissoute compris entre 10 et 60 % ont été observés (Gasperi *et al.*, 2010c). Dans notre cas, les abattements des AP en phase dissoute sont compris entre 13 et 87 % par temps sec et entre 20 et 97 % par temps de pluie (Figure 166a). La configuration de temps de pluie de la biofiltration n'altère pas l'élimination des AP en phase dissoute. Au contraire, des abattements légèrement plus élevés sont observés. Ceci peut être lié en partie au fait que les concentrations des AP en phase dissoute dans les eaux décantées par temps de pluie sont supérieures à celles de temps sec. Il est à noter que l'OP, très faiblement abattu au cours de la décantation physico-chimique du fait de sa prépondérance en phase dissoute, présente en biofiltration des taux d'élimination de la phase dissoute compris entre 53 et 88 %.

Les abattements des AP en phase particulaire restent élevés au cours de la biofiltration (Figure 166b), compris entre 51 et 90 % par temps sec et entre 45 et 97 % par temps de pluie, à l'exception de l'OP. Comme pour les MES et les PBDE, l'élimination de la phase particulaire sur la biofiltration pourrait s'expliquer par des mécanismes physiques sur les biofiltres qui retiennent une partie de la pollution particulaire. Gasperi *et al.* (2010b) ont trouvé également des abattements élevés du 4-NP en phase particulaire par temps sec, compris entre 69 et 93 %.

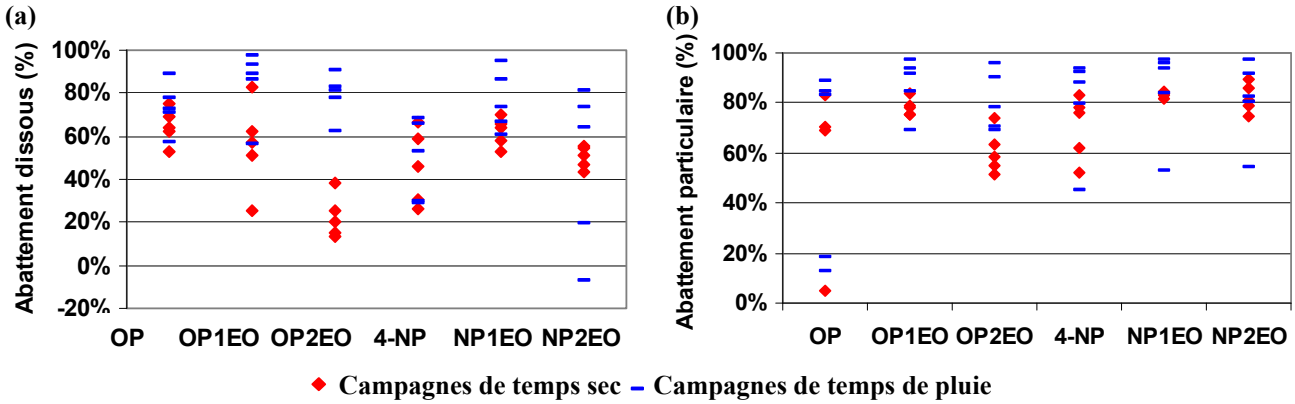


Figure 166 : Abattements des AP en phases dissoute (a) et particulaire (b) par biofiltration sur Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Les valeurs les plus faibles en phase particulaire correspondent à la campagne de temps de pluie du 27/05/10. Pour cette campagne, les faibles abattements observés ne sont pas dus à des faibles abattements en MES mais à des teneurs en AP dans les MES plus élevées en sortie de biofiltration. D'ailleurs, l'abattement particulaire des AP par temps de pluie est inversement corrélé à la teneur des AP dans les MES des effluents secondaires par temps de pluie (corrélations de Pearson significatives au seuil $\alpha = 0{,}05$ pour OP, 4-NP et NP1EO).

Du fait de l'importante élimination des AP particulaires, leur proportion continue de diminuer dans les effluents secondaires pour tous les composés : elle ne représente pas plus de 17 % par temps sec et reste inférieure à 43 % par temps de pluie (Figure 167). Les valeurs par temps de pluie restent plus élevées que par temps sec (l'écart est significatif pour l'OP, le NP1EO et le NP2EO au regard du test $KW_{\alpha 5\%}$).

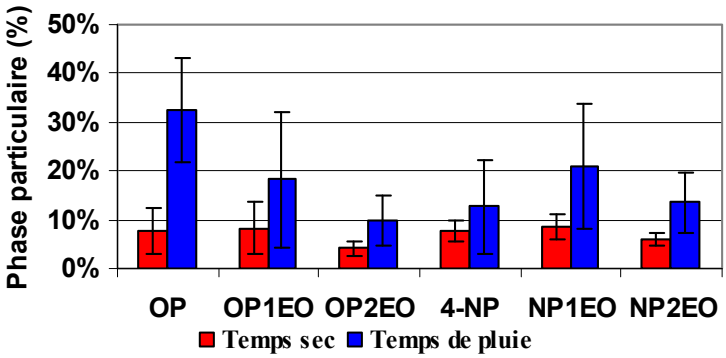


Figure 167 : Proportion des AP en phase particulaire dans les effluents secondaires de Seine-Centre, par temps sec et par temps de pluie

Ces proportions sont proches de celles rapportées pour les composés nonylphénoliques par Stasinakis *et al.* (2008) et Lardy-Fontan (2008), comprises entre 18 et 38 %. Pour Pothitou *et al.* (2008), la phase particulaire des composés octylphénoliques comptait pour moins de 10 %, ce qui est proche de nos valeurs de campagnes de temps sec, comprises entre 3 et 17 %.

Les concentrations en AP en phases dissoute et particulaire dans les effluents secondaires de Seine-Centre sont récapitulées Tableau 78. La phase particulaire, minoritaire dans les effluents secondaires, ne dépasse pas 42 ng/L pour $\sum_6$AP.

Tableau 78 : Concentrations des AP en phases dissoute et particulaire dans les effluents secondaires de Seine-centre (moyenne ± écart-type)

	Campagnes de temps sec		Campagnes de temps de pluie	
	Dissous (ng/L)	Particulaire (ng/L)	Dissous (ng/L)	Particulaire (ng/L)
OP	62,0 ± 22,7	6,1 ± 6,0	15,5 ± 9,4	8,6 ± 7,4
OP1EO	7,2 ± 3,0	0,6 ± 0,3	5,1 ± 2,6	1,1 ± 1,1
OP2EO	11,5 ± 1,5	0,5 ± 0,1	6,6 ± 3,7	0,6 ± 0,3
4-NP	129,5 ± 17,4	10,8 ± 3,6	198,4 ± 70,9	31,8 ± 37,5
NP1EO	93,3 ± 7,4	8,7 ± 2,6	89,9 ± 36,9	28,7 ± 33,5
NP2EO	131,4 ± 17,8	8,4 ± 3,0	132,3 ± 83,0	23,8 ± 26,0

La phase dissoute, largement majoritaire, est de l'ordre de la dizaine de ng/L pour les composés octylphénoliques et de l'ordre de la centaine de ng/L pour les composés nonylphénoliques. Des concentrations en phase dissoute similaires ont été rapportées par Pothitou *et al.* (2008). Seul l'OP présente une concentration moyenne un peu élevée, à l'image de sa forte concentration en phase dissoute dans les eaux brutes.

3.2.TRAITEMENT DES AP PAR BOUES ACTIVEES

3.2.1. FRACTION TOTALE DES AP SUR SEINE-AMONT

A l'image des PBDE et des paramètres globaux, l'abattement des AP sur la fraction totale par boues activées est très élevé : il est compris entre 81 et 99 % par temps sec et entre 66 et 99 % pour les campagnes de temps de pluie (Figure 168). Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour ce type de procédé, souvent supérieures à 80 % ou 90 % (Clara *et al.*, 2005; Lardy-Fontan, 2008; Pothitou *et al.*, 2008).

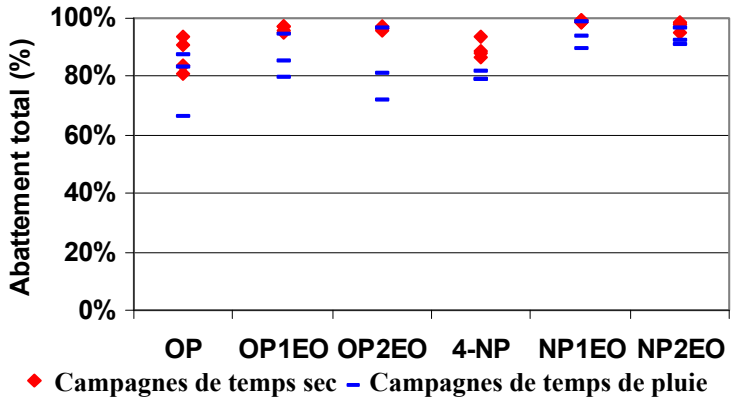


Figure 168 : Abattements des AP (fraction totale) par boues activées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Ces forts abattements sont le résultat de plusieurs facteurs. Tout d'abord, les concentrations dans les eaux décantées sont relativement élevées (de l'ordre de la centaine de ng/L pour les composés octylphénoliques et de plusieurs µg/L pour les composés nonylphénoliques). De plus, au cours du traitement biologique par boues activées, les phénomènes de biodégradation et de sorption peuvent avoir lieu : ce sont les deux principales voies d'élimination des AP évoquées dans la littérature (Pothitou *et al.*, 2008; Stasinakis *et al.*, 2008; Bertanza *et al.*, 2011).

Les concentrations totales en AP dans les effluents secondaires sur Seine-Amont (moyenne ± écart-type) sont illustrées Figure 169. Comme pour les eaux biofiltrées de Seine-Centre, les NQE (moyennes annuelles) applicables dans le milieu récepteur sont respectées avant même passage en traitement tertiaire. En effet, l'OP ne dépasse pas 40 ng/L et le 4-NP atteint une valeur maximale de 270 ng/L. Les concentrations obtenues dans les effluents secondaires sont du même ordre que celles observées sur Seine-Centre et se situent dans la fourchette basse des valeurs de la littérature.

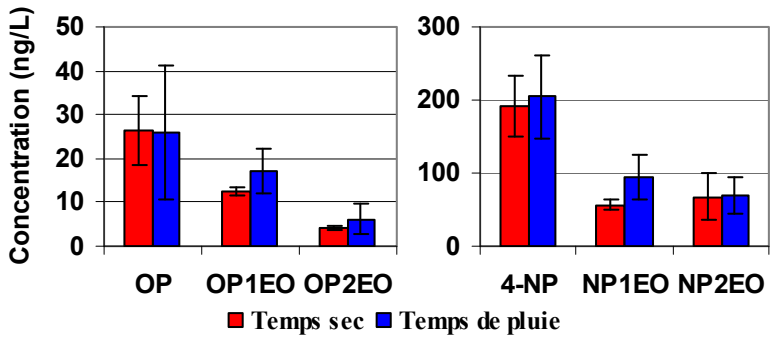


Figure 169 : Concentrations en AP (fraction totale) dans les effluents secondaires sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Au vu de ces résultats, il semble donc que la station Seine-Amont soit en mesure de traiter efficacement les alkylphénols et leurs dérivés éthoxylés. En effet, malgré les concentrations relativement élevées dans les eaux brutes, de plusieurs µg/L pour les composés nonylphénoliques, la concentration totale pour $\sum_6$AP dans les effluents secondaires ne dépasse pas 431 ng/L par temps sec et 560 ng/L par temps de pluie.

3.2.2. FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE DES AP SUR SEINE-AMONT

Alors qu'en traitement primaire la phase dissoute des AP était très peu éliminée sur Seine-Amont, des abattements élevés sont obtenus par traitement de boues activées (Figure 170a). Ils sont compris entre 69 et 98 % par temps sec et entre 45 et 98 % par temps de pluie. Comme pour les paramètres globaux et les PBDE, une légère diminution des abattements est observée pour les AP par temps de pluie. Selon Bertanza *et al.* (2011), l'élimination des AP au cours du traitement biologique par boues activées reflète principalement une biodégradation de ces composés. Des analyses complémentaires ont été menées sur Seine-Amont dans le cadre de la thèse de Mathieu Cladière. Des concentrations en NP1EC de l'ordre de 700 ng/L dans les effluents secondaires contre 100-200 ng/L dans les eaux brutes témoignent de la dégradation aérobie des NPnEO.

Si les AP en phase dissoute semblent être majoritairement éliminés dans le bassin biologique (biodégradés ou « sorbés » sur les boues), les AP en phase particulaire sont davantage éliminés par la clarification (Pothitou *et al.*, 2008). Les abattements des AP en phase particulaire sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour les MES et le COP. S'ils sont faiblement corrélés pour les campagnes de temps sec (corrélation de Pearson significative au seuil $\alpha = 0,05$ uniquement pour le NP1EO), de meilleures corrélations sont observées pour les campagnes de temps de pluie (significatives pour les octylphénols éthoxylés).

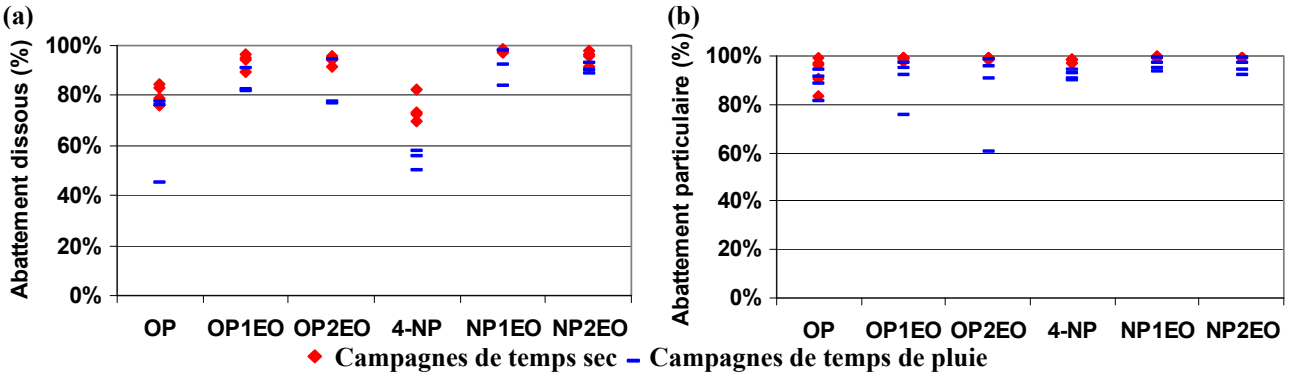


Figure 170 : Abattements des AP en phases dissoute (a) et particulaire (b) par boues activées sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

A l'instar des PBDE et des paramètres globaux, les performances de temps de pluie sont légèrement altérées. Ceci peut résulter de vitesses ascensionnelles plus élevées dans le clarificateur et d'un temps de séjour restreint dans le bassin biologique.

Les concentrations en AP dans les effluents secondaires de Seine-Amont sont récapitulées Tableau 79 pour les phases dissoute et particulaire. Comme pour Seine-Centre, la phase particulaire est très minoritaire, ne dépassant pas 69 ng/L pour $\sum_6$AP par temps sec.

Tableau 79 : Concentrations des AP en phases dissoute et particulaire dans les effluents secondaires de Seine-Amont (moyenne ± écart-type)

	Campagnes de temps sec		Campagnes de temps de pluie	
	Dissous (ng/L)	Particulaire (ng/L)	Dissous (ng/L)	Particulaire (ng/L)
OP	19,7 ± 3,1	5,9 ± 5,1	17,3 ± 10,1	7,4 ± 5,0
OP1EO	10,5 ± 0,9	2,0 ± 0,2	11,9 ± 2,0	5,4 ± 4,5
OP2EO	3,7 ± 0,3	0,6 ± 0,2	4,3 ± 1,8	1,7 ± 1,9
4-NP	167,3 ± 41,5	23,3 ± 6,4	152,2 ± 49,4	53,1 ± 12,4
NP1EO	42,6 ± 7,3	14,2 ± 2,7	53,8 ± 15,8	42,0 ± 16,1
NP2EO	60,0 ± 30,9	7,6 ± 1,9	46,5 ± 18,4	25,1 ± 11,3

Ces concentrations sont très proches de celles observées sur Seine-Centre et de celles rapportées par Pothitou *et al.* (2008).

A l'image des effluents secondaires de Seine-Centre, mais dans une moindre mesure, la proportion de la phase particulaire diminue dans les effluents secondaires de Seine-Amont. En moyenne, elle est comprise entre 13 et 24 % par temps sec et entre 26 et 42 % par temps de pluie (Figure 171).

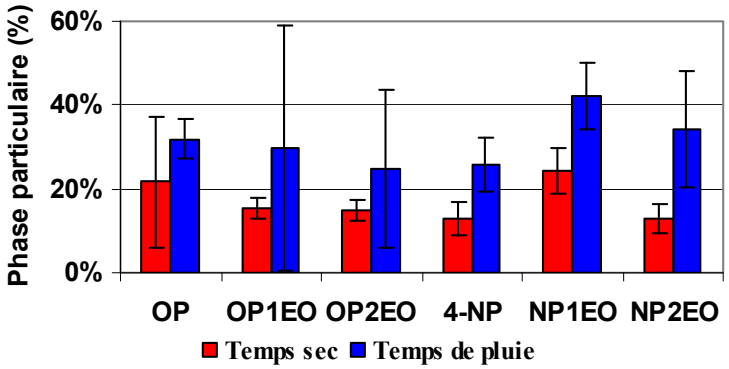


Figure 171 : Proportion des AP en phase particulaire dans les effluents secondaires sur Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Ces proportions sont cohérentes avec celles rapportées par Stasinakis *et al.* (2008) et Lardy-Fontan (2008) pour les composés nonylphénoliques, comprises entre 18 et 38 %. Des pourcentages de phase particulaire de 33 ± 21 % et 13 ± 11 % ont été rapportés pour le 4-NP et l'OP respectivement par Isobe *et al.* (2001).

Tandis que les teneurs des PBDE ont légèrement augmenté entre les MES des eaux brutes et des eaux décantées, celles des AP ont chuté dans les effluents secondaires. En moyenne, elles sont entre 3 et 12 fois plus faibles pour les campagnes de temps sec et entre 2 et 10 fois plus faibles pour les campagnes de temps de pluie (Figure 172). Alors que les concentrations particulaires en PBDE augmentent au cours du traitement sur Seine-Amont, celles des AP diminuent. Cette diminution pourrait résulter d'une discrimination des particules piégées et d'une distribution des AP non homogène selon la taille des particules. Une étude sur la granulométrie des particules sédimentées par clarification permettrait de mieux affiner cette hypothèse. D'autres hypothèses pour expliquer cette diminution des teneurs en AP dans les MES sont envisageables : il peut y avoir une biodégradation des AP dans la phase particulaire ou encore un changement d'équilibre qui conduise au déplacement des molécules vers les boues.

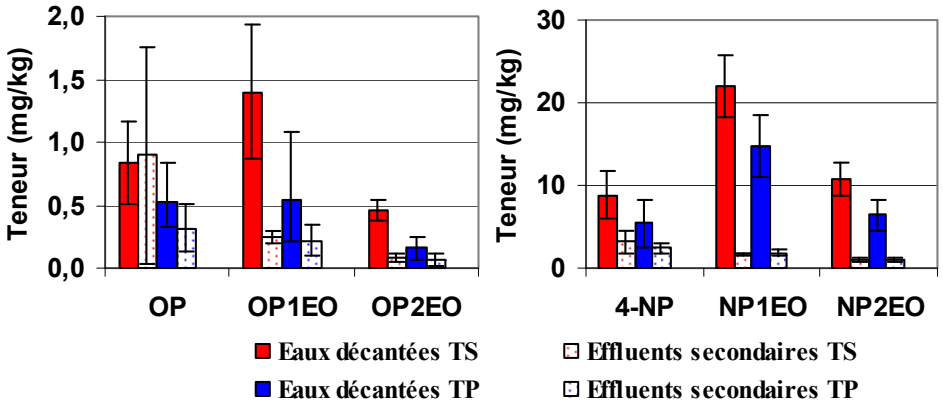


Figure 172 : Teneurs des AP dans les MES des eaux décantées et des effluents secondaires de Seine-Amont, par temps sec et par temps de pluie

Globalement, il y a peu de différences entre les teneurs obtenues dans les MES des effluents secondaires de temps sec et celles de temps de pluie. Les teneurs mesurées dans cette étude sont cohérentes avec les valeurs de la littérature (Tableau 37). Le 4-NP et les NPEO se situent plutôt dans la fourchette basse des valeurs, celles-ci pouvant atteindre des dizaines de mg/kg.

Tableau 80 : Teneurs des AP dans les MES des effluents secondaires en mg/kg, dans la littérature et sur Seine-Amont

Référence	Pays	OP	OP1EO	OP2EO	4-NP	NP1EO	NP2EO
(Isobe *et al.*, 2001)	Japon	1,11 ± 1,31	-	-	9,52 ± 10,26	-	-
(Vega-Morales *et al.*, 2010)	Espagne	0,25	0,28	0,06	1,6	3,4	2,3
(Pothitou *et al.*, 2008)	Grèce	0,110 ± 0,047	0,036 ± 0,025	0,010 ± 0,009	< 0,13	< 0,13	< 0,13
(Gatidou *et al.*, 2007)	Grèce	-	-	-	0,14-2,17	11,1-103	1,12-66,1
Seine-Amont, temps sec	France	0,90 ± 0,86	0,24 ± 0,05	0,08 ± 0,03	3,14 ± 1,42	1,69 ± 0,08	1,01 ± 0,24

3.3.AP : COMPARAISON DES DEUX TRAITEMENTS SECONDAIRES

En termes d'abattements, les profils obtenus sur Seine-Centre et Seine-Amont divergent nettement. En effet, l'abattement des AP sur la fraction totale par temps sec reste modéré sur Seine-Centre (inférieur à 84 %) tandis qu'il est très élevé sur Seine-Amont (jusqu'à 99 %). Par temps de pluie, les performances sur Seine-Centre tendent à s'améliorer tandis qu'elles diminuent légèrement sur Seine-Amont (Figure 173).

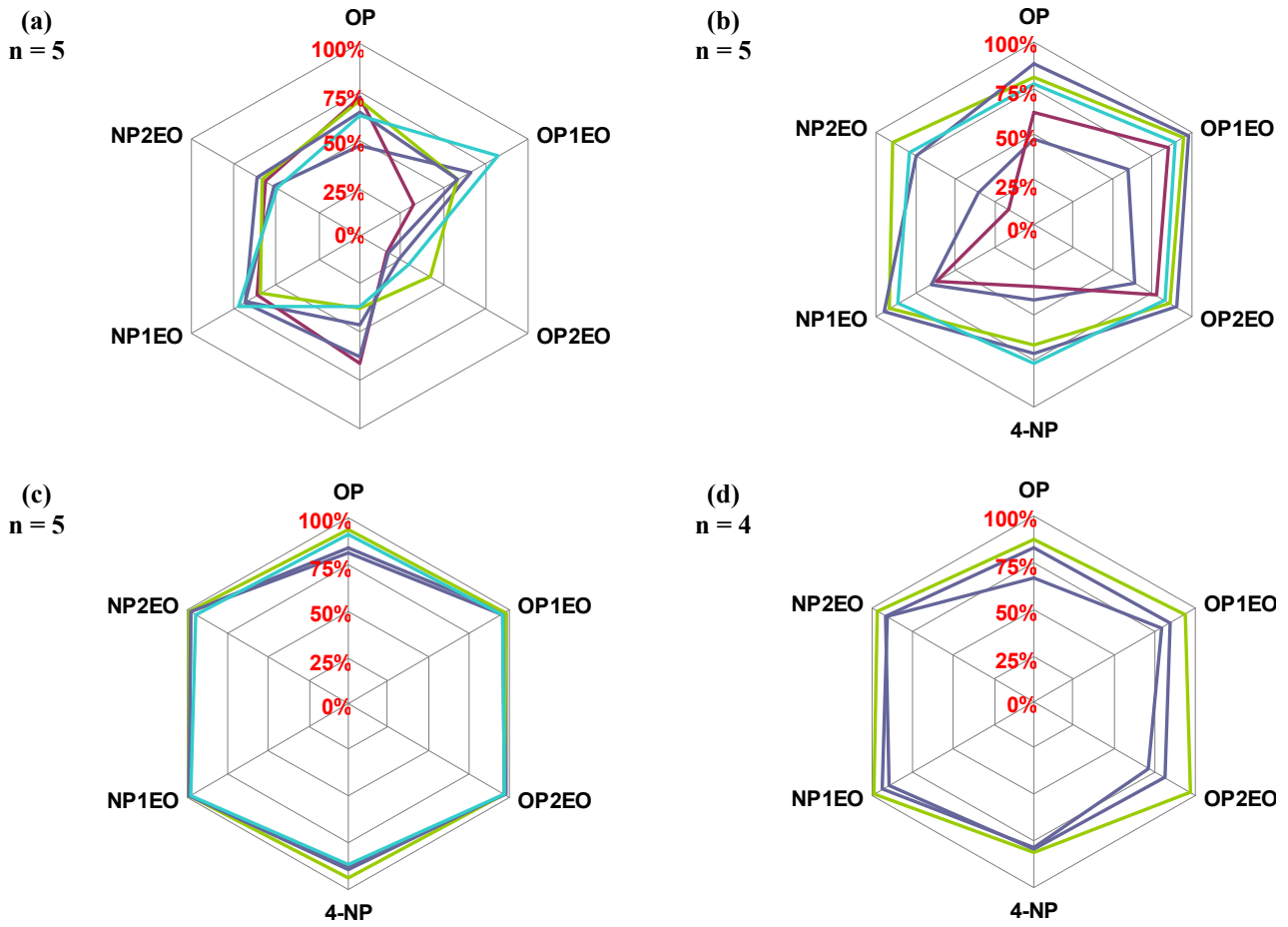


Figure 173 : Abattements des AP (fraction totale) en traitement secondaire sur Seine-Centre par temps sec (a) et temps de pluie (b) et sur Seine-Amont par temps sec (c) et temps de pluie (d)

Cependant, il ne serait pas pertinent de comparer uniquement les performances des deux traitements secondaires, sans prendre en compte l'élimination sur le traitement primaire et la qualité des eaux décantées. En effet, les abattements supérieurs au cours du traitement par boues activées sur Seine-Amont peuvent s'expliquer en partie par de faibles abattements sur la décantation classique et par des concentrations initiales élevées. A l'inverse, la pollution en AP ayant été fortement éliminée par décantation physico-chimique (notamment pour les AP en phase particulaire), il était prévisible que les abattements sur la biofiltration soient modérés.

A la différence des abattements, les concentrations des AP dans les effluents secondaires sont relativement proches entre les deux sites d'étude (Figure 174). Les composés octylphénoliques sont présents à hauteur de quelques dizaines de ng/L tandis que les composés nonylphénoliques atteignent la centaine de ng/L. Ces niveaux sont relativement faibles comparés à ceux de la littérature ; ils sont proches des NQE applicables dans le milieu récepteur et généralement inférieurs à ces dernières.

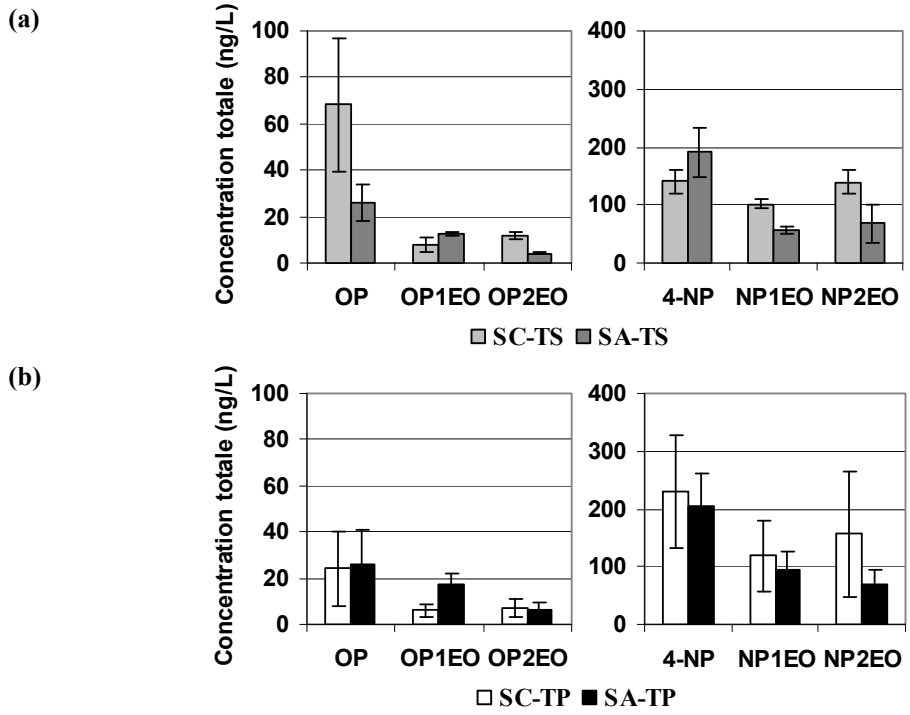


Figure 174 : Concentrations totales des AP (moyenne ± écart-type) dans les effluents secondaires de Seine-Centre et Seine-Amont, par temps sec (a) et par temps de pluie (b)

La chute des teneurs en AP observée entre les MES des eaux décantées et celles des effluents secondaires sur Seine-Amont n'est pas visible sur Seine-Centre. Ceci suggère que les processus affectant les particules éliminées par biofiltration et par boues activées diffèrent.

Les données de Mathieu Cladière acquises au cours de sa thèse montrent que les niveaux de NP1EC sont supérieurs dans les effluents secondaires de Seine-Amont (de l'ordre de 700 ng/L), comparés à ceux de Seine-Centre (de l'ordre de 300 ng/L). Les fortes concentrations en NP1EC et la chute des concentrations particulaires en AP sur Seine-Amont suggèrent qu'une importante biodégradation a lieu dans le procédé de boues activées. Sur Seine-Centre, des NP1EC sont également retrouvés dans les effluents secondaires à des plus fortes concentrations que dans les eaux brutes. Ceci témoigne d'une biodégradation mais qui semble moins marquée que sur Seine-Amont.

Cependant, au vu des concentrations dans les eaux brutes et les effluents secondaires, il semble que les deux stations d'épuration soient en mesure de traiter la pollution relative aux AP, aussi bien en condition de fonctionnement par temps sec que par temps de pluie.

CONCLUSIONS SUR LE TRAITEMENT SECONDAIRE

Le Tableau 81 récapitule pour les paramètres globaux, les PBDE ($\sum_4$) et les AP ($\sum_6$), les domaines d'abattements obtenus pour les campagnes de temps sec et de temps de pluie sur le traitement secondaire. Les fourchettes d'abattements sont réparties de la façon suivante : < 20 % en rouge, entre 20 et 50 % en orange ; entre 50 et 80 % en jaune et > à 80 % en vert. Lorsque les valeurs sur les quatre ou cinq campagnes s'étalent sur plusieurs domaines, la couleur appliquée est celle de la valeur moyenne.

Tableau 81 : Domaine d'abattements des paramètres globaux, des AP et des PBDE par biofiltration (Seine-Centre) et par boues activées (Seine-Amont), par temps sec et par temps de pluie

	Temps sec		Temps de pluie	
	Seine-Centre	Seine-Amont	Seine-Centre	Seine-Amont
MES				
COP				
DCO				
DBO_5				
PO_4^{3-}				
COD				
NH_4^+				
$\sum_4$PBDE phase dissoute	-	-	-	-
$\sum_4$PBDE phase particulaire				
$\sum_4$PBDE échantillon total	-	-	-	-
$\sum_6$AP phase dissoute				
$\sum_6$AP phase particulaire				
$\sum_6$AP échantillon total				

Légende :	**< 20 %**	**20 - 50 %**	**50 - 80 %**	**> 80 %**

Par temps sec, les abattements des paramètres globaux, des PBDE et des AP sont relativement élevés sur chaque site. Supérieurs à 50 % sur Seine-Centre, ils dépassent 80 % sur Seine-Amont. De plus, les éliminations obtenues par les boues activées sont très stables. La pollution particulaire est particulièrement bien abattue, par piégeage sur le 1er étage de biofiltration sur Seine-Centre et par adsorption sur les boues et clarification sur Seine-Amont. Contrairement au traitement primaire, les pollutions dissoutes (PO_4^{3-}, COD, NH_4^+ et AP en phase dissoute) et les matières oxydables sont efficacement éliminées, principalement par biodégradation.

Par temps de pluie, le procédé de boues activées présente des performances plus élevées que sur Seine-Centre et ce, pour les paramètres globaux, les AP et les PBDE. Comparativement au temps sec, les abattements sur boues activées ont tendance à être plus faibles et plus fluctuants. Ceci peut résulter, entre autres, du temps de séjour plus court, des vitesses ascensionnelles dans le clarificateur plus grandes et des variations des conditions d'aération. Cependant, l'élimination des polluants reste très efficace, à des taux dépassant généralement 80 %. Sur Seine-Centre, les performances se maintiennent dans l'ensemble, sauf pour le BDE-209.

En termes de concentrations, la qualité des effluents secondaires est similaire entre Seine-Centre et Seine-Amont (Tableau 82). Les concentrations des paramètres globaux sont généralement inférieures à 10 mg/L, sauf la DCO qui reste au-dessous de 40 mg/L. Les principales différences entre les deux sites concernent la pollution particulaire, plus forte dans les effluents de temps de pluie sur Seine-Amont, et la pollution ammoniacale, nettement plus faible dans les rejets de cette même STEP.

Concernant les PBDE, les valeurs en phase dissoute étant généralement inférieures aux limites de quantification, seule la phase particulaire a été prise en compte dans les effluents secondaires. Les niveaux obtenus pour la somme des six congénères concernés par la NQE (congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154) sont proches de la NQE applicable au milieu récepteur (0,5 ng/L). Ils restent inférieurs à 2 ng/L avant dilution dans le milieu récepteur. Ils sont toutefois supérieurs à Seine-Amont comparés à ceux de Seine-Centre. Pour le BDE-209, les concentrations sont de l'ordre de quelques ng/L, avec une concentration étonnamment élevée dans les effluents de temps de pluie de Seine-Centre. Ceci est lié à de fortes teneurs pour ce composé dans les MES par temps de pluie.

Pour les AP, les concentrations obtenues pour chaque composé et pour la somme des 6 congénères sont très proches entre Seine-Centre et Seine-Amont. De plus, les niveaux entre les conditions de temps sec et de temps de pluie sont comparables. On notera toutefois des variations plus élevées par temps de pluie. Enfin, les valeurs de l'OP et du 4-NP sont généralement inférieures aux NQE applicables au milieu récepteur dès la sortie de traitement secondaire, quel que soit l'ouvrage étudié.

Tableau 82 : Concentrations des paramètres globaux en mg/L, des AP en ng/L (fraction totale) et des PBDE en ng/L (fraction particulaire) dans les effluents secondaires, par temps sec et par temps de pluie

	Seine-Centre		Seine-Amont	
	Temps sec Moyenne ± écart-type	Temps de pluie Moyenne ± écart-type	Temps sec Moyenne ± écart-type	Temps de pluie Moyenne ± écart-type
MES	5,7 ± 0,9	7,6 ± 1,0	7,9 ± 1,0	23 ± 7
COP	2,1 ± 0,4	2,4 ± 0,5	2,6 ± 0,3	7,7 ± 2,3
DCO	38 ± 2	22 ± 4	25 ± 1	34 ± 6
DBO_5	10 ± 3	5,0 ± 0,7	2,3 ± 0,2 (1)	4,9 ± 1,4 (1)
COD	8,7 ± 0 7	7,6 ± 2,0	8,4 ± 0,3	6,1 ± 0,8
NH_4^+	6,2 ± 2,4	1,6 ± 1,4	0,48 ± 0,01 (2)	0,30 ± 0,00 (2)
PO_4^{3-}	< 0,1	0,26 ± 0,01 (1)	1,4 ± 0,4	0,79 ± 0,38
$\sum_4$PBDE	0,71 ± 0,29	14,6 ± 2,7	4,7 ± 2,2	9,2 ± 2,4
$\sum_6$AP	470 ± 33	542 ± 258	358 ± 61	418 ± 126

(1) n = 3 pour le temps sec et n = 2 pour le temps de pluie
(2) Valeurs < LQ pour n = 2
(3) Valeurs < LQ pour n = 3

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

1. PRINCIPAUX RESULTATS

Ce travail de thèse intitulé « Devenir des polybromodiphényléthers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées » a été mené au LEESU.

Dans un premier temps, cette étude a conduit au développement et à la mise en place de méthodes analytiques pour l'analyse des PBDE et des AP dans les eaux usées. Des méthodes ont été développées à la fois pour les phases dissoute et particulaire. La quantification de ces composés a été réalisée par étalonnage interne. Pour la phase dissoute, des protocoles d'extractions sur SPE ont été développés puis validés au moyen de tests sur matrice dopée. Pour la phase particulaire, la validation de cette méthode a conduit à analyser des sédiments certifiés ou pseudo-certifiés pour les PBDE (sédiments 1944a et BROC02).

Les teneurs en AP de ces sédiments n'étant pas connues jusqu'alors, ce travail de thèse fournit les premières valeurs relatives à la contamination en AP de ces deux sédiments. Ces données pourront s'avérer extrêmement utiles dans le cadre d'essais inter-laboratoires.

Dans un deuxième temps, ces travaux de recherche ont permis de déterminer la contamination des eaux usées brutes en PBDE et en AP de deux stations d'épuration majeures d'Ile-de-France. Par temps sec, les niveaux de concentrations diffèrent sensiblement entre les deux sites, aussi bien pour les paramètres globaux que pour les micropolluants. Ces résultats reflètent certaines spécificités du réseau (marqué par une forte dilution sur Seine-Centre) et des bassins versants (plus fortement impacté par les industries sur Seine-Amont). Les concentrations sont néanmoins dans la fourchette basse des valeurs rapportées dans la littérature. Les flux par équivalent-habitant (EH) dans les eaux brutes atteignent en moyenne 1 127 ± 124 µg/j/EH pour $\sum_6$AP et 33 ± 13 µg/j/EH pour $\sum_4$PBDE sur Seine-Centre. Sur la file 2-6 de Seine-Amont, ces flux sont respectivement de 4 476 ± 1 124 µg/j/EH et de 55 ± 21 µg/j/EH.

Par temps de pluie, des comportements différents ont été observés entre les deux sites. Sur Seine-Centre, une augmentation de la fraction particulaire a été obtenue, quel que soit le paramètre considéré (pollution carbonée, PBDE ou AP). Cette augmentation conduit de manière générale à des concentrations de 1,5 à 5 fois plus importantes par temps de pluie. A l'inverse, une baisse des concentrations totales a été notée sur Seine-Amont lors des épisodes pluvieux. Ces observations illustrent une dynamique différente entre les réseaux alimentant Seine-Centre et Seine-Amont. Sur Seine-Centre, la remise en suspension des dépôts existants au sein du réseau semble jouer un rôle important, alors que celle-ci semble avoir un rôle moindre au sein du réseau alimentant Seine-Amont.

Au niveau de l'efficacité des traitements primaires, de forts écarts inter-STEP sont visibles pour les paramètres globaux mais également pour les PBDE et les AP. La décantation physico-chimique

lamellaire favorise nettement l'abattement des pollutions particulaires (abattements supérieurs à 90 % en moyenne pour les MES, le COP, $\sum_4$PBDE et $\sum_6$AP en phase particulaire) et organiques dans une moindre mesure (entre 45 et 64 %). Les performances sont stables : des coefficients de variations inférieurs à 5 % sont obtenus pour la pollution particulaire. Ce fort abattement des matières particulaires est recherché, afin de protéger les biofiltres contre l'encrassement. Pour sa part, la décantation classique permet des abattements modérés de la pollution particulaire et plus fluctuants. Les paramètres classiques (MES et COP) sont éliminés à hauteur de 60 %. Ceci permet de maintenir dans les effluents primaires une quantité de carbone suffisante pour subvenir aux besoins de la biomasse présente dans les bassins biologiques. Les abattements moyens des $\sum_4$PBDE et $\sum_6$AP en phase particulaire s'élèvent respectivement à 74 ± 9 % et 35 ± 16 %.

L'augmentation des débits par temps de pluie et le changement de nature des effluents n'ont pas d'impact marqué sur les performances de la décantation physico-chimique lamellaire. Certes, les concentrations des polluants particulaires dans les eaux décantées sont environ deux fois supérieures par temps de pluie comparées à celles de temps sec mais ceci est dû à la plus forte contamination dans les eaux brutes de temps de pluie. En dépit d'un fonctionnement dégradé (charges de polluants plus importantes par décanteur par temps de pluie, doses de réactifs légèrement plus faibles), les performances de l'ouvrage sont maintenues. Ceci est essentiellement dû au fait que les vitesses ascensionnelles sont maintenues à des valeurs inférieures à 30 m/h, valeur maximale préconisée par le constructeur pour un fonctionnement optimal.

Sur Seine-Amont, les performances par temps de pluie restent modérées. Elles sont sensiblement supérieures à celles observées par temps sec, avec des valeurs moyennes de 1,1 à 1,9 fois plus élevées selon les composés, malgré des vitesses ascensionnelles plus importantes. Ce résultat s'explique dans la mesure où les particules véhiculées par temps de pluie présentent des vitesses de chute plus importantes, compensant la hausse des vitesses ascensionnelles dans le décanteur.

Des corrélations significatives entre les abattements des PBDE légers et ceux des MES et COP ont été mises en évidence sur Seine-Centre. Sur Seine-Amont, de fortes relations entre l'abattement de certains AP et celui des MES ont été observées. Ceci suggère des comportements similaires entre la pollution particulaire des polluants classiques et des micropolluants.

Si la décantation permet d'abattre une partie de la pollution particulaire, elle n'est cependant pas adaptée à la pollution dissoute. En effet, des abattements faibles, voire négatifs ont été obtenus pour l'ammonium et le carbone organique dissous, ainsi que pour la fraction dissoute des PBDE et des AP. Cette tendance est plus marquée sur la décantation classique, ce qui pourrait s'expliquer par la configuration propre du procédé. En particulier, une mauvaise homogénéité des différents effluents arrivant dans la bâche de répartition en amont du décanteur pourrait conduire à de plus faibles concentrations en phase dissoute dans les eaux brutes et des concentrations plus fortes dans les eaux décantées, après équilibration. Sur Seine-Centre, l'abattement de la pollution dissoute reste faible mais l'ajout de réactifs permet néanmoins d'éliminer une partie de la fraction colloïdale (visible notamment pour le COD et les PBDE).

Au regard des traitements biologiques, des abattements importants des paramètres classiques de pollution particulaire, organique et dissoute ont été observés pour les procédés boues activées (80-95 %) et la biofiltration (70-90 %). Pour la première fois, cette étude montre l'efficacité de la biofiltration pour le traitement des PBDE et des AP. Ainsi, des abattements moyens de 58 ± 5 % pour $\sum_6$AP (fraction totale) et de 79 ± 8 % pour $\sum_4$PBDE en phase particulaire ont été obtenus. Dans les conditions de temps sec, les concentrations dans les effluents secondaires obtenues sur Seine-Centre et Seine-Amont sont proches malgré la contamination des eaux brutes plus marquée sur Seine-Amont. Seuls les PBDE restent à des niveaux supérieurs sur cette station. En termes

d'abattement, les performances globales sont plus élevées avec le traitement boues activées du fait de niveaux bien plus élevés dans les eaux décantées. En effet, comparativement à Seine-Centre, la pollution des eaux décantées est de 2 à 22 fois plus élevée sur Seine-Amont, selon les paramètres.

Par temps de pluie, les performances globales des deux procédés biologiques sont maintenues, à l'exception des nitrates et du BDE-209 sur Seine-Centre. L'aération du 3ème étage de la biofiltration explique l'absence de dénitrification. Dans le cas du BDE-209, l'absence d'élimination découle du fait que les particules non piégées par la biofiltration présentent des teneurs plus importantes. Cette observation suggère une répartition non homogène des PBDE selon la taille des particules. Cette hypothèse devra être vérifiée.

Les concentrations dans les effluents secondaires sur Seine-Centre sont proches par temps sec et par temps de pluie. La pollution dissoute atteint même des niveaux inférieurs. Seuls les PBDE restent à des concentrations plus élevées que par temps sec, notamment le BDE-209. L'efficacité de la décantation physico-chimique d'une part et l'ajustement du nombre de biofiltres en fonctionnement d'autre part permettent de maintenir des conditions d'exploitations optimales (notamment en termes de charges appliquées sur les biofiltres).

Sur Seine-Amont, les charges particulaires (paramètres globaux, PBDE et AP) sont significativement plus élevées par temps de pluie. De plus, les vitesses ascensionnelles augmentent dans le clarificateur et le temps de séjour hydraulique global dans le traitement secondaire est réduit. Malgré cela, les performances du procédé boues activées ne sont que légèrement dégradées par temps de pluie : l'abattement moyen s'élève à 90 ± 6 % pour $\sum_6$AP (fraction totale) et à 79 ± 9 % pour $\sum_4$PBDE (fraction particulaire). Comparativement au temps sec, les abattements par temps de pluie sont cependant plus fluctuants. Pour la pollution dissoute (COD, NH_4^+, PO_4^{3-} et AP en phase dissoute), les abattements diminuent également mais les concentrations sont inférieures dans les effluents secondaires par temps de pluie du fait d'une dilution marquée. Globalement, une efficacité élevée des boues activées par temps de pluie, comprise entre 71 et 99 % en valeurs moyenne, est observée. Ceci suggère que la perturbation liée à l'épisode pluvieux est relativement faible. Ceci s'explique dans la mesure où la perturbation n'excède pas quelques heures (de 2,5 à 6 heures dans notre cas), ce qui est relativement court par rapport au temps de séjour hydraulique total (15-20 heures).

Au regard de ces résultats, il s'avère que les deux combinaisons de traitements étudiées permettent une bonne élimination des PBDE et des AP. Malgré les disparités des niveaux de concentrations dans les eaux brutes et les performances des traitements primaires, la contamination dans les effluents secondaires est relativement proche entre les deux sites.

2. AXES DE RECHERCHE A DEVELOPPER

Ces travaux donnent les premières informations précises sur le devenir des PBDE et des AP dans les ouvrages de biofiltration. Il s'agit également de la première étude sur le fonctionnement de STEP en mode dégradé par temps de pluie et de leur efficacité vis-à-vis de ces molécules. Ces résultats soulignent la bonne stabilité des procédés compacts, tels que la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration. Le maintien des performances par temps de pluie est

également mis en exergue. Des études complémentaires seraient néanmoins nécessaires pour une meilleure compréhension des processus en jeu.

Dans cette étude, les composés alkylphénoliques étudiés se sont limités aux alkylphénols (OP et 4-NP) et alkylphénols éthoxylés à courtes chaînes (OP1-2EO et NP1-2EO). L'intégration de leurs précurseurs, les alkylphénols éthoxylés à longues chaînes (NPnEO, n > 3), permettrait de mieux cerner les mécanismes de biodégradation. De façon similaire, l'étude des métabolites carboxylés (NPEC et CAPEC) donnerait une meilleure vision des mécanismes de biotransformation. Pour les NPEC, une méthode analytique a été développée au LEESU dans le cadre de la thèse de Mathieu Cladière. Pour les NPnEO à très longue chaîne, des difficultés analytiques sont liées au manque de composés purs et d'étalons internes sur le marché. Aussi, à ce jour, seule une approche qualitative paraît possible.

Ces travaux se sont focalisés sur la filière eau des stations d'épuration. D'après la littérature d'une part et au vu des forts abattements de la fraction particulaire d'autre part, l'analyse des boues est essentielle pour réaliser des bilans complets sur la STEP. Pour ce faire, les méthodes analytiques développées pour les eaux usées devront être adaptées. Des matériaux certifiés de boues de STEP sont disponibles pour le 4-NP et les NP1-2EO, ce qui permet de valider plus aisément la méthode mise au point. De plus, il serait intéressant de mener des analyses inter-laboratoires. Cette démarche serait utile à la fois pour l'analyse de boues mais également pour des particules, afin de confronter les résultats obtenus d'un laboratoire à un autre. Dans un premier temps, des analyses inter-laboratoires pourraient être menées sur les sédiments 1944a et BROC02 pour lesquels les teneurs en AP ont été mesurées dans le cadre de cette thèse.

Au-delà des aspects analytiques, des améliorations pourraient être apportées sur le protocole expérimental et la métrologie des sites. En effet, le déclenchement manuel implique que les événements pluvieux échantillonnés aient lieu pendant les heures ouvrables d'accès aux stations. Ceci réduit considérablement le nombre d'événements potentiels. Une programmation non asservie requiert une prévision météorologique fiable à l'heure près, 24 heures à l'avance, ce qui n'est pas actuellement le cas. Aussi, la mise en place d'un asservissement au débit et/ou à la conductivité permettrait d'augmenter les prélèvements d'événements pluvieux. Ceci permettrait d'étudier des événements qui ont lieu en soirée ou au cours de la nuit d'une part et les week-ends et jours fériés d'autre part. En fixant un asservissement à une faible conductivité (inférieure à 600 µS/cm par exemple, des événements comportant une forte proportion d'eaux pluviales pourraient être étudiés. Cette approche conduirait à une plus grande variabilité des échantillons prélevés. Il faut néanmoins garder à l'esprit que cette stratégie ne serait possible que sur Seine-Amont. En effet, sur Seine-Centre, le passage en configuration temps de pluie dépend des équipes de gestion des flux du SIAAP ; il n'est donc pas possible d'asservir les préleveurs à cette information.

Afin de mieux comprendre la décantation des PBDE et des AP en traitement primaire et secondaire, il pourrait être intéressant de mener des études de granulométrie des particules sédimentées. Les augmentations ou diminutions des teneurs dans les particules observées en entrée ou sortie d'ouvrage laisse supposer que la répartition de ces polluants est susceptible de varier selon la taille des particules.

De plus, des expérimentations selon le protocole VICPOL permettraient de mieux appréhender la répartition des AP et des PBDE par classe de vitesse de chute.

Enfin, il serait intéressant de mener une étude similaire sur des procédés de traitement primaire (décantation simple, lamellaire ou physico-chimique) traitant exclusivement des eaux pluviales collectées en réseau séparatif. En effet, pour éviter un rejet direct des eaux pluviales dans le milieu

récepteur, de tels ouvrages sont mis en place dans les communes équipées de réseau séparatif. Il serait bon de voir si les performances obtenues vis-à-vis des PBDE et des AP varient lorsqu'il s'agit d'eaux pluviales strictes. Pour de futures recherches, il serait également important d'intégrer d'autres molécules qui se comportent différemment des PBDE et des AP, telles que des molécules hydrophiles (pesticides, hormones, etc.).

3. RETOMBEES OPERATIONNELLES

Ces travaux ont été menés en coopération avec le SIAAP, gérant des stations de Seine-Centre et de Seine-Amont. Dans le cadre de l'action 3RSDE (Recherche et réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau), les STEP urbaines ont fait l'objet de campagnes de mesures. Ceci a permis d'obtenir des premières informations sur les concentrations en micropolluants dans les effluents de STEP. Cependant, le SIAAP n'avait aucune donnée sur l'efficacité de ses ouvrages de traitement vis-à-vis de ces molécules, et en particulier vis-à-vis des PBDE et des AP. Il était donc essentiel pour le SIAAP de connaître les niveaux de contamination en entrée de STEP, ainsi que les performances des traitements primaires et secondaires. D'autres thèses en cours vont permettre de compléter ces informations, en intégrant d'autres molécules, telles que le triclosan, les parabènes et les phtalates (thèses de Darine Géara et d'Alexandre Bergé). Des mesures dans des effluents industriels et les émissaires raccordés aux STEP vont également permettre de mieux cibler les sources de ces micropolluants dans les effluents de STEP.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse seront aussi utiles pour les agences de l'eau, acteurs majeurs de la mise en œuvre de la DCE. En effet, les données d'efficacité des ouvrages vis-à-vis des PBDE et des AP permettront de déterminer si l'amélioration des filières de traitement des eaux à elle seule permettra d'atteindre le bon état écologique et chimique imposé par la DCE.

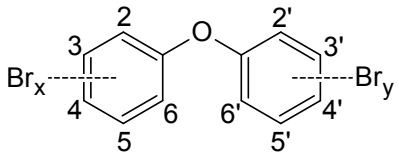
ANNEXES

Annexe 1: Nomenclature et classification des polybromodiphényléthers 270
Annexe 2 : Méthode d'analyse des polybromodiphényléthers dans la littérature 271
Annexe 3 : Méthode d'analyse des alkylphénols dans la littérature 275
Annexe 4 : Plan de l'usine de Seine-Amont 280

Annexe 1: Nomenclature et classification des polybromodiphényléthers

Nomenclature usuelle des PBDE :

Position des bromes	23456	2356	2346	2345	345	246	245	236	235	234	35	34	26	25	24	23	4	3	2
0	116	65	62	61	38	30	29	24	23	21	14	12	10	9	7	5	3	2	1
2'	142	93	88	86	76	50	48	45	43	41	34	33	19	18	17	16	8	6	4
3'	160	112	108	106	78	69	67	59	57	55	36	35	27	26	25	20	13	11	
4'	166	117	115	114	81	75	74	64	63	60	39	37	32	31	28	22	15		
2'3'	173	134	131	129	122	98	97	84	83	82	58	56	46	44	42	40			
2'4'	181	147	139	137	123	100	99	91	90	85	68	66	51	49	47				
2'5'	185	151	144	141	124	103	101	95	92	87	72	70	53	52					
2'6'	186	152	145	143	125	104	102	96	94	89	73	71	54						
3'4'	190	163	158	156	126	119	118	110	109	105	79	77							
3'5'	192	165	161	159	127	121	120	113	111	107	80								
2'3'4'	195	177	171	170	157	140	138	132	130	128									
2'3'5'	198	178	175	172	162	148	146	135	133										
2'3'6'	200	179	176	174	164	150	149	136											
2'4'5'	203	187	183	180	167	154	153												
2'4'6'	204	188	184	182	168	155													
3'4'5'	205	193	191	189	169														
2'3'4'5'	206	199	196	194															
2'3'4'6'	207	201	197																
2'3'5'6'	208	202																	
2'3'4'5'6'	209																		



Classification des PBDE selon leur degré de bromation :

Sous-famille	Nombre de bromes	Numéros des congénères
Mono-BDE	1	1 à 3
Di-BDE	2	4 à 15
Tri-BDE	3	16 à 39
Tétra-BDE	4	40 à 81
Penta-BDE	5	82 à 127
Hexa-BDE	6	128 à 169
Hepta-BDE	7	170 à 193
Octa-BDE	8	194 à 205
Nona-BDE	9	206 à 208
Déca-BDE	10	209

Annexe 2 : Méthode d'analyse des polybromodiphényléthers dans la littérature

Réf.	Matrice	Filtration	Analytes		EI / Quantification	Injecteur / Colonne / Ionisation	Extraction		Purification	
			∑PBDE	Congénères			Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire
(Labadie *et al.*, 2010b)	Eau de surface, sédiments	GF/F	8	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209	Etalonnage interne - avant extraction, BDE-77 et ^{13}C-BDE-209	Pulsed splitless avec colonne de garde Si désactivée0,5mmx3µm/ HP-5-ms 15mx0,25mmx0,25µm/ ECNI	SPE Oasis MAX (C18+SAX)	Sonication et centrifugation Traitement HCl et cuivre activé pour les sédiments	Fractionnement (PBDE et TBBPA) sur Florisil avec 0,5 g NaSO4 anhydre, purification sur colonne multicouches : silice acidifiée, silice activée et alumine activée neutre	
(Clarke *et al.*, 2010)	Eaux usées	Non (total)	22	17, 28+33, 47, 49, 66, 77, 85, 99, 100, 119, 138+166, 153, 154, 183, 184, 196, 197, 206, 207, 209	Etalonnage interne - avant extraction mélange de ^{13}C-BDE-28, 47, 77, 99, 100, 126, 153, 183, 197, 205, 207, 209 - avant injection mélange de ^{13}C-BDE-79, 139, 180, 206	Splitless/ DB-5 10mx0,1mmx0,1µm/ EII (HRMS)	Eaux usées : LL (hexane), 1 L		H_2SO_4, Cu activé, $AgNO_3$, colonnes de silice acide et basique, colonne d'alumine basique	
(Clarke *et al.*, 2008; Clarke *et al.*, 2010)	Boues	-	22	17, 28+33, 47, 49, 66, 77, 85, 99, 100, 119, 138+166, 153, 154, 183, 184, 196, 197, 206, 207, 209	Etalonnage interne - avant extraction mélange de ^{13}C-BDE-28, 47, 77, 99, 100, 126, 153, 183, 197, 205, 207, 209 - avant injection mélange de ^{13}C-BDE-79, 139, 180, 206 - Correction des rdts	Splitless/ DB-5 10mx0,1mmx0,1µm/ EII (HRMS)	-	Boues : 20 g par PLE (dionex, ASE)	H_2SO_4, Cu activé, $AgNO_3$, colonnes de silice acide et basique, colonne d'alumine basique	
(Ricklund *et al.*, 2008; Ricklund *et al.*, 2009)	Eaux usées, boues	MGC, Ø 293 mm	1	209	Etalonnage interne - avant extraction ^{13}C-BDE-209 - avant injection ^{13}C-heptachlorobiphényl	On-column avec colonne de garde Si désactivée/ DB-5-ms 15mx0,15mmx0,1µm/ EII (HRMS)	-	PLE (Dionex, ASE) avec NA2SO4, gel de silice acidie	-	KOH, colonne de gel aminopropyl
(Peng *et al.*, 2009)	Eaux usées	Filtration 20 L à 0,7 µm	17	28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 203, 205, 206, 207, 208, 209	Etalonnage interne (sauf BDE-209) - avant extraction, ^{13}C-PCB-141 - avant injection, ^{13}C-PCB-208	DB-XLB 30mx0,25mmx0,25µm pour BDE-28 → 183 et CP Sil 13 CB 12mx0,25mmx0,2µm pour BDE-196 → 209 / ECNI	Colonne XAD, extraction par ultrasonication, extraction LL (DCM)	Lyophilisation puis SLE (Soxhlet)	colonne multicouchess alumine/silice acide, basique et neutre	Cu activé puis colonne multicouchess alumine/silice acide, basique et neutre

Réf.	Matrice	Filtration	Analytes		EI / Quantification	Injecteur / Colonne / Ionisation	Extraction		Purification	
			∑PBDE	Congénères			Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire
(Peng *et al.*, 2009)	Boues	Centrifugation à 3000 rpm, 5 min à 4°C	17	28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 203, 205, 206, 207, 208, 209	Etalonnage interne (sauf BDE-209) - avant extraction, ^{13}C-PCB-141 - avant injection, ^{13}C-PCB-208	DB-XLB 30mx0,25mmx0,25µm pour BDE-28 → 183 et CP Sil 13 CB 12mx0,25mmx0,2µm pour BDE-196 → 209 / ECNI	-	Lyophilisation puis SLE (Soxhlet)	-	Cu activé puis colonne multicouchess alumine/silice acide, basique et neutre
(Sánchez-Avila *et al.*, 2009)	Eaux usées	Non (total)	8	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209	Etalonnage interne - avant extraction, PCB-209 - avant injection, anthracène d10	Splitless/ HP-5-ms 15mx0,25mmx0,25µm/ EII	SPE Oasis 60 mg 50 mL		non	
(Guan *et al.*, 2009)	Eaux de surface	GF/F 0,7 µm	17	28, 47, 66, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 196, 197, 203, 206, 207, 208, 209	Avant injection, 13C-PCB-208	DB-XLB 30mx0,25mmx0,25µm pour BDE-28 → 183 et CP Sil 13 CB 12mx0,25mmx0,2µm pour BDE-196 → 209 / ECNI	Colonne XAD, extraction par ultrasonication, extraction LL (DCM)	SLE (Soxhlet)	Cu activé, colonne silice et alumine	
(Eljarrat *et al.*, 2008)	Boues	-	23	28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 119, 138, 139, 140, 153, 154, 155, 183, 194, 196, 197, 203, 206, 207, 208, 209	Etalonnage interne - avant extraction, ^{13}C-BDE-209, BDE-77, BDE-181 - avant injection, PCB-209, Cl-BDE-208	Splitless/ HP-5-ms 30mx0,25mmx0,25µm pour BDE-28 → 183 et DB-5-ms 15mx0,25mmx0,1µm pour BDE-194 → 209/ ECNI	-	1 g par SLE (Soxhlet)	-	Cu activé, H_2SO_4, colonne alumine
(Mariani *et al.*, 2008)	Air (phase gazeuse et aérosols), MES, sédiments, dépôt atmosphérique	-	8	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209	Etalonnage interne - avant extraction mélange de ^{13}C-BDE-28, 47, 99, 100, 118, 153, 183	Colonne SolGel-1-ms 15mx0,25mmx0,1µm/ EII (HRMS)	-	SLE (Soxhlet) avec Cu activé pour sédiments et MES	-	H_2SO_4 pour MES/sédiments, colonne silice multicouches, colonne d'alumine basique et colonne carbone
(Quiroz *et al.*, 2008)	Dépôts atmosphériques, neige	GF/B 1 mm	14	17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190, 209	Etalonnage externe - avant extraction, PCB-209	Splitless/ DB5-ms 30mx0,25mm/ ECNI	SPE sur disque C18	-	Adsorption chromato-graphique avec oxyde d'ammonium	-

Réf.	Matrice	Filtration	Analytes		EI / Quantification	Injecteur / Colonne / Ionisation	Extraction		Purification	
			∑PBDE	Congénères			Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire
(Knoth *et al.*, 2007)	Boues	-	8	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209	Etalonnage interne - avant extraction mélange de ^{13}C-BDE-28, 47, 99, 153, 183, 209 - avant injection, 4,4'-dibromooctafluorobiphényl	DB5-ms 15mx0,25mmx0,1µm/ EII (LRMS)	-	2 g par SLE (Soxhlet)	-	1. Colonne multicouches SiO_2-$AgNO_3$, H_2SO_4, NaOH 2. Macro Al_2O_3 3. GPC Bio-Beads S-X3 4. Mini Al_2O_3
(Moon *et al.*, 2007)	Retombées atmosphériques sèches et humides	GF/F 0,7 µm	20	3, 7, 15, 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 183, 209	- avant extraction, mélange de ^{13}C-BDE-3, 15, 28, 47, 99, 153, 154, 183, 209	DB5-ms 30mx0,25mmx0,1µm pour BDE-3 → 183 et DB-5-ms 15mx0,25mmx0,1µm pour BDE-209/ EII	SPE sur disque C18 puis 5 h sous reflux (toluène)	5 h sous reflux (toluène)	Colonne de silice multicouches $AgNO_3$, H_2SO_4, KOH	
(Shin *et al.*, 2007)	Boues de STEP	-	8	47, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 209	Etalonnage externe (mais ajout BDE-77 avant extraction)	Pulsed splitless/ DB5-ms 20mx0,25mmx0,25µm/ ECNI	-	MAE	Traitement H2SO4 et colonne de silice	
(Wurl *et al.*, 2006)	Eaux de surface, eau de mer	GF/A 1,6 µm	9	28, 47, 99, 100, 138, 153, 156, 183, 209	Ajout ^{13}C-PCB-28, 52, 101, 138, 153, 180	Splitless/ CP Sil 8 10mx0,53mmx0,25µm/ EII (MSMS)	LL (hexane)	MAE	colonne de silice	
(Song *et al.*, 2006)	Eaux usées	Filtration 1,6 µm puis 1,0 µm	8	28, 47, 99, 100, 138, 153, 154, 183	Etalonnage externe - avant extraction dissous, BDE-71 - après extraction solide, BDE-71	Splitless/ HP-5-ms 30mx0,25mmx0,25µm/ ECNI	LL (DCM) 2*4 L Séchage sur Na_2SO_4	Broyage avec Na_2SO_4 puis extraction SLE (Soxhlet)	Florisil	
(Song *et al.*, 2006)	Boues	Centrifugation, filtration 1 µm du surnageant	8	28, 47, 99, 100, 138, 153, 154, 183	Etalonnage externe - avant extraction dissous, BDE-71 - après extraction solide, BDE-71	Splitless/ HP-5-ms 30mx0,25mmx0,25µm/ ECNI	-	Broyage avec Na_2SO_4 puis extraction SLE (Soxhlet)	-	Florisil
(Anderson *et al.*, 2006)	Eaux usées	Non (total)	8	47, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154	Etalonnage interne - avant extraction ^{13}C-BDE-28, 47, 99, 100, 118, 153 - avant injection ^{13}C-BDE-77, 126	Split-splitless/ DB-5 30mx0,25mmx0,25µm	Eaux usées : sonication (DCM) 500 mL ajout NaCl saturé, Na_2SO_4 -		Colonne de silice acide -	

Réf.	Matrice	Filtration	Analytes		EI / Quantification	Injecteur / Colonne / Ionisation	Extraction		Purification	
			∑PBDE	Congénères			Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire
(Thanner *et al.*, 2004)	Eaux usées, boues	-	18	11, 17, 25, 28, 47, 49, 77, 99, 100, 116, 138, 140, 153, 154, 155, 166, 181, 183	Etalonnage interne, mélange de 7 ^{13}C-BDE	EII (HRMS)	Eaux usées : 500 mL	Boues : 10 g par SLE (Soxhlet)	1. Colonne multicouches SiO_2-$AgNO_3$, H_2SO_4, NaOH 2. Macro Al_2O_3 3. GPC Bio-Beads S-X3 4. Mini Al_2O_3	
(North, 2004)	Eaux usées, boues	Non (total)	41	Dont 28, 47, 77, 99, 100, 153, 154, 183, 209	Etalonnage interne - avant extraction mélange de ^{13}C-BDE - avant injection mélange de ^{13}C-PCB - Correction avec rendements des EI	Split-splitless/ ADB-5-TH 30mx0,25mmx0,1µm	Eaux usées : LL (DCM) 1 L	Boues : 10 g + Na_2SO_4 par SLE (Soxhlet)	Colonnes chromatographiques : silice, Florisil et alumine	
(Fabrellas *et al.*, 2004)	Boues	-	14	7, 15, 17, 28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 119, 153, 154, 209	Etalonnage interne - avant extraction, ^{13}C-MDBE-MXE - avant injection, BDE-CVS-EISS	Si factor 4 30mx0,25mmx0,25µm pour BDE-7 → 154 en MSMS et DB-5-ms 15mx0,25mmx0,25µm pour BDE-209/ ECNI	-	2,5 g par PLE (Dionex, ASE)	-	H_2SO_4, colonne de silice acide, gel d'alumine basique
(ter Schure *et al.*, 2002; ter Schure *et al.*, 2004a)	Dépôts atmosphériques (secs et humides)	-	9	28, 47, 66, 99, 100, 153, 154, 183, 209	Octachloronaphtalène	On-column avec colonne de garde méthyl désactivé/ DB5-HT-15mx0,25mmx1µm/ ECNI	-	Ultrasonication	-	colonnes
(de Boer *et al.*, 2003)	Eaux usées, sédiments, MES, eaux de surface	GF/C 1,2 µm (eaux usées brutes), centrifugation (rejet, eaux de surface)	6	47, 85, 99, 138, 153, 209	Etalonnage externe - avant injection PCB-112 - Correction avec rendements des EI	CP Sil 8 50mx0,25mmx0,25µm pour BDE-47 → 153 et CP Sil 8 15mx0,25mmx0,25µm pour BDE-209/ ECNI	Non analysé	Na_2SO_4 puis SLE (Soxhlet)	-	GPC, H_2SO_4 puis colonne de silice
(Ikonomou *et al.*, 2002)	Eaux usées, boues	GF/C et centrifugation si nécessaire	18	11, 17, 25, 28, 47, 49, 77, 99, 100, 116, 138, 140, 153, 154, 155, 166, 181, 183	Etalonnage interne - avant extraction : mélange de ^{13}C-BDE - avant injection : ^{13}C-BDE-77	EII	LL	SLE (Soxhlet)	Colonne de silice multicouches (basique, neutre, acide, neutre) Traitement Cu + Na_2SO_4 Colonne d'alumine activée neutre + Na_2SO_4	

LL : extraction liquide-liquide ; SLE : extraction solide-liquide ; PLE : extraction assistée par liquide pressurisé ; MAE : extraction assistée par micro-ondes ; ASE : extraction accélérée par solvant ; GPC : Gel Permeation Chromatography (chromatographie d'exclusion stérique) ; C18 : Octadécylsilane ; EII : Electronic Impact Ionisation ; ECNI : Electonic Chemical Negative Ionisation

Annexe 3 : Méthode d'analyse des alkylphénols dans la littérature

Référence	Matrice	Filtration	Analytes	EI / Méthode de quantification	Extraction		Purification		Analyse		
					Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire	Méthode	Phase mobile	
(Vega-Morales *et al*., 2010)	Eaux usées, effluents de STEP	0,45 µm	OP, 4-NP, BPA, NP1-14EO, OP1-14EO	Etalonnage externe	SPE Sep-Pak Vac C18	Ultrasons	Non	Non	LC-ESI-MSMS	Eau-acide acétique glacial 0,1 %-NH_4Ac 15 mM	MetOH-acide acétique glacial 0,1 %-NH_4Ac 15 mM
(Ying *et al.*, 2009)	Effluents de STEP, eaux de surface	GF/C	OP, 4-NP, NP1EO, NP2EO, BPA	Etalonnage interne : ajout avant extraction de n-NP, BPA-d16	SPE Oasis HLB	Non analysé	Non	-	GC-MS		
(Jonkers *et al.*, 2009)	Eaux usées et eaux de surface	GF/C	NP, OP, BPA, NP1-4EC, NP1-10EO	Etalonnage interne : ajout avant extraction de BPA-d16, n-NP2EC, $^{13}C_6$-NP, $^{13}C_6$ -NP2EO, $^{13}C_6$-NP3EO. Soustraction des blancs et correction avec rendements	SPE Oasis HLB	Non analysé	Non	-	LC-ESI-MSMS Colonne RP18	Eau-NH_4Ac 4 mM	MetOH
(Lian *et al.*, 2009)	Eaux usées	GF/F 0,7 µm	NP3-15EO, NP1-10EC	Ajout avant injection de 4-n-NP	SPE Oasis HLB	Sonication puis centrifugation	Non	SPE C18	LC-ESI-MSMS Colonne C18	Eau-NaAc 0,1 mM	MetOH
(Lian *et al.*, 2009)	Eaux usées	GF/F 0,7 µm	NP et NP1EO, NP2EO	Ajout avant injection de 4-n-NP	SPE Oasis HLB	Sonication puis centrifugation	Non	SPE C18	GC-MS		
(Yu *et al.*, 2009)	Eaux usées, eaux de surface	0,45 µm	NP, NP1-15EO		SPE Oasis HLB	SLE : Soxhlet	Non	Florisil + Na2SO4 anhydre	LC-Fluo, Colonne NH2	Isopropanol-eau 98:2	hexane-isopropanol 98:2
(Yu *et al.*, 2009)	Eaux usées, eaux de surface	0,45 µm	NP1EC, NP2EC		SPE Oasis HLB	SLE : Soxhlet	Non	Florisil + Na2SO4 anhydre	LC-Fluo, Colonne RP18	MetOH/eau 1:3 - NH_4Ac 2 mM MetOH	MetOH
(Janex-Habibi *et al.*, 2009)	Eaux usées, boues	Différence entre échantillons filtrés et non filtrés	NP, NP1EO, NP2EO		LL : DCM	SLE : Soxtec	SPE Florisil	SPE Florisil			
(Janex-Habibi *et al.*, 2009)	Eaux usées	Filtration	OPnEO, NPnEO	Etalonnage externe	SPE GCB	Agitation	Alumine neutre + Na2SO4	Alumine neutre + Na2SO4	HPLC-Fluo		

Référence	Matrice	Filtration	Analytes	EI / Méthode de quantification	Extraction		Purification		Analyse		
					Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire	Méthode	Phase mobile	
(Sánchez-Avila *et al.*, 2009)	Eaux usées	Non (total)	OP, NP, BPA, NP1EO, NP2EO	Etalonnage interne - avant extraction, 4-n-NP-d8 et BPA-d16 - avant injection, anthracène d10	SPE Oasis 60 mg 50 mL		Non		GC-MS		
(Arditsoglou *et al.*, 2008)	Eaux de surface, eaux usées, sédiments	GF/F	OP, 4-NP, 4-n-OP, OP1-2EO, NP1-2EO, BPA	Etalonnage interne : ajout avant extraction de n-NP, BPA-d16	SPE Oasis HLB	Sonication	Non	Sédiments : Florisil	GC-MS		
(Pothitou *et al.*, 2008)	Eaux usées, boues de STEP	GF/F	OP, 4-NP, OP1-2EO, NP1-2EO, BPA	Etalonnage interne avec ajout de BPA-d16 avant extraction et n-NP avant injection. Calculs en fonction de l'aire du BPA-d16	SPE Oasis HLB	Sonication	Non	Boues de STEP : Florisil	GC-MS		
(Céspedes *et al.*, 2008)	Eaux de surface, eaux usées, boues de STEP	Filtres HVLP 0,45 µm (eaux de surface) ou 1 µm ; 0,7 µm puis 0,45 µm (eaux usées)	OP, 4-NP, NP1EO, NP2EO, NP3-15EO	Etalonnage externe (EI pour le suivi des suppressions d'ions : 4-heptylphénol pour AP et DEHP-d4 pour APEO)	SPE C18	Filtres : lavage avec 10 mL MetOH ; boues : PLE (Dionex ASE)	Non	Boues de STEP : SPE C18	LC-ESI-MS colonne RP18	Eau (+ NaAc25 mM pour NPEO)	MetOH-NaAc 25 mM (NP1-2EO); ACN (AP et BPA)
(Koh *et al.*, 2008)	Eaux usées	GF/C 1,2 µm	4NP, OP, NP1EO, NP2EO, OP1EO, OP2EO, NP1EC, OP1EC	Etalonnage externe	SPE C18	Agitation puis centrifugation	Non	SPE silice	LC-ESI-MSMS Colonne C18	Eau-NH_4OH 20 mM	ACN-NH_4OH 20 mM
(Loos *et al.*, 2007)	Eaux usées, rejets industriels et eaux de surface	Décantation	4-NP, OP, BPA, OP1EC, NP1EO, NP2EO, OP1EO, OP2EO, NP1EC	Etalonnage externe. Etalons internes pour vérification (NP1EC-d2, NP1EO-d2, 4n-NP-d8, n-NP)	SPE Oasis HLB	Non analysé	Non	-	LC-ESI-MSMS Colonne Polar RP	Eau (+ NH_4Ac 20 mM pour APEO)	ACN (+ NH_4Ac 20 mM pour APEO)
(Loyo-Rosales *et al.*, 2007b)	Eaux usées	GF/A 1,6 µm puis GF/F 0,7 µm	NP, OP, NP1-5EO, OP1-5EO	Etalonnage interne : ajout avant extraction de $^{13}C_6$-NP, $^{13}C_6$-NP(1,6)EO, $^{13}C_6$-NP(9,5)EO	SPE PSDVB (Isolute ENV+)	SLE : Soxhlet	Non	SPE PSDVB (Isolute ENV+)	LC-ESI-MSMS Colonne MSpak GF-310 4D	Eau-NH_4Ac 10 mM	MetOH-NH_4Ac 10 mM
(Loyo-Rosales *et al.*, 2007b)	Boues et sédiments	-	NP, OP, NP1-5EO, OP1-5EO	Etalonnage interne : ajout avant extraction de $^{13}C_6$-NP, $^{13}C_6$-NP(1,6)EO, $^{13}C_6$-NP(9,5)EO	-	PLE	-	SPE AP - Silice	LC-ESI-MSMS Colonne MSpak GF-310 4D	Eau-NH_4Ac 10 mM	MetOH-NH_4Ac 10 mM

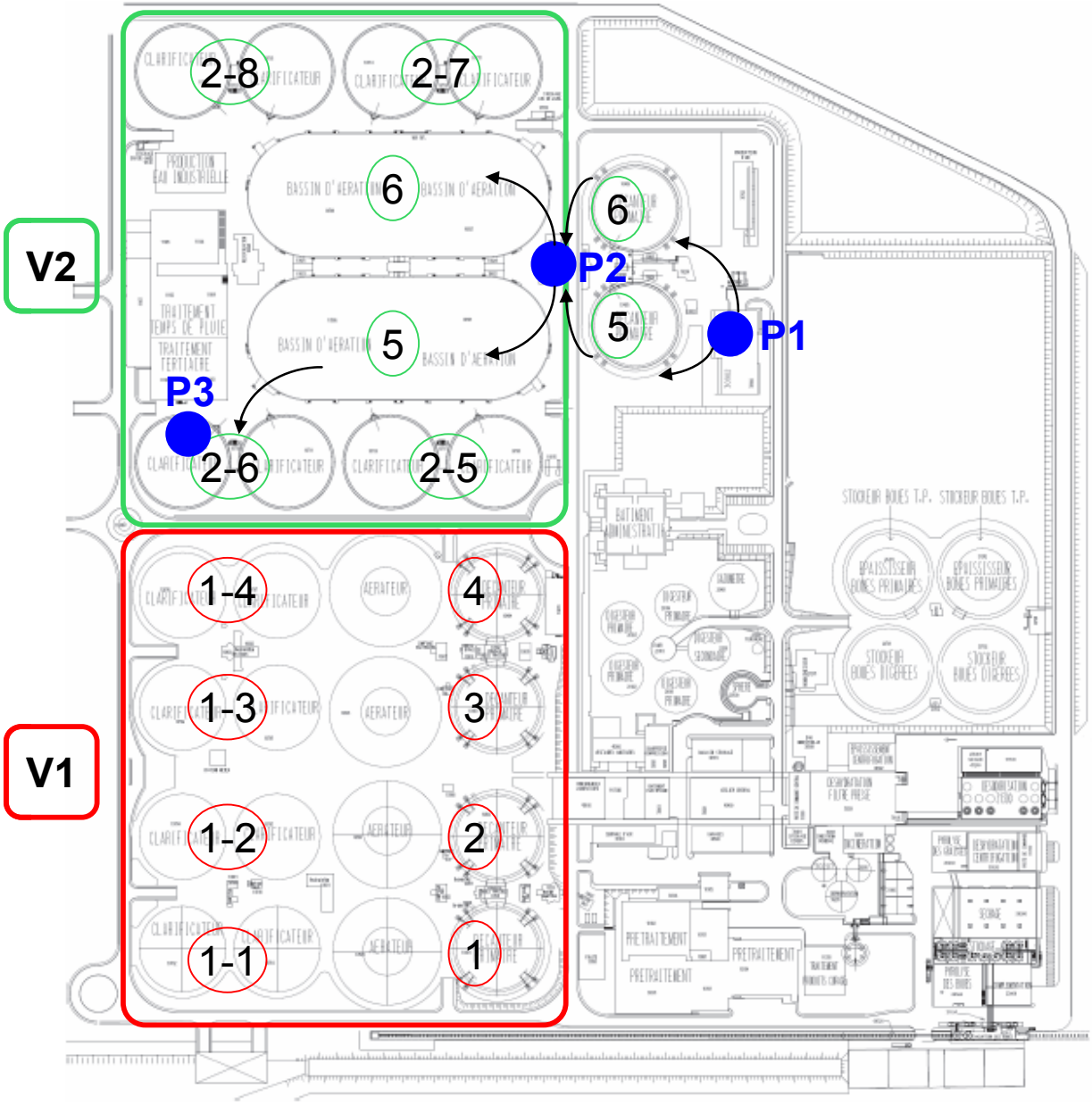
Référence	Matrice	Filtration	Analytes	EI / Méthode de quantification	Extraction		Purification		Analyse		
					Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire	Méthode	Phase mobile	
(Loyo-Rosales *et al.*, 2007b)	Eaux usées	GF/A 1,6 µm puis GF/F 0,7 µm	NP1EC, NP2EC, OP1EC	Etalonnage externe	LL	Non analysé	Non	-	LC-ESI-MSMS Colonne MSpak GF-310 4D	Eau-NH_4Ac 10 mM	MetOH-NH_4Ac 10 mM
(Cailleaud *et al.*, 2007)	eaux de surface	GF/F 0,7 µm	NP1EO, NP2EO, NP1EC, NP2EC, NP	Etalonnage externe	SPE C18	MAE	Non	SPE C18	LC-ESI-MS Colonne C18	Eau-MetOH-NH_4Ac 5mM	MetOH
(Clara *et al.*, 2007)	Eaux usées	GF 0,45 µm	NP, OP, NP1EO, NP2EO	4-NP-d6 avant extraction; 4-n-NP avant injection	SPE C18	SLE : Soxhlet	Non	Non	LC-ESI-MSMS		
(Lara-Martín *et al.*, 2006)	Sédiments	-	NPnEO, OP1EC, NP1EC	Etalonnage externe	-	PLE : Dionex ASE	-	SPE C18	LC-ESI-MS Colonne C18	Eau 5 mM acide acétique et 5 mM triéthyamine	MetOH
(Lara-Martín *et al.*, 2006)	Eau	Non (total)	NPnEO, OP1EC, NP1EC	Etalonnage externe	SPE C18	Non analysé	Non	-	LC-ESI-MS Colonne C18	Eau 5 mM acide acétique et 5 mM triéthyamine	MetOH
(Voutsa *et al.*, 2006)	Eaux de surface	GF/F 0,45 µm	NP, OP, BPA	Etalonnage interne avec ajout avant extraction de 4-n-NP, BPA-d16	SPE PSDVB (BondElute -PPL)	Non analysé	Non	-	GC-MS		
(Cespedes et al., 2006)	Eaux de surface, eaux usées	Filtres HVLP 0,45 µm (eaux de surface) ou 1 µm ; 0,7 µm puis 0,45 µm (eaux usées)	NP, OP, NP1EO, NP2EO	Etalonnage externe avec ajout d'EI pour suivre l'ionisation (4n-NP / 4-HP en ESI^- et DEHP-d4 en ESI^+)	SPE C18 (Lichrolut RP18)	Lavage des filtres avec 10 mL MetOH puis extraction comme le dissous	Non	Non	LC-ESI-MS Colonne C18	Eau (+ NaAc 25 mM pour NPEO)	MetOH-NaAc 25 mM (NP1-2EO); ACN (AP et BPA)
(Clara *et al.*, 2005)	Eaux usées	Filtres cannelés	OP, NP, NP1-2EO, OP1-2EO, NP1-2EC	Etalonnage interne : - avant extraction BPA-d16, NP1EC-d2 - avant injection 4-n-NP, BPA-d8	SPE C18	Non analysé	Non	-	LC-ESI-MSMS		
(Martinez *et al.*, 2005)	Eaux usées	Non (total)	NP3-10EO	Etalonnage externe ; dilution et dopage parfois nécessaires pour compenser la suppression d'ions	SPE C18		Lavage cartouche avec hexane	-	LC-ESI-MS Colonne C18	A : Hexane/Isopropanol (90:10) ; B : Isopropanol/eau (90:10) ; C : Eau/isopropanol/ acide formique (80:20:0,1) NH_4Ac 10 mM	
(Langford *et al.*, 2005)	Boues	Centrifugation	NP, NPnEO		SPE C18	Agitation + Na2SO4	Non	Alumine désactivée	LC-ESI-MS Colonne C18	Eau	ACN

Référence	Matrice	Filtration	Analytes	EI / Méthode de quantification	Extraction		Purification		Analyse		
					Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire	Méthode	Phase mobile	
(Liu *et al.*, 2004b)	Eau de mer, eaux de surface	GF/F 0,7 µm	BPA, 4-NP, OP	Etalonnage interne : ajout BPA-d16 avant extraction	SPE Oasis	-	Non	-	GC-EI-MS		
(Liu *et al.*, 2004a)	Sédiments	-	BPA, 4-NP, OP	Ajout BPA-d16 avant extraction	-	MAE	-	Colonnes de silice	GC-EI-MS		
(Fries *et al.*, 2004)	Neige et pluie	Filtre 185 mm	4-NP	4-n-NP	SPE PSDVB (Bond Elut PPL)	Non analysé	-	-	GC-MS		
(Jahnke *et al.*, 2004)	Eaux usées	GF/C 1,2 µm	4-NP, OP, OP1EO, OP2EO, NP1EO, NP2EO, OP1EC, NP1EC	Etalonnage externe + correction selon rendements (NP1EO-d2, NP1EC-d2, 4-n-NP-d8)	SPE Oasis HLB	Non analysé	Non	-	LC-ESI-MSMS Colonne C8	Eau-NH_4Ac 1,5 mM	MetOH-NH_4Ac 1,5 mM
(Martinez *et al.*, 2004)	Eaux usées	Non (total)	NP, NP1EO, NP2EO, NP1-2EC	EI extraction : 4-NP1EC-d2, BPA-d16 / EI injection : 4-n-NP, BPA-d8	SPE C18		Lavage cartouche avec hexane	-	LC-ESI-MSMS Colonne C18	Eau (+ NH_4Ac 10 mM pour APEO)	ACN (AP et APEC) ; MetOH-NH_4Ac 10 mM (APEO)
(Loyo-Rosales *et al.*, 2003)	Eaux de surface, sédiments	GF/F 0,7 µm	NP, OP, NP1-5EO, OP1-5EO	Etalonnage interne ($^{13}C_6$ -NP, $^{13}C_6$-NP(1,6)EO)	SPE PSDVB (Isolut ENV+)	PLE : Dionex ASE	Non	Non	LC-ESI-MSMS	Eau-NH_4Ac 10 mM	MetOH-NH_4Ac 10 mM
(Petrovic *et al.*, 2003)	Eaux usées, boues	Centrifugation	4-NP, NP1EC, NP2EC	Etalonnage externe (4-nonyloxybenzoic acid)	SPE C18	PLE : Dionex ASE		SPE C18	LC-ESI-MSMS Colonne C18	MetOH/ eau (1:1) -NH_4Ac 10 mM	MetOH
(Houde *et al.*, 2002)	Eau de surface	Non (total)	NP1-17EO, NP1-2EC	NP2EO-$^{13}C_6$	SPE GCB (ENVI-Carb)		Non		LC-ESI-MSMS Colonne C8	Eau-NH_4Ac 10 mM	MetOH-acide formique 0,1% (98:2)
(Ferguson *et al.*, 2001)	Eaux de surface	Filtres A/E 47 mm (1 µm)	NP, OP, NP1-3EO, OP1-3EO	n-NP(0-3)EO-$^{13}C_6$	SPE C18	Ultrasons	Non	-	LC-ESI-MS		
(Ferguson *et al.*, 2001)	Sédiments	Filtres A/E 47 mm (1 µm)	NP, OP, NP1-3EO, OP1-3EO	n-NP(0-3)EO-$^{13}C_6$	-	Sonication	-	SPE phase normale	LC-ESI-MS		
(Isobe *et al.*, 2001)	Eaux de surface, eaux usées, sédiments	Filtration	4-NP, OP, NP1-3EO		SPE C18	SLE : Soxhlet	Silice désactivée	Silice désactivée	GC-MS		
(Jonkers *et al.*, 2001)	Eaux de surface	GF 0,45 µm	NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC, NP2EC, NP1-15EO, CAPEC	Etalonnage externe	SPE C18	Nonanalysé	Non	-	LC-MS	Eau/MetOH (3:1)-NH_4Ac 2 mM	MetOH - NH_4Ac 2 mM

Référence	Matrice	Filtration	Analytes	EI / Méthode de quantification	Extraction		Purification		Analyse		
					Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire	Méthode	Phase mobile	
(Petrovic *et al.*, 2001)	Eaux de surface, eaux usées	Filtres 0,45 µm	OP, NP, OP1EC, OP2EC, NP1EC, NP2EC, OPnEO, NPnEO	Etalonnage externe	SPE C18	Sonication puis centrifugation	Non	SPE C18	LC-MS	Eau	ACN (+) ou MetOH (-)
(Di Corcia *et al.*, 2000)	Eaux usées	GF/C 1,5 µm	NP2-20EO, NP1-3EC, CAPEC	Etalonnage externe sauf CAPEC (n-C10, n-C8-LAS)	SPE GCB	Lavage des filtres avec 3mL MetOH puis extraction comme le dissous			LC-ESI-MS Colonne C18	Eau-acide formique 1 mM/L	ACN-acide formique 1 mM/L

GCB : Noir de carbone (Graphitized Carbon Black) ; C18 : Octadécylsilane ; PSDVB : polystyrène-divinylbenzène ; AMP : amino-propyl ; LL : extraction liquide-liquide ; SLE : extraction solide-liquide ; PLE : extraction assistée par liquide pressurisé ; MAE : extraction assistée par micro-ondes ; ASE : extraction accélérée par solvant

Annexe 4 : Plan de l'usine de Seine-Amont



Files Valenton 1 (V1) et Valenton 2 (V2) avec sous-files et positionnement des préleveurs (P1-3)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ademollo, N., Ferrara, F., Delise, M., Fabietti, F., Funari, E., 2008. Nonylphenol and octylphenol in human breast milk. Environment International 34, 984-987.

AFP, 2011. Des produits toxiques dans les vêtements de 14 grandes marques. Le Monde du 24/08/2011, accessible en ligne : http://www.lemonde.fr/planete/article/2011/08/23/des-produits-toxiques-dans-les-vetements-de-14-grandes-marques_1562319_3244.html (25/08/2011).

Agrell, C., ter Schure, A.F.H., Sveder, J., Bokenstrand, A., Larsson, P., Zegers, B.N., 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) at a solid waste incineration plant I: Atmospheric concentrations. Atmospheric Environment 38, 5139-5148.

Ahel, M., Giger, W., 1993a. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. Chemosphere 26, 1461-1470.

Ahel, M., Giger, W., 1993b. Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic-solvents Chemosphere 26, 1471-1478.

Ahel, M., Giger, W., Koch, M., 1994. Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactant in the aquatic environment. 1. Occurence and transformation in sewage-treatment Water Res. 28, 1131-1142.

Alaee, M., Arias, P., Sjodin, A., Bergman, A., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. Environment International 29, 683-689.

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of AOAC International 86 (2), 412-431.

Anderson, T.d.J., MacRae, J.D., 2006. Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in Central Maine. Chemosphere 62, 1153-1160.

Andersson, Ö., Blomkvist, G., 1981. Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden. Chemosphere 10, 1051-1060.

Arambourou, H., 2008. Caractérisation du fonctionnement d'un ouvrage de stockage décantation des eaux pluviales urbaines : cas de la galerie de stockage décantation Tolbiac-Masséna. Rapport de stage de Master, Ecole des Ponts ParisTech.

Arditsoglou, A., Voutsa, D., 2008. Determination of phenolic and steroid endocrine disrupting compounds in environmental matrices. Environ. Sci. Pollut. Res. 15, 228-236.

Arditsoglou, A., Voutsa, D., 2009. Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece. Environ. Sci. Pollut. Res.

Ayorinde, F.O., Eribo, B.E., Johnson, J.H., Elhilo, E., 1999. Molecular distribution of some commercial nonylphenol ethoxylates using matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry 13, 1124-1128.

Ayrault, S., Lefèvre, I., Bonté, P., Priadi, C., Lestel, L., Mouchel, J.M., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Djouarev, I., Gaspéri, J., Tassin, B., 2009. Archives sédimentaires, témoignages de l'histoire du développement du bassin, Rapport PIREN-Seine.

Barret, M., 2009. Devenir des perturbateurs endocriniens HAPs/NP/PCBs au cours de la digestion anaérobie de boues contaminées : rôle de la biodisponibilité et du cométabolisme. Doctorat de l'Université Montpellier II.

Baugros, J.B., 2008. Recherche et développement dans le domaine des substances chimiques : préparation aux réponses du système REACH. Doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon 1, p. 419.

Baugros, J.B., Giroud, B., Dessalces, G., Grenier-Loustalot, M.F., Cren-Olive, C., 2008. Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples. Analytica Chimica Acta 607, 191-203.

Becouze, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon.

Benijts, T., Dams, R., Lambert, W., De Leenheer, A., 2004. Countering matrix effects in environmental liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry water analysis for endocrine disrupting chemicals. Journal of Chromatography A 1029, 153-159.

Bertanza, G., Pedrazzani, R., Dal Grande, M., Papa, M., Zambarda, V., Montani, C., Steimberg, N., Mazzoleni, G., Di Lorenzo, D., 2011. Effect of biological and chemical oxidation on the removal of estrogenic compounds (NP and BPA) from wastewater: An integrated assessment procedure. Water Res. 45, 2473-2484.

Bertrand-Krajewski, J.L., 1999. Polluants des rejets urbains de temps de pluie : natures, concentrations, flux, caractéristiques physicochimiques, solides en suspension. Notes de cours. DEA Génie Civil – INSA de Lyon, 53 p.

Bertrand-Krajewski, J.L., Lefebvre, M., Lefai, B., Audic, J.M., 1995. Flow and pollutant measurements in a combined sewer system to operate a wastewater treatment plant and its storage tank during storm events. Water Sci. Technol. 31, 1-12.

Björklund, K., 2010. Substance flow analyses of phthalates and nonylphenols in stormwater. Water Sci. Technol. 62, 1154-1160.

Björklund, K., Cousins, A.P., Strömvall, A.-M., Malmqvist, P.-A., 2009. Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. Sci. Total Environ. 407, 4665-4672.

Boeglin, J.-C., 2002. Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble. Techniques de l'Ingénieur G 1 270.

Bouchoux, G., Sablier, M., 2005. Spectrométrie de masse : principe et appareillage. Techniques de l'ingénieur Réf. : P2646.

Braekevelt, E., Tittlemier, S.A., Tomy, G.T., 2003. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. Chemosphere 51, 563-567.

Bressy, A., 2010. Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales. Thèse de Doctorat. Université Paris-Est.

Bressy, A., Gromaire, M.C., Lorgeoux, C., Chebbo, G., 2011. Alkylphenols in atmospheric depositions and urban runoff. Water Sci. Technol. 63, 671-679.

BRGM, 2001. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Orléans, France.

Brooke, D.N., Burns, J., Crookes, M.J., Dungey, S.M., 2009. Environmental risk evaluation report: Decabromodiphenyl ether (CAS no. 1163-19-5), Environment Agency of United Kingdom, available at http://publications.environment-agency.gov.uk/PDF/SCHO0909BQYZ-E-E.pdf.

Brossas, J., 1999. Retardateurs de flammes. Techniques de l'Ingénieur Réf. : AM3237.

Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Lardy, S., Augagneur, S., Budzinski, H., 2007. Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species Eurytemora affinis (Calanoid, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates. Chemosphere 70, 281-287.

Calvosa, F.C., Lagalante, A.F., 2010. Supercritical fluid extraction of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from house dust with supercritical 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a). Talanta 80, 1116-1120.

Canler, J.-P., 2005. Dysfonctionnements biologiques des stations d'épuration : origines et solutions. Document technique FNDAE n° 33.

Canler, J.-P., Perret, J.-M., 1994. La décantation lamellaire des boues activées. Document technique FNDAE n°18.

Canler, J.-P., Perret, J.-M., 2007. Les clarifloculateurs plus particulièrement utilisés en traitement tertiaire. Document technique FNDAE n°35.

Cech, N.B., Enke, C.G., 2001. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. Mass Spectrometry Reviews 20, 362-387.

Cespedes, R., Lacorte, S., Ginebreda, A., Barcelo, D., 2006. Chemical monitoring and occurrence of alkylphenols, alkylphenol ethoxylates, alcohol ethoxylates, phthalates and benzothiazoles in sewage treatment plants and receiving waters along the Ter River basin (Catalonia, N. E. Spain). Analytical and Bioanalytical Chemistry 385, 992-1000.

Céspedes, R., Lacorte, S., Ginebreda, A., Barceló, D., 2008. Occurrence and fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sewage treatment plants and impact on receiving waters along the Ter River (Catalonia, NE Spain). Environmental Pollution 153, 384-392.

Cetin, B., Odabasi, M., 2005. Measurement of Henry's law constants of seven polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners as a function of temperature. Atmospheric Environment 39, 5273-5280.

Chapuis, F., Pichon, V., Hennion, M.C., 2005. Méthode de préconcentration par extraction en phase solide : principe et application aux industries environnementales et pétrolières. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 60, 899-912.

Chen, G.-W., Ding, W.-H., Ku, H.-Y., Chao, H.-R., Chen, H.-Y., Huang, M.-C., Wang, S.-L., 2010. Alkylphenols in human milk and their relations to dietary habits in central Taiwan. Food and Chemical Toxicology 48, 1939-1944.

Cheng, C.Y., Li, W.R., Chang, J.W., Wu, H.C., Ding, W.H., 2006a. Synthesis and determination of dicarboxylic degradation products of nonylphenol polyethoxylates by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1127, 246-253.

Cheng, C.Y., Wu, C.Y., Wang, C.H., Ding, W.H., 2006b. Determination and distribution characteristics of degradation products of nonylphenol polyethoxylates in the rivers of Taiwan. Chemosphere 65, 2275-2281.

Chocat, B., 1997. Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement, Edition Lavoisier Tec & Doc.

Chocat, B., Bertrand-Krajewski, J.L., Barraud, S., 2007. Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. Techniques de l'ingénieur Réf. : W 6 800 - 2.

Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011. Evaluer les rendements des stations d'épuration. TSM N°1/2, 44-62.

Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C., Gans, O., 2007. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Res. 41, 4339-4348.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H., 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Res. 39, 4797-4807.

Clarke, B., Porter, N., Symons, R., Marriott, P., Ades, P., Stevenson, G., Blackbeard, J., 2008. Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in Australian sewage sludge. Chemosphere 73, 980-989.

Clarke, B.O., Porter, N.A., Symons, R.K., Marriott, P.J., Stevenson, G.J., Blackbeard, J.R., 2010. Investigating the distribution of polybrominated diphenyl ethers through an Australian wastewater treatment plant. Sci. Total Environ. 408, 1604-1611

Coquery, M., Morin, A., Bécue, A., Lepot, B., 2005. Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. TrAC Trends in Analytical Chemistry 24, 117-127.

Coquery, M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.M., 2011. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. TSM N°1/2, 25-43.

Covaci, A., Voorspoels, S., de Boer, J., 2003. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples--a review. Environment International 29, 735-756.

Dachs, J., Van Ry, D.A., Eisenreich, S.J., 1999. Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary. Environ. Sci. Technol. 33, 2676-2679.

Danish_EPA, 1999. Brominated Flame Retardants. Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives.

Darnerud, P.O., 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. Environment International 29, 841-853.

de Boer, J., Cofino, W.P., 2002. First world-wide interlaboratory study on polybrominated diphenylethers (PBDEs). Chemosphere 46, 625-633.

de Boer, J., Wells, D.E., 2006. Pitfalls in the analysis of brominated flame retardants in environmental, human and food samples - including results of three international interlaboratory studies. TrAC Trends in Analytical Chemistry 25, 364-372.

de Boer, J., Wester, P.G., van der Horst, A., Leonards, P.E.G., 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. Environmental Pollution 122, 63-74.

de Wit, C.A., 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere 46, 583-624.

de Wit, C.A., Alaee, M., Muir, D.C.G., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. Chemosphere 64, 209-233.

Deronzier, G., Schétrite, S., Racault, Y., Canler, J.-P., Liénard, A., Héduit, A., Duchène, P., 2002. Traitement de l'azote dans les stations d'épuration des petites collectivités. Document technique FNDAE n°25.

Di Corcia, A., Cavallo, R., Crescenzi, C., Nazzari, M., 2000. Occurrence and abundance of dicarboxylated metabolites of nonylphenol polyethoxylate surfactants in treated sewages. Environ. Sci. Technol. 34, 3914-3919.

Donner, E., Eriksson, E., Revitt, D.M., Scholes, L., Lützhøft, H.C.H., Ledin, A., 2010. Presence and fate of priority substances in domestic greywater treatment and reuse systems. Sci. Total Environ. 408, 2444-2451.

EBFRIP, 2009. European Brominated Flame Reatrdants Industry Panel website (http://www.ebfrip.org), Accessed the 9th of September, 2009.

ECB, 2000. European Union Risk Assessment Report: diphenyl ether, pentabromo deriv. 1st Priority List, Volume 5. European Chemicals Bureau, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

ECB, 2002. European Union Risk Assessment Report: bis(pentabromophenyl) ether. Available from: http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documentation/ (09/10/13). 1st Priority List, Volume 17. European Chemicals Bureau, p. 294.

ECB, 2003. European Union Risk Assessment Report: diphenyl ether, octabromo deriv. Available from: http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documentation/ (09/10/13). 1st Priority List, Volume 16. European Chemicals Bureau, p. 274.

ECB, 2006. European Union Risk Assessment Report: 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol (tetrabromobisphenol-A or TBBP-A), Part II – human health.

Available from: http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documentation/ (09/09/03). European Chemical Bureau, p. 170.

ECB, 2007. Review on production process of décaBDE used in polymeric applications in EEE and assessment of the availibility of potential alternatives to décaBDE. 1st Priority List, Volume 16. Joint Research Centre, European Chemicals Bureau, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

ECB, 2008. European Union Risk Assessment Report: Hexabromocyclododecane, available from: http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/hbcddreport044.pdf (09/09/03). European Chemicals Bureau.

Eljarrat, E., Marsh, G., Labandeira, A., Barceló, D., 2008. Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils. Chemosphere 71, 1079-1086.

EU, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.

EU, 2001. Decision N° 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC.

EU, 2003a. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.

EU, 2003b. Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether).

EU, 2003c. Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003 amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement)

EU, 2004. Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on detergents.

EU, 2006. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC.

Fabrellas, B., Larrazabal, D., Martinez, M.A., Eljarrat, E., Barcelo, D., 2004. Presence of polybrominated diphenyl ethers in spanish sewage sludges: important contribution of deca-BDE. Organohalogen Compound 66, 3755–3760.

Fangstrom, B., Athanassiadis, L., Odsjo, T., Noren, K., Bergman, A., 2008. Temporal trends of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in milk from Stockholm mothers, 1980-2004. Molecular Nutrition & Food Research 52, 187-193.

FAO, 2000. Évaluation de la contamination des sols : Manuel de référence Collection FAO : Elimination des pesticides - 8. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture, p. 215.

Feinberg, M., 2001. Validation interne des méthodes d'analyse. Techniques de l'ingénieur. Constantes physico-chimiques. Réf. P224.

Ferguson, P.L., Iden, C.R., Brownawell, B.J., 2001. Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. Environ. Sci. Technol. 35, 2428-2435.

Fernandez-Sanjuan, M., Rigol, A., Sahuquillo, A., Rodriguez-Cruz, S., Lacorte, S., 2009. Determination of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sewage sludge: effect of sample pre-treatment. Analytical and Bioanalytical Chemistry 394, 1525-1533.

Frederiksen, M., Vorkamp, K., Thomsen, M., Knudsen, L.E., 2009. Human internal and external exposure to PBDEs - A review of levels and sources. International Journal of Hygiene and Environmental Health 212, 109-134.

Fries, E., Puttmann, W., 2004. Occurrence of 4-nonylphenol in rain and snow. Atmospheric Environment 38, 2013-2016.

Fromme, H., Körner, W., Shahin, N., Wanner, A., Albrecht, M., Boehmer, S., Parlar, H., Mayer, R., Liebl, B., Bolte, G., 2009. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany. Environment International 35, 1125-1135.

Gaïd, A., 2008. Traitement des eaux résiduaires. Techniques de l'Ingénieur C 5 220.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. Sci. Total Environ. 407, 263-272.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2011. Priority substances in combined sewer overflows: case study of the Paris sewer network. Water Sci. Technol. 63, 853-858.

Gasperi, J., Gromaire, M.C., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2010a. Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. Water Res. 44, 5875-5886.

Gasperi, J., Kafi-Benyahia, M., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gromaire, M.C., Chebbo, G., 2006. Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Techniques Sciences et Méthodes 11, 23-34.

Gasperi, J., Moreau-Guigon, E., Labadie, P., Blanchard, M., Teil, M.J., Tlili, K., Dinh, T.-Q., Tran, C., Alliot, F., Desportes, A., Bourges, C., Chevreuil, M., Cladière, M., Lorgeoux, C., Miège, C., Bados, P., Coquery, M., Oziol, L., Bimbot, M., Huteau, V., Karolak, S., Levi, Y., 2010b. Contamination de la Seine par les micropolluants organiques : évolution selon les conditions hydriques et l'urbanisation, Rapport d'activité PIREN-Seine 2007-2010.

Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert, S., Azimi, S., Chebbo, G., 2010c. Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. Water Res. 44, 3065-3076.

Gates, P., 2005. School of Chemistry. Mass spectrometry ressource, Theory Section, available from: http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/theory.html (09/10/30).

Gatidou, G., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., Lekkas, T.D., 2007. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1138, 32-41.

Gerecke, A.C., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H.P.E., Giger, W., Schmid, P., Zennegg, M., Kohler, M., 2005. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. Environ. Sci. Technol. 39, 1078-1083.

Giger, W., Gabriel, F.d.r.L.P., Jonkers, N., Wettstein, F.E., Kohler, H.-P.E., 2009. Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 367, 3941-3963.

González, M.M., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2010. Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. Sci. Total Environ. 408, 563-570.

Gonzalez, S., Petrovic, M., Barcelo, D., 2007. Advanced liquid chromatographymass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment. Trac-Trends in Analytical Chemistry 26, 116-124.

González, S., Petrovic, M., Barceló, D., 2007. Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater - Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment. Chemosphere 67, 335-343.

González, S., Petrovic, M., Barceló, D., 2008. Evaluation of two pilot scale membrane bioreactors for the elimination of selected surfactants from municipal wastewaters. Journal of Hydrology 356, 46-55.

Gromaire-Mertz, M.C., 1998. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, p. 507.

Guan, Y.-F., Sojinu, O.S.S., Li, S.-M., Zeng, E.Y., 2009. Fate of polybrominated diphenyl ethers in the environment of the Pearl River Estuary, South China. Environmental Pollution 157, 2166-2172.

Hannouche, A., 2012. Analyse du transport solide en réseau d'assainissement unitaire par temps de pluie. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est.

Harrad, S., Hazrati, S., Ibarra, C., 2006. Concentrations of polychlorinated biphenyls in indoor air and polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Birmingham, United Kingdom: Implications for human exposure. Environ. Sci. Technol. 40, 4633-4638.

Harrad, S., Ibarra, C., Abdallah, M.A.-E., Boon, R., Neels, H., Covaci, A., 2008. Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: Causes of variability and implications for human exposure. Environment International 34, 1170-1175.

Horel, S., 2008. La grande invasion. Editions du moment, Paris.

Houde, F., DeBlois, C., Berryman, D., 2002. Liquid chromatographic-tandem mass spectrometric determination of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenol carboxylic acids in surface water. Journal of Chromatography A 961, 245-256.

HSDB, 2008. Hazardous Substances Data Bank.

Ikonomou, M.G., Rayne, S., Addison, R.F., 2002. Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian arctic from 1981 to 2000. Environ. Sci. Technol. 36, 1886-1892.

INERIS, 2005a. Données technico-économiques sur les substances chimiques en france : Nonylphénols et éthoxylates. p. 24.

INERIS, 2005b. Données technico-économiques sur les substances chimiques en france : Pentabromo diphényléthers. p. 13.

INERIS, 2006a. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Octa bromos diphényléthers.

INERIS, 2006b. Données technico-économiques sur les substances chimiques en france : octylpnéhols. p. 15.

INERIS, 2008. Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations.

ISO, 2005. International Standards Organization, ISO TC 147/SC 2, Water quality - Determination of selected alkylphenols - Part 1: Method for non-filtered samples using liquid-liquid extraction and gas chromatography with mass selective detection, ISO/DIS 18857-1, ISO. Geneva, Switzerland, p. 20.

Isobe, T., Nishiyama, H., Nakashima, A., Takada, H., 2001. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in okyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions. Environ. Sci. Technol. 35, 1041-1049.

Jahnke, A., Gandrass, J., Ruck, W., 2004. Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1035, 115-122.

Jaillet, C., Lézaud, F., Marzin, C., 2003. La biofiltration : les principaux biofiltres brevetés en France. Rapport ISIM Montpellier. p. 29.

Janex-Habibi, M.-L., Huyard, A., Esperanza, M., Bruchet, A., 2009. Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. Water Res. 43, 1565-1576.

Jonkers, N., Knepper, T.P., De Voogt, P., 2001. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. Environ. Sci. Technol. 35, 335-340.

Jonkers, N., Kohler, H.-P.E., Dammshäuser, A., Giger, W., 2009. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. Environmental Pollution 157, 714-723.

Jonkers, N., Sousa, A., Galante-Oliveira, S., Barroso, C., Kohler, H.-P., Giger, W., 2010. Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal. Environ. Sci. Pollut. Res.

Kafi-Benyahia, M., 2006. Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines des polluants de temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, p. 500.

Kafi, M., Gasperi, J., Moilleron, R., Gromaire, M.C., Chebbo, G., 2008. Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris. Water Res. 42, 539-549.

KEMI, 1994. The flame retardant project: a survey of brominated alternatives to brominated diphenyl ethers, PM 3/94. National Swedish Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden.

Kemmlein, S., Herzke, D., Law, R.J., 2003a. BFR - governmental testing programme. Environment International 29, 781-792.

Kierkegaard, A., Sellström, U., McLachlan, M.S., 2009. Environmental analysis of higher brominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane. Journal of Chromatography A 1216, 364-375.

Kinani, S.B., S.; Abjean, J., Campargue, C., 2007. Le point sur les polybromodiphényléthers : contamination environnementale et méthodes physico-chimiques d'analyse. Spectra analyse n°225.

Knoth, W., Mann, W., Meyer, R., Nebhuth, J., 2007. Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany. Chemosphere 67, 1831-1837.

Koh, Y.K.K., 2008. An evaluation of the factors controlling biodegradation of endocrine disrupting chemicals during wastewater treatment. Faculty of Medicine. PhD, Imperial College London, London, p. 270.

Koh, Y.K.K., Chiu, T.Y., Boobis, A.R., Cartmell, E., Pollard, S.J.T., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2008. A sensitive and robust method for the determination of alkylphenol polyethoxylates and their carboxylic acids and their transformation in a trickling filter wastewater treatment plant. Chemosphere 73, 551-556.

Komori, K., Okayasu, Y., Yasojima, M., Suzuki, Y., Tanaka, H., 2006. Occurrence of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate surfactants and nonylphenol carboxylic acids in wastewater in Japan. Water Sci. Technol. 53, 27-33.

L'Humanité, 2008. Quand Sanofi-Aventis joue l'écologie contre l'emploi, 02/04/2008.

La_Gazette_du_Canada, 2009. Règlement sur les polybromodiphényléthers, accès : http://gazette.gc.ca/rp-pr/p2/2008/2008-07-09/html/sor-dors218-fra.html, 07/09/09.

Labadie, P., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M., 2010a. Determination of polybrominated diphenyl ethers in fish tissues by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry: Case study on European eel (Anguilla anguilla) from Mediterranean coastal lagoons. Analytica Chimica Acta In Press, Corrected Proof.

Labadie, P., Moreau-Guigon, E., Dargnat, C., Teil, M.J., Blanchard, M., Desportes, A., Bourges, C., Chevreuil, M., 2008. Caractérisation de la contamination de l'Orge et de la Seine par les

retardateurs de flamme, les plastifiants et les hydrocarbures aromatiques polycycliques, Rapport d'activité du programme Piren-Seine 2007.

Labadie, P., Tlili, K., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M., 2010b. Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment. Analytical and Bioanalytical Chemistry 396, 865-875.

Lagalante, A.F., Oswald, T.D., Calvosa, F.C., 2009. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in dust from previously owned automobiles at United States dealerships. Environment International 35, 539-544.

Langford, K., Scrimshaw, M., Lester, J., 2007. The impact of process variables on the removal of PBDEs and NPEOs during simulated activated sludge treatment. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 53, 1-7.

Langford, K.H., Scrimshaw, M.D., Birkett, J.W., Lester, J.N., 2005. The partitioning of alkylphenolic surfactants and polybrominated diphenyl ether flame retardants in activated sludge batch tests. Chemosphere 61, 1221-1230.

Lapen, D.R., Topp, E., Metcalfe, C.D., Li, H., Edwards, M., Gottschall, N., Bolton, P., Curnoe, W., Payne, M., Beck, A., 2008. Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following land application of municipal biosolids. Sci. Total Environ. 399, 50-65.

Laprévote, O., 2001. Spectrométrie de masse organique et bio-organique. Laboratoire de spectrométrie de masse, Institut de Chimie des Substances Naturelles, UPR CNRS2301, Gif-sur-Yvette.

Lara-Martin, P.A., Gomez-Parra, A., Gonzalez-Mazo, E., 2008. Reactivity and fate of synthetic surfactants in aquatic environments. Trac-Trends in Analytical Chemistry 27, 684-695.

Lara-Martín, P.A., Gómez-Parra, A., González-Mazo, E., 2006. Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1137, 188-197.

Lardy-Fontan, S., 2008. Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Bordeaux, p. 483.

Larpent, C., 1995. Tensioactifs. Techniques de l'ingénieur. Constantes physico-chimiques. Vol. K2, pp. K342.341-K342.313.

Lavoué, J., Bégin, D., Gérin, M., 2002. La substitution des solvants par les nettoyants aqueux.

Law, R.J., Alaee, M., Allchin, C.R., Boon, J.P., Lebeuf, M., Lepom, P., Stern, G.A., 2003. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. Environment International 29, 757-770.

Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere 64, 187-208.

Lee, H.J., Chattopadhyay, S., Gong, E.-Y., Ahn, R.S., Lee, K., 2003. Antiandrogenic Effects of Bisphenol A and Nonylphenol on the Function of Androgen Receptor. Toxicol. Sci. 75, 40-46.

Lepom, P., Brown, B., Hanke, G., Loos, R., Quevauviller, P., Wollgast, J., 2009. Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive. Journal of Chromatography A 1216, 302-315.

Li, D., Kim, M., Shim, W.J., Yim, U.H., Oh, J.-R., Kwon, Y.-J., 2004. Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea. Chemosphere 56, 1-6.

Lian, J., Liu, J.X., Wei, Y.S., 2009. Fate of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in four Beijing wastewater treatment plants. Sci. Total Environ. 407, 4261-4268.

Liu, R., Zhou, J.L., Wilding, A., 2004a. Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments. Journal of Chromatography A 1038, 19-26.

Liu, R., Zhou, J.L., Wilding, A., 2004b. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1022, 179-189.

Loos, R., Hanke, G., Umlauf, G., Eisenreich, S.J., 2007. LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters. Chemosphere 66, 690-699.

Loyo-Rosales, J.E., Rice, C.P., Torrents, A., 2007a. Fate of Octyl- and Nonylphenol Ethoxylates and Some Carboxylated Derivatives in Three American Wastewater Treatment Plants. Environ. Sci. Technol. 41, 6815-6821.

Loyo-Rosales, J.E., Rice, C.P., Torrents, A., 2007b. Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Chemosphere 68, 2118-2127.

Loyo-Rosales, J.E., Rice, C.P., Torrents, A., 2010. Fate and distribution of the octyl- and nonylphenol ethoxylates and some carboxylated transformation products in the Back River, Maryland. Journal of Environmental Monitoring 12, 614-621.

Loyo-Rosales, J.E., Schmitz-Afonso, I., Rice, C.P., Torrents, A., 2003. Analysis of octyl- and nonylphenol and their ethoxylates in water and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Anal. Chem. 75, 4811-4817.

Mandalakis, M., Stephanou, E.G., Horii, Y., Kannan, K., 2008. Emerging contaminants in car interiors: Evaluating the impact of airborne PBDEs and PBDD/Fs. Environ. Sci. Technol. 42, 6431-6436.

Mariani, G., Canuti, E., Castro-Jimenez, J., Christoph, E.H., Eisenreich, S.J., Hanke, G., Skejo, H., Umlauf, G., 2008. Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments. Chemosphere 73, S114-S121.

Martin-Ruel, S., Esperanza, M., Choubert, J.M., Valor, I., Budzinski, H., Coquery, M., 2010. On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. Water Sci Technol 62, 2970-2978.

Martin, M., Lam, P.K.S., Richardson, B.J., 2004. An Asian quandary: where have all of the PBDEs gone? Marine Pollution Bulletin 49, 375-382.

Martinez, E., Farré, M., Barcelo, D., 2008. Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement Techniques de l'ingénieur Réf. P3820.

Martinez, E., Gans, O., Weber, H., Scharf, S., 2004. Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in water samples by high-performance liquid chromatography with electrospray mass spectrometry detection. Water Sci. Technol. 50, 157-163.

Martinez, E., Gans, O., Weber, H., Scharf, S., 2005. Analysis of nonylphenol polyethoxylates with 3 to 10 ethoxy units in water samples by normal-phase liquid chromatography with electrospray mass spectrometry detection. Fresenius Environmental Bulletin 14, 681-689.

Mascolo, G., Locaputo, V., Mininni, G., 2010. New perspective on the determination of flame retardants in sewage sludge by using ultra high pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry with different ion sources. Journal of Chromatography A In Press, Accepted Manuscript.

McDonald, T.A., 2002. A perspective on the potential health risks of PBDEs. Chemosphere 46, PII S0045-6535(0001)00239-00239.

MEEDDM, 2009. Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer. Circulaire du 5 janvier 2009 sur la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

Miège, C., Dugay, J., Hennion, M.C., 2003. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in

sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. Journal of Chromatography A 995, 87-97.

Mikula, P., Svobodova, Z., 2006. Brominated flame retardants in the environment: Their sources and effects (a review). Acta Veterinaria Brno 75, 587-599.

Montgomery-Brown, J., Li, Y.M., Ding, W.H., Mong, G.M., Campbell, J.A., Reinhard, M., 2008. NP1EC degradation pathways under oxic and microxic conditions. Environ. Sci. Technol. 42, 6409-6414.

Moon, H.-B., Kannan, K., Lee, S.-J., Choi, M., 2007. Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea. Chemosphere 66, 585-593.

Moon, H.-B., Yoon, S.-P., Jung, R.-H., Choi, M., 2008. Wastewater treatment plants (WWTPs) as a source of sediment contamination by toxic organic pollutants and fecal sterols in a semi-enclosed bay in Korea. Chemosphere 73, 880-889.

Moreau-Guigon, E., Labadie, P., Gasperi, J., Blanchard, M., Cladière, M., Teil, M.J., Tlili, K., Desportes, A., Bourges, C., Alliot, F., Lorgeoux, C., Chevreuil, M., 2010. Diffusion de perturbateurs endocriniens par le compartiment atmosphérique et les amendements agricoles, contamination des sols et transferts hydriques : exemple des PCB, HAP, PBDE, alkylphénols, phtalates et du BPA, Rapport de synthèse 2007-2010 du programme PIREN-Seine, Phase V.

Mougin, C., Cravedi, P.P., 2003. Devenir et impacts écotoxicologiques du nonylphénol contenu dans les boues de station d'épuration valorisées en agriculture. Dossier de l'environnement de l'INRA n°25. INRA, pp. 85-90.

Muresan, B., 2008. Rapport d'avancement : Implémentation et validation de la méthode d'analyse des PBDE. LEESU, Ecole des Ponts ParisTech, p. 30.

Muresan, B., Lorgeoux, C., Gasperi, J., Moilleron, R., 2010. Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: case of Paris (France). Water Sci. Technol. 62, 822-828.

Nguyen, D.T.T., 2007. Analyses rapides et ultra-rapides en chromatographie liquide : application aux composés pharmaceutiques. Laboratoire de chimie analytique pharmaceutique, Faculté des sciences. Thèse de doctorat, Université de Genève.

Norén, K., Meironyté, D., 2000. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years. Chemosphere 40, 1111-1123.

North, K.D., 2004. Tracking polybrominated diphenyl ether releases in a wastewater treatment plant effluent, Palo Alto, California. Environ. Sci. Technol. 38, 4484-4488.

Olofsson, U., Lundstedt, S., Haglund, P., 2010. Behavior and fate of anthropogenic substances at a Swedish sewage treatment plant. Water Sci. Technol. 62, 2880-2888.

OMS, 2002. Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors. p. 17.

Oram, J.J., McKee, L.J., Werme, C.E., Connor, M.S., Oros, D.R., Grace, R., Rodigari, F., 2008. A mass budget of polybrominated diphenyl ethers in San Francisco Bay, CA. Environment International 34, 1137-1147.

OSPAR, 1992. Recommandation PARCOM 92/8 sur les éthoxylates nonylphénoliques. Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est, Convention OSPAR.

OSPAR, 2001. Nonylphenol/nonylphenolethoxylates. Hazardous Substances Series. OSPAR Convention for the protection of the marine environment of the north-East Atlantic, London, p. 20.

OSPAR, 2003. Octylphenol. Hazardous Substances Series. OSPAR Convention for the protection of the marine environment of the north-East Atlantic, London, p. 31.

OSPAR, 2008. JAMP Guidelines for Contaminant-Specific Biological Effects (OSPAR Agreement 2008-09). . OSPAR Convention for the protection of the marine environment of the north-East Atlantic. Technical Annex 4: Estrogen-specific biological monitoring, pp. 39-48.

Palmquist, H., Hanæus, J., 2005. Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. Sci. Total Environ. 348, 151-163.

Patureau, D., Delgenes, N., Delgenes, J.-P., 2008. Impact of sewage sludge treatment processes on the removal of the endocrine disrupters nonylphenol ethoxylates. Chemosphere 72, 586-591.

Patureau, D., Laforie, M., Lichtfouse, E., Caria, G., Denaix, L., Schmidt, J.E., 2007. Fate of organic pollutants after sewage sludge spreading on agricultural soils: a 30-years field-scale recording. Water Practice & Technology 2.

Peng, X., Tang, C., Yu, Y., Tan, J., Huang, Q., Wu, J., Chen, S., Mai, B., 2009. Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China. Environment International 35, 303-309.

Pepich, B.V., Prakash, B., Domino, M.M., Dattilio, T.A., Munch, D.J., Price, E.K., 2005. Development of US EPA method 527 for the analysis of selected pesticides and flame retardants in the UCMR survey. Environ. Sci. Technol. 39, 4996-5004.

Peters, R.J.B., Beeltje, H., van Delft, R.J., 2008. Xeno-estrogenic compounds in precipitation. Journal of Environmental Monitoring 10, 760-769.

Petrovic, M., Barcelo, D., Diaz, A., Ventura, F., 2003. Low nanogram per liter determination of halogenated nonylphenols, nonylphenol carboxylates, and their non-halogenated precursors in water and sludge by liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. Journal of the American Society for Mass Spectrometry 14, 516-527.

Petrovic, M., Diaz, A., Ventura, F., Barcelo, D., 2001. Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments, and surface, drinking, and wastewaters by liquid chromatography-mass spectrometry. Anal. Chem. 73, 5886-5895.

Pothitou, P., Voutsa, D., 2008. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. Chemosphere 73, 1716-1723.

Quiroz, R., Arellano, L., Grimalt, J.O., Fernández, P., 2008. Analysis of polybrominated diphenyl ethers in atmospheric deposition and snow samples by solid-phase disk extraction. Journal of Chromatography A 1192, 147-151.

Rahman, F., Langford, K.H., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2001. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. Sci. Total Environ. 275, 1-17.

Rayne, S., Ikonomou, M.G., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 1: Concentrations, patterns, and influence of treatment processes. Journal of Environmental Engineering and Science 4, 353-367.

Rechdaoui, S., 2011. Etude des performances du traitement biologique en boue activée sur la station Seine-Amont. SIAAP, Direction du développement et de la prospective.

Renner, R., 1997. European bans on surfactant trigger transatlantic debate. Environmental Science and Technology 31, pp 316A–320A.

Ricklund, N., Kierkegaard, A., McLachlan, M.S., 2008. An international survey of decabromodiphenyl ethane (deBDethane) and decabromodiphenyl ether (decaBDE) in sewage sludge samples. Chemosphere 73, 1799-1804.

Ricklund, N., Kierkegaard, A., McLachlan, M.S., Wahlberg, C., 2009. Mass balance of decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in a WWTP. Chemosphere 74, 389-394.

Riu, A., 2006. Devenir des retardateurs de flammes bromés chez le rat et l'homme : caractérisation des métabolites et évaluation de l'exposition fœtale. Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, p. 167.

Rocher, V., Paffoni, C., Gonçalves, A., Azimi, S., Gousailles, M., 2008. La biofiltration des eaux résiduaires urbaines : retour d'expérience du SIAAP. Revue des Sciences de l'Eau 21, 475-485.

Rocher, V., Paffoni, C., Goncalves, A., Legaigneur, V., Dutot, A., Gousailles, M., 2006. Le traitement des eaux usées par biofiltration : cas de la station Seine Centre (SIAAP) Techniques Sciences et Méthodes 10, 105-125.

Rogers, H.R., 1995. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. International Symposium on Organic Contaminants in Sewage Sludges. Elsevier Science Bv, Lancaster, England, pp. 3-26.

Rouleau, S., Lessard, P., Bellefleur, D., 1997. Behaviour of a small wastewater treatment plant during rain events. Can. J. Civ. Eng. 24, 790-798.

RPA, 2000. Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks for Pentabromodiphenyl Ether. Report prepared for the UK Department of the Environment, Transport and the Regions. Risk & Policy Analysis Limited, London.

RPA, 2002. Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks for Octabromodiphenyl Ether. Report prepared for the UK Department for Environment, Food and Rural Affairs. Risk & Policy Analysts Limited, London.

RSDE, 2007. Action Régionale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau par les installations classées, d'autres installations et les stations d'épuration urbaines. Synthèse des résultats sur la région Ile-de-France.

Rule, K.L., Comber, S.D.W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C.K., Rautiu, R., 2006. Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment - trace organic chemicals. Chemosphere 63, 581-591.

Saad, M., Mertz, M.-C., Chebbo, G., 1996. Protocoles de mesure des matières en suspension et des matières volatiles en suspension. Bassin versant expérimental du Marais. Rapport d'avancement. Cergrene-Labam, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Sánchez-Avila, J., Bonet, J., Velasco, G., Lacorte, S., 2009. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. Sci. Total Environ. 407, 4157-4167.

Sanchez-Prado, L., Garcia-Jares, C., Llompart, M., 2010. Microwave-assisted extraction: Application to the determination of emerging pollutants in solid samples. Journal of Chromatography A 1217, 2390-2414.

Sawal, G., 2010. Communication personnelle.

Schoenfuss, H.L., Bartell, S.E., Bistodeau, T.B., Cediel, R.A., Grove, K.J., Zintek, L., Lee, K.E., Barber, L.B., 2008. Impairment of the reproductive potential of male fathead minnows by environmentally relevant exposures to 4-nonylphenolf. Aquatic Toxicology 86, 91-98.

Sekela, M., Brewer, R., Moyle, G., Tuominen, T., 1999. Occurrence of an environmental estrogen (4-nonylphenol) in sewage treatment plant effluent and the aquatic receiving environment. Water Sci. Technol. 39, 217-220.

Shin, M., Svoboda, M.L., Falletta, P., 2007. Microwave-assisted extraction (MAE) for the determination of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in sewage sludge. Analytical and Bioanalytical Chemistry 387, 2923-2929.

SIAAP, 2002. Usine d'épuration Seine-Amont "Présentation technique et fonctionnelle".

Sjödin, A., Päpke, O., McGahee, E., Focant, J.-F., Jones, R.S., Pless-Mulloli, T., Toms, L.-M.L., Herrmann, T., Müller, J., Needham, L.L., Patterson Jr, D.G., 2008. Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries. Chemosphere 73, S131-S136.

Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J.N., 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. Environment International 34, 1033-1049.

Song, M., Chu, S.G., Letcher, R.J., Seth, R., 2006. Fate, partitioning, and mass loading of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) during the treatment processing of municipal sewage. Environ. Sci. Technol. 40, 6241-6246.

Sonnenschein, C., Soto, A.M., 1998. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology 65, 143-150.

Stapleton, H.M., 2006. Instrumental methods and challenges in quantifying polybrominated diphenyl ethers in environmental extracts: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry 386, 807-817.

Stapleton, H.M., Keller, J.M., Schantz, M.M., Kucklick, J.R., Leigh, S.D., Wise, S.A., 2006. Determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental standard reference materials. 10th International Symposium on Biological and Environmental Reference Materials (BERM 10). Springer Heidelberg, Charleston, SC, pp. 2365-2379.

Stasinakis, A.S., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Lekkas, T.D., 2008. Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. Water Res. 42, 1796-1804.

Stasinakis, A.S., Kordoutis, C.I., Tsiouma, V.C., Gatidou, G., Thomaidis, N.S., 2010. Removal of selected endocrine disrupters in activated sludge systems: Effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation. Bioresource Technology 101, 2090-2095.

Stavrakakis, C., 2007. Analyse et évolution de perturbateurs endocriniens en épuration et traitement des eaux. Doctorat de l'Université de Nantes, p. 249.

Suter, M., 2002. Risk Factors in Water. How Does the Pill Affect Fish? . EAWAG news p. 2.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. McGraw-Hill, Boston.

Teil, M.J., Alliot, F., Blanchard, M., Bourges, C., Cladière, M., Desportes, A., Gasperi, J., Labadie, P., Lorgeoux, C., Moreau-Guigon, E., Tlili, K., Chevreuil, M., 2009. Transfert de composés perturbateurs endocriniens par le réseau d'assainissement et le réseau hydrographique à l'exutoire du bassin versant de l'Orge. Rapport d'activité 2009 du PIREN-Seine.

Teil, M.J., Alliot, F., Blanchard, M., Bourges, C., Dargnat, C., Desportes, A., Gasperi, J., Labadie, P., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Moreau-Guigon, E., Tlili, K., Chevreuil, M., 2008. Contamination de l'Orge et de la Seine par des micropolluants organiques : PBDE, phtalates, alkylphénols et HAP sous différentes conditions hydrologiques, Rapport PIREN-Seine.

ter Schure, A.F.H., Agrell, C., Bokenstrand, A., Sveder, J., Larsson, P., Zegers, B.N., 2004a. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition. Atmospheric Environment 38, 5149-5155.

ter Schure, A.F.H., Larsson, P., 2002. Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skåne, Lund). Atmospheric Environment 36, 4015-4022.

ter Schure, A.F.H., Larsson, P., Agrell, C., Boon, J.P., 2004b. Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic sea. Environ. Sci. Technol. 38, 1282-1287.

Terzic, S., Matosic, M., Ahel, M., Mijatovic, I., 2005. Elimination of aromatic surfactants from municipal wastewaters: Comparison of conventional activated sludge treatment and membrane biological reactor. Water Sci. Technol. 51, 447-453.

Thanner, G., Moche, W., 2004. Levels of PBDE in effluents and sludge from sewage treatment plants in Austria. Fourth International Workshop on Brominated Flame Retardants., Toronto, Canada.

Thoumelin, G., 1995. Les tensio-actifs dans les eaux douces et marines : analyse, comportement, écotoxicologie. IFREMER, p. 113.

Tittlemier, S.A., Halldorson, T.H.J., Stern, G.A., Tomy, G.T., 2002. Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry's law constants of some brominated flame retardants. Environ. Toxicol. Chem. 21, 1804-1810.

Tittlemier, S.A., Tomy, G.T., 2001. Vapor pressures of six brominated diphenyl ether congeners. Environ. Toxicol. Chem. 20, 146-148.

Tlili, K., Labadie, P., Blanchard, M., Teil, M.J., Desportes, A., Bourges, C., Alliot, F., Chevreuil, M., 2009. Présence des phtalates et des PBDE dans l'air, les retombées atmosphériques et les boues urbaines en Ile-de-France. Rapport d'activité PIREN-Seine.

Tomy, G., Tittlemer, E., Braekevelt, E., Halldorson, T., Stern, G., 2001. The physico-Chemical Properties of some Brominated Flame Retardants. First International Workshop on Brominated Flames Retardants, Stockholm, Sweden.

UNEP, 2007a. UNEP/POPS/POPRC.3/9, Draft risk management evaluation: commercial pentabromodiphenyl ether. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Third meeting, Genova, Switzerland.

UNEP, 2007b. UNEP/POPS/POPRC.3/20, Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Third meeting, Geneva, Switzerland.

UNEP, 2007c. UNEP/POPS/POPRC.3/INF/23, Other information related to uses and data sources provided by the intersessional working group on commercial pentabromodiphenylether. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Third meeting, Geneva, Sitzerland.

UNEP, 2008a. UNEP/POPS/POPRC.4/11, Summary of the proposal for the listing of hexabromocyclododecane (HBCDD) in Annex A to the Convention. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Fourth meeting, Geneva, Switzerland.

UNEP, 2008b. UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.1, Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its fourth meeting ; Addendum ; Risk management evaluation for commercial octabromodiphenylether. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Fourth meeting, Geneva, Switzerland.

UNEP, 2008c. UNEP/POPS/POPRC.4/INF/13, Guidance on flame-retardant alternatives to pentabromodiphenyl ether (PentaBDE). Persistent Organic Pollutants Review Committee, Fourth meeting, Geneva, Switzerland.

UNEP, 2009. UNEP/POPS/COP.4/38, Report of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its fourth meeting. Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Fourth meeting, Geneva, Switzerland.

van Leeuwen, S.P.J., de Boer, J., 2008. Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment. Journal of Chromatography A 1186, 161-182.

van Leeuwen, S.P.J., Van Cleuvenbergen, R., Abalos, M., Pasini, A.L., Eriksson, U., Cleemann, M., Hajslova, J., de Boer, J., 2006. New certified and candidate certified reference materials for the analysis of PCBs, PCDD/Fs, OCPs and BFRs in the environment and food. Trac-Trends in Analytical Chemistry 25, 397-409.

Van Ry, D.A., Dachs, J., Gigliotti, C.L., Brunciak, P.A., Nelson, E.D., Eisenreich, S.J., 2000. Atmospheric seasonal trends and environmental rate of alkylphenols in the lower Hudson River Estuary. Environ. Sci. Technol. 34, 2410-2417.

Vega-Morales, T., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J., 2010. Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17[alpha]-ethynylestradiol and 17[beta]-estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS. Journal of Hazardous Materials 183, 701-711.

Viberg, H., Fredriksson, A., Eriksson, P., 2003. Neonatal exposure to polybrominated diphenyl ether (PBDE 153) disrupts spontaneous behaviour, impairs learning and memory, and decreases hippocampal cholinergic receptors in adult mice. Toxicology and Applied Pharmacology 192, 95-106.

Vienneras, B., 2001. Faecal Separation and Urine Diversion of Nutrient Management of Household Biodegradation Waste and Wastewater. PhD thesis, Institutionen för lantbruksteknik. Swedish University of Agricultural Sciences, p. 325.

Vogelsang, C., Grung, M., Jantsch, T.G., Tollefsen, K.E., Liltved, H., 2006. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. Water Res. 40, 3559-3570.

Voutsa, D., Hartmann, P., Schaffner, C., Giger, W., 2006. Benzotriazoles, Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in the Glatt River, Switzerland. Environ. Sci. Pollut. Res. 13, 333-341.

Wang, Y.W., Jiang, G.B., Lam, P.K.S., Li, A., 2007a. Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review. Environment International 33, 963-973.

Wang, Y.W., Zhang, Q.H., Lv, J.X., Li, A., Liu, H.X., Li, G.G., Jiang, G.B., 2007b. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. Chemosphere 68, 1683-1691.

Warhurst, A.M., 1995. An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. . In: England, F.o.t.E.S.a.F.o.t.E. (Ed.), Edinburgh and London.

Watanabe, I., Tatsukawa, R., 1989. Anthropogenic brominated aromatics in the Japanese environment. Workshop on brominated aromatic flame retardants. Swedish National Chemical Inspectorate, Solna, Sweden, pp. pp. 63–71.

White, R., Jobling, S., Hoare, S.A., Sumpter, J.P., Parker, M.G., 1994. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. Endocrinology 135, 175-182.

WHO/ICPS, 1997. Environmental Health Criteria 192: Flame Retardants - General Introduction. World Health Organization. Geneva, Switzerland.

Wurl, O., Lam, P.K.S., Obbard, J.P., 2006. Occurrence and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the dissolved and suspended phases of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China. Chemosphere 65, 1660-1666.

Xu, Y., Luo, F., Pal, A., Gin, K.Y.-H., Reinhard, M., 2011. Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. Chemosphere 83, 963-969.

Ying, G.-G., Kookana, R.S., Kumar, A., Mortimer, M., 2009. Occurrence and implications of estrogens and xenoestrogens in sewage effluents and receiving waters from South East Queensland. Sci. Total Environ. 407, 5147-5155.

Ying, G.G., 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. Environment International 32, 417-431.

Ying, G.G., Kookana, R.S., Kumar, A., 2008. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. Environ. Toxicol. Chem. 27, 87-94.

Ying, G.G., Williams, B., Kookana, R., 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. Environment International 28, 215-226.

Yu, Y., Zhai, H., Hou, S., Sun, H., 2009. Nonylphenol ethoxylates and their metabolites in sewage treatment plants and rivers of Tianjin, China. Chemosphere 77, 1-7.

Yusa, V., Pardo, O., Pastor, A., de la Guardia, M., 2006. Optimization of a microwave-assisted extraction large-volume injection and gas chromatography-ion trap mass spectrometry procedure for the determination of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in sediments. Analytica Chimica Acta 557, 304-313.

Zgheib, S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, p. 359.

Zhao, J.-w., Shan, B.-q., Yin, C.-q., 2007. Pollutant loads of surface runoff in Wuhan City Zoo, an urban tourist area. Journal of Environmental Sciences 19, 464-468.

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Articles publiés dans des revues internationales

1. Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area such as Paris. M. Cladière, J. Gasperi, S. Gilbert, C. Lorgeoux, B. Tassin. *Water Pollution X* **2010**, 131-142.
2. Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. J. Gasperi, V. Rocher, S. Gilbert, S. Azimi. *Water Research* **2010**, 44 (10), 3065-3076.
3. Removal of alkyphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods. S. Gilbert, J. Gasperi, V. Rocher, C. Lorgeoux, G. Chebbo. *Water and Science Technology*, **2012**, 65 (9), 1591-1598.

Articles publiés dans des revues nationales

1. Traitement des eaux résiduaires urbaines de temps de pluie au sein de la station d'épuration Seine-Centre : Etudes des paramètres globaux, des alkylphénols et des polybromodiphényléthers. S. Gilbert, J. Gasperi, V. Rocher, C. Lorgeoux, G. Chebbo. *Techniques Sciences et Méthodes* **2011**, 4, 63-71.
2. Comportement des substances prioritaires sur les ouvrages de traitement des eaux usées : cas de la décantation et de la biofiltration. V. Rocher, J. Gasperi, S. Azimi, S. Gilbert, C. Paffoni. *Techniques Sciences et Méthodes* **2011**, 3, 20-33.

Communications internationales (présentation orale)

1. Are wastewater treatment plants suitable to treat stormwater pollution? Case-study of an adjustable trickling filter plant. S. Gilbert, J. Gasperi, V. Rocher, C. Lorgeoux, G. Chebbo. *Micropol & Ecohazard 2011, 7th IWA specialist conference on assessment and control of micropollutants/hazardous substances in water*, Sydney (Australie), juillet **2011**.
2. Alkylphenols and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area such as Paris. M. Cladière, J. Gasperi, S. Gilbert, C. Lorgeoux, B. Tassin. *Water Pollution X*, Bucarest (Roumanie), juin **2010**.
3. Alkylphenols and polybromodiphenylethers removal in wastewater and stormwater treatment facilities: an innovative methodology. S. Gilbert, J. Gasperi, G. Chebbo. *10th World Wide Workshop for Young Environmental Scientists (WWW-YES*), Arcueil (France), juin **2010**.

Communications internationales (présentation par affiche)

1. Removal of PBDE and alkylphenol in a trickling filter wastewater treatment plant during dry and wet weather periods. S. Gilbert, J. Gasperi, V. Rocher, C. Lorgeoux, G. Chebbo. *11th European Meeting on Environmental Chemistry,* Portoroz (Solvénie), décembre **2010.**
2. Are wastewater treatment plants suitable to treat stormwater pollution? Case-study of Seine-Centre plant. S. Gilbert, J. Gasperi, V. Rocher, C. Lorgeoux, G. Chebbo. *6th Sewer Processes and Network Conference*, Surfers Paradise (Australie), novembre **2010.**

Communications nationales (présentation orale)

1. Traitement des eaux résiduaires urbaines de temps de pluie au sein de la station d'épuration Seine-Centre : étude des paramètres globaux, des alkylphénols et des

polybromodiphényléthers. S. Gilbert, J. Gasperi, V. Rocher, C. Lorgeoux, G. Chebbo. *4èmes Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine*, Champs-sur-Marne, novembre **2010**.

2. Est-ce que les stations d'épuration sont adaptées au traitement des effluents de temps de pluie ? Cas de la station Seine-Centre. S. Gilbert, F. Lucas, J. Gasperi, V. Rocher, A. Goncalves, C. Lorgeoux et G. Chebbo. *Journée scientifique OPUR, Substances prioritaires et autres contaminantsdans les eaux pluviales*, Champs-sur-Marne, juin **2011**.