ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT
UNIVERSITE PARIS-EST

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité : Sciences de l'Univers et Environnement

Identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain.

Comparaison des rejets à dominante urbaine (domestique) par rapport à des rejets purement industriels.

Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris
Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

par

BERGÉ Alexandre

Thèse dirigée par Régis Moilleron et Annie Coursimault

Soutenue le 16 novembre 2012 à Champs-sur-Marne

Jury :

B. PICQUET-VARRAULT	Professeur – LISA	Présidente du Jury
J-M CHOUBERT	Ingénieur de Recherche – Irstea	Rapporteur
C. CREN-OLIVE	Chargé de Recherche – SCA – CNRS	Rapporteur
V. ROCHER	Docteur – SIAAP	Examinateur
R. MOILLERON	Professeur – LEESU	Directeur de thèse
A. COURSIMAULT	Pharmacienne – LCPP	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés en collaboration entre le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes Urbains de l'Université Paris-Est Créteil et la Société des Eaux de Versailles et Saint Cloud.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse qui m'ont fait confiance. Merci pour la grande liberté qu'ils m'ont laissé afin de réaliser ce travail.

Monsieur Régis Moilleron, mon directeur de thèse, pour ses encouragements, ses conseils, l'aide scientifique et morale qu'il a su m'apporter tout au long de ce doctorat. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour sa disponibilité pour répondre à mes interrogations et mes incertitudes, ainsi que pour le temps consacré aux corrections de ce manuscrit.

Madame Annie Coursimault, ma co-directrice de thèse, pour ses idées scientifiques et son expertise dans le domaine de la qualité. Je lui suis reconnaissante de l'opportunité qu'il m'a été offert pour améliorer mes connaissances dans ce domaine.

Je remercie Messieurs Vincent Le Balier et Hubert Dupont, de la Société des Eaux de Versailles et de Saint Cloud, pour avoir mis à disposition le personnel technique et le matériel de la SEVESC à la réalisation de ce travail de thèse.

Je remercie, plus particulièrement, Mademoiselle Ludivine Gras et Monsieur Nacer Ouldamara pour avoir participé activement à la réalisation des prélèvements sur les différents sites industriels.

Je remercie également Johnny Gasperi pour tous les services qu'il m'a rendu ainsi que pour ses conseils et sa bonne humeur.

Je remercie également Jean-Marc Choubert (IRSTEA, ex-CEMAGREF) et Cécile Cren-Olivé (SCA), qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs.

Je remercie Vincent Rocher, chargé d'études à la Direction du Développement et de la Prospective du Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne, pour m'avoir aidé et conseillé durant ce travail et d'avoir accepté de participer à ce jury comme examinateur.

Enfin, je remercie Madame Bénédicte Picquet-Varrault (LISA), pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie Messieurs Bruno Tassin, directeur du Leesu, et Bruno Fargette, directeur du LCPP, pour m'avoir accueilli au sein de ces laboratoires et pour m'avoir permis d'y travailler dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens à remercier les cellules techniques des deux laboratoires pour leur participation active au travail expérimental de cette thèse (Sophie, Céline, Arlette, François, Cathy, Anne-Marie, David, Carine, Frédéric, Pascal, Mohamed, Damien, …). Un grand merci à Arnaud Goutard et Christian Queminer, pour s'être levé de bonne heure et pour m'avoir accompagné par tout temps (même sous la pluie) sur le terrain, pour leur enthousiasme et leur bonne humeur, ainsi que les longues heures à patienter dans le froid.

Merci à Christine Droguet, madame « chromato », pour son aide, ses conseils, sa gentillesse et sa bonne humeur.

Merci à Magali Bigouri, pour son aide et sa disponibilité.

Je n'oublie pas Mathieu Cladière, mon collègue d'études depuis maintenant cinq ans, ni les anciens du Master SGE (Guillaume, Olivier, Pascal, Julien, Sébastien, Christophe, Sophie, Laurence, …).

Enfin, je remercie toute ma famille et mes amis pour m'avoir encadré et soutenu durant ces trois années. Je remercie particulièrement mes parents qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours et sans lesquels je n'aurais probablement pas fait ce doctorat.

RÉSUMÉ

Les phtalates et les alkylphénols sont des composés organiques générés par l'industrie chimique, qui entrent dans la composition des matières plastiques, pour les phtalates, et des détergents, pour les alkylphénols. Leurs productions mondiales avoisinent les 6 millions de tonnes pour les phtalates et 500 000 tonnes pour les alkylphénols. Ces composés sont considérés comme ubiquitaires dans l'environnement, c'est-à-dire qu'ils sont retrouvés dans tous les compartiments environnementaux (de l'atmosphère au milieu naturel). Par ailleurs, ils sont considérés comme des perturbateurs endocriniens et peuvent donc causer des dommages aux faunes et flores présentes dans le milieu naturel.

Ce travail de thèse a permis de déterminer les niveaux de contamination des eaux usées en phtalates et alkylphénols dans plusieurs compartiments environnementaux situés en zone urbaine. Ainsi, des prélèvements effectués, par temps sec, ont permis de déterminer la qualité des eaux brutes vis-à-vis des paramètres globaux, des phtalates et des alkylphénols dans les rejets industriels, domestiques, les émissaires parisiens ainsi que dans les eaux usées transitant au sein d'une station d'épuration majeure d'Ile-de-France (Seine Centre, Colombes, 92). Ces résultats reflètent certaines spécificités et disparités du réseau d'assainissement, notamment marqués par la forte variabilité qui entoure, à la fois, le prélèvement et les niveaux de contamination par ces micropolluants. Au niveau des rejets industriels, de forts contrastes ont été observés entre les différents secteurs répertoriés (traitement des textiles, traitement de surface, métallurgie, industries pharmaceutiques, etc.). Globalement, les résultats des flux par équivalent-habitant soulignent que les apports domestiques sont les premières sources de contamination pour ces polluants en région parisienne. En effet, la contribution des apports industriels est inférieure à 5 %, pour tous les composés, quel que soit le secteur industriel considéré.

L'étude des émissaires parisiens a permis de montrer une certaine stabilité temporelle de la qualité des effluents dans la partie aval du réseau d'assainissement. En revanche, cette étude a également mis en exergue des divergences et des similitudes entre les sous-bassins versants drainés par les différents émissaires. Ainsi, une étude statistique a montré que les émissaires Saint Denis Achères et Clichy Achères Argenteuil apparaissent significativement plus contaminés que les émissaires Sèvres Achères Reuil et Clichy Achères Bezons.

Au niveau de l'efficacité des ouvrages de traitement, les résultats obtenus pour la station d'épuration de Seine Centre ont confirmé son efficacité pour les paramètres globaux communément utilisés pour déterminer la qualité des eaux usées. D'autre part, les résultats obtenus sur l'abattement des phtalates et des alkylphénols (rendements supérieurs à 83 % pour tous les composés) soulignent que même si les stations d'épuration ne sont, initialement, pas construites pour réduire et/ou éliminer les micropolluants, elles y parviennent de façon significative. A l'échelle des ouvrages, le traitement primaire par décantation physico-chimique lamellaire a permis de mettre en évidence l'élimination des polluants hydrophobes tels que le DEHP, le NP, le DnBP et le BBP. Le traitement secondaire par biofiltration a mis en exergue son efficacité à abattre significativement tous les polluants, aussi bien les composés légers (DEP) que les autres composés.

Mots-clés : phtalates, alkylphénols, rejets industriels, rejets domestiques, biofiltration, décantation physico-chimique lamellaire

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Ces trois années de thèse ont fait l'objet de plusieurs publications et communications.

Articles publiés.

Bergé, A. ; Gasperi, J. ; Rocher, V.; Coursimault, A. ; Moilleron, R. (2012) « **Devenir des phtalates en milieu urbain : de l'égout au rejet de station d'épuration** », Techniques Sciences Méthodes 4 (21-29).

Bergé, A. ; Gasperi, J. ; Rocher, V.; Coursimault, A. ; Moilleron, R. (2012) « **Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration** », Water Pollution XI (357-369).

Bergé, A. ; Cladière, M. ; Gasperi, J. ; Coursimault, A. ; Tassin, B. ; Moilleron, R. (2012) « **Meta-analysis of Environmental Contamination by Alkylphenols** », Environmental Science and Pollution Research Volume 19, 3798-3819.

Bergé, A. ; Cladière, M. ; Gasperi, J. ; Coursimault, A. ; Tassin, B. ; Moilleron, R. (soumis) « **Meta-analysis of Environmental Contamination by Phthalates** », Environmental Science and Pollution Research.

Bergé, A. ; Gras, L. ; Chabance, G. ; Gasperi, J. ; Rocher, V.; Coursimault, A. ; Moilleron, R. (soumis) « **Phtalates et alkylphénols dans les effluents industriels : contribution à la pollution véhiculée dans les réseaux d'assainissement parisiens** », Techniques, Sciences et Méthodes.

Communications nationales et internationales.

« **Devenir des phtalates en milieu urbain : de l'égout au rejet de station d'épuration** », Colombes, 5 juin 2012, Colloque OPUR « **Contaminants dans les eaux résiduaires urbaines : comportement au sein des filières de traitement et qualité des rejets** » - Cité de l'Eau, Service Public de l'assainissement francilien (SIAAP).

« **Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration** », colloque international, New Forest (Angleterre), du 10 au 12 juillet 2012, Colloque « **Water Pollution XI** », Wessex Institute.

« **Phtalates et alkylphénols dans les effluents industriels : contribution à la pollution véhiculée dans les réseaux d'assainissement parisiens** », Strasbourg (ENGEES), 16 et 17 octobre 2012, Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine.

« **Dynamique des phtalates et des alkylphénols en milieu urbain** », Aix-en-Provence (Technopôle de l'Arbois-Méditérrannée), du 29 au 31 octobre 2012, 9ème Congrès international du GRUTTEE.

« **Analyse combinée par GC/MS des phtalates et des alkylphenols dans différentes matrices environnementales : eaux naturelles, eaux résiduaires, sols et sédiments** », Paris, le 29 novembre 2012, Conférence « **Traces, résidus, micropolluants : évolution des techniques d'analyse et analyse in situ** » - Association française des sciences séparatives.

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

3RSDE : Action nationale de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'environnement
4-n-NP : para-nonylphénol linéaire
4-NP : mélange de para-nonylphénols
AP : alkylphénols
APE : alkylphénols éthoxylés
APEC : alkylphénols polyéthoxycarboxylés
APEO : alkylphénols polyéthoxylés
ASE : exctraction accélerée par solvants
BBP : butyle benzyle phtalate
CAPEC : acide carboxylique d'alkylphénols polyethoxycarboxylés
CAS (n°) : Chemical Abstract Services
COD : carbone organique dissous
COP : carbone organique particulaire
COT : carbone organique total
CV : coefficient de variation
DBO_5 : demande biochimique en oxygène sous 5 jours
DCO : demande chimique en oxygène
DEHP : di-(2-éthylhexyle) phtalate
DEP : diéthyle phtalate
DiDP : di-iso-decyle phtalate
DiNP : Di-iso-nonyle phtalate
DMP : diméthyle phtalate
DnBP : di-n-butyle phtalate
DnOP : di-n-octyle phtalate
Domestic wastewater : eaux usées d'origine domestique
GC : chromatographie gazeuse
Industrial wastewater : eaux usées d'origine industrielle
INERIS : institut national de l'environnement industriel et des risques
LC : chromatographie liquide
LD : limite de détection
LLE : extraction liquide-liquide
LQ : limite de quantification
MAE : extraction assistée par micro-ondes
Man-made wastewater : eaux usées d'origine artisanale
MAV : Marne Aval
MES : matières en suspension
MS : spectrométrie de masse
NH_4^+ : ammonium
NO_2^- : nitrites
NO_3^- : nitrates
NP : nonylphénols
NP_1EC : nonylphénol monoéthoxy-carboxylé
NP_1EO : nonylphénol monoéthoxylé
NP_2EC : nonylphénol diéthoxy-carboxylé
NP_2EO : nonylphénol diéthoxylé
NTK : azote kjeldahl

OP : octylphénol
OSPAR : convention internationale Oslo-Paris
Paramètres globaux : paramètres communément utilisés pour estimer la qualité des eaux résiduaires
PNEC : concentration sans effet prévisible pour l'environnement
PVC : chlorure de polyvinyle
SAV : Seine Aval
SEC : Seine Centre
SFE : exctration par fluide supercritique
SPE : extraction sur phase solide
SPME : micro-extraction sur phase solide
STEP : station d'épuration

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS 3

RÉSUMÉ 5

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS 6

LISTE DES ABBRÉVIATIONS 7

TABLE DES MATIÈRES 9

LISTE DES FIGURES 16

LISTE DES TABLEAUX 19

INTRODUCTION GÉNÉRALE 22

Chapitre 1 : Généralités sur les phtalates et les alkylphénols 26

1. Paramètres physico-chimiques 26

1.1. Structure et nomenclature 26

1.2. Propriétés physico-chimiques 27

1.2.1. Etat Physique : 28
1.2.2. Solubilité dans l'eau douce : 28
1.2.3. Coefficient de partage eau/octanol (K_{ow}) : 29
1.2.4. Coefficient de partage carbone organique/eau : 29
1.2.5. Pression de vapeur et constante de Henry : 29

2. Origines et applications industrielles 30

2.1. Origines (productions et consommations) 30

2.1.1. Productions de phtalates et d'alkylphénols 30
2.1.2. Consommations de phtalates et d'alkylphénols 31

2.2. Applications industrielles 32

3. Toxicité des phtalates et des alkylphénols 33

3.1. Effets cancérogènes 33

3.2. Effets mutagènes et tératogènes 33

3.3. Effets perturbateurs endocriniens 34

3.3.1. Effets œstrogènes 34
3.3.2. Effets anti-œstrogènes 35
3.3.3. Effets anti-androgènes 35

3.4. Effets neurotoxiques 36

3.5. Toxicité chez l'Homme – voies d'exposition 36

3.5.1. Les phtalates 36

3.5.1.1. Exposition par inhalation 37

3.5.1.2. Exposition par contact cutané 37

3.5.1.3. Exposition par ingestion 37

3.5.1.4. Exposition via le matériel médical 39

3.5.2. Les alkylphénols 39
3.5.2.1. Exposition via la contamination alimentaire 40

3.5.2.2. Exposition par contact cutané 40

3.5.2.3. Exposition par inhalation 41

3.6. Toxicité chez d'autres espèces 41

3.6.1. Les phtalates 41
3.6.2. Les alkylphénols 42
3.7. Bioaccumulation et bioconcentration 43

4. Réglementation sur l'utilisation et la commercialisation des phtalates et des alkylphénols .. 45

4.1. Phtalates 45

4.2. Alkylphénols 47

Chapitre 2 : Occurrence des phtalates et des alkylphénols dans l'environnement : état de l'art des concentrations et processus de dégradation 49

1. Meta-analysis of Environmental Contamination by Alkylphenols. 49

1.1. Introduction 50

1.2. Strategy of this review 51

1.3. ATMOSPHERE 52

1.3.1. Air contamination 52
1.3.2. Rain water 52
1.4. URBAN AREAS 53

1.4.1. Sewer contamination 53
1.4.1.1. Industrial, man-made and residential wastewater 53

1.4.1.2. Wastewater Treatment Plant Influent 55

1.4.1.3. Wastewater Treatment Plant Effluent 57

1.4.2. Wastewater Treatment Plant Sludge 58
1.4.3. Stormwater 60
1.5. NATURAL ENVIRONMENT 60

1.5.1. Surface water 60
Case study of the Glatt River 63

1.5.2. Sediments 64
1.5.3. Soils 66
1.6. DISCUSSION AND RECOMMENDATIONS FOR FURTHER STUDY 67

1.7. REFERENCES 68

2. Meta-analysis of Environmental Contamination by Phthalates. 78

2.1. Introduction 79

2.2. Strategy of this review 80

2.3. ATMOSPHERE 81

2.3.1. Air contamination 81
2.3.2. Rain water 82
2.4. URBAN AREAS 83

2.4.1. Sewer contamination 83
2.4.1.1. Industrial, man-made and residential wastewater 83

2.4.1.2. Wastewater Treatment Plant Influent 84

2.4.1.3. Wastewater Treatment Plant Effluent 85

2.4.2. Wastewater Treatment Plant Sludge 87
2.4.3. Stormwater 88
2.5. NATURAL ENVIRONMENT 89

2.5.1. Surface water 89
2.5.2. Sediments 91
2.5.3. Soils 93
2.6. DISCUSSION AND RECOMMENDATIONS FOR FURTHER STUDY 94

2.7. REFERENCES 95

3. Processus de dégradation 104

3.1. Dégradation des phtalates 104

3.1.1. Dégradations abiotiques 104
3.1.1.1. Hydrolyse 104

3.1.1.2. Oxydation par les radicaux libres 104

3.1.2. Dégradations biotiques 105
3.1.2.1. Microorganismes 105

3.1.2.2. Eucaryotes 106

3.2. Dégradation des alkylphénols 107

3.2.1. Biotransformation des isomères du NP 107
3.2.2. Biotransformation des acides nonylphénoxy acétiques 109
Conclusion 111

Chapitre 3 : Synthèse bibliographique des méthodes d'analyses pour le dosage des phtalates et des alkylphénols 114

1. Préparation des échantillons 114

1.1. Préparation pour les phtalates 114

1.2. Préparation pour les alkylphénols 114

2. Méthodes d'extraction 115

2.1. Matrice eau 115

2.1.1. Extraction liquide-liquide (LLE). 115
2.1.2. Extraction sur phase solide (SPE). 116
2.1.3. Stir bar sorptive extraction (SBSE). 117
2.1.4. Micro-extraction sur phase solide (SPME). 118
2.1.5. Entraînement à la vapeur. 119
2.2. Matrice solide (boue, sédiment, sol, matières en suspension) 119

2.2.1. Extraction par Soxhlet. 119
2.2.2. Extraction assistée par micro-ondes (MAE). 120
2.2.3. Extraction accélérée par solvant (ASE). 120
2.2.4. Extraction par Fluide Supercritique (SFE). 121
2.2.5. Extraction par solvant assistée par ultrasons (USASE). 121
3. Purification de l'extrait 122

4. Concentration de l'extrait 122

5. Analyse par chromatographie 122

5.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC). 122

5.1.1. Dérivation de l'échantillon 122
5.1.2. Détection par spectromètre de masse (MSD). 123
5.2. Analyse par chromatographie en phase liquide (LC). 125

5.2.1. Détection par spectromètre de masse (MSD). 125
5.2.2. Détection par fluorescence et UV 125
Conclusion 126

Chapitre 4 : Optimisation des méthodes d'analyses des phtalates et des alkylphénols par GC-MS. . 128

1. Optimisation des conditions chromatographiques. 128

1.1. Variation de la pression du mode sans division pulsé. 129

1.2. Variation du débit de la colonne 132

1.3. Conditions chromatographiques finales 135

2. Optimisation de la procédure de quantification. 135

3. Optimisation de la procédure de rinçage. 136

4. Optimisation de la procédure d'extraction. 136

4.1. Extraction de la phase dissoute 136
4.1.1. Optimisation de l'extraction sur phase solide 136
4.1.2. Validation de la procédure par les rendements d'extraction 138
4.2. Extraction de la phase particulaire 139
5. Analyse des blancs d'extraction. 139
6. Détermination des limites de quantification de détection (LQ/LD). 141
7. Validation du domaine de linéarité. 142
8. Calculs des incertitudes. 143
9. Validation des méthodes d'extraction par des essais croisés. 144
9.1. Essais interlaboratoires (AGLAE) 145
9.1.1. Cas du DEHP 145
9.1.2. Cas de l'OP et du NP 145
9.2. Essais croisés 146
10. Cartes de contrôle 148
Chapitre 5 : campagnes épuration 150
1. Présentation des sites étudiés 150
1.1. Emissaires de Seine Aval 150
1.2. Station d'épuration de Seine Centre 150
2. Emissaires de Seine Aval 151
2.1. Paramètres globaux 151
2.2. Phtalates et alkylphénols 152
2.3. Calcul des flux 156
2.3.1. Flux par équivalent-habitant 156
2.3.2. Flux massiques 157
2.4. Traitement statistique des données des émissaires 157
2.4.1. Comparaison entre BD_{01} et BD_{02} 158
2.4.2. Comparaison entre les quatre émissaires de Seine Aval 159
3. Station d'épuration de Seine Centre 160
3.1. Pollutogramme des eaux brutes 160
3.1.1. Paramètres globaux 161
3.1.2. Phtalates et alkylphénols 162
3.1.3. Flux entrants 164
3.1.3.1. Flux par équivalent-habitants 164
3.1.3.2. Flux massiques 164

3.2. Qualité des eaux brutes 165

3.2.1. Paramètres globaux 165
3.2.2. Phtalates et alkylphénols 166
3.2.3. Flux entrants des phtalates et des alkylphénols 169
3.2.3.1. Flux par équivalent-habitant 169

3.2.3.2. Flux massiques 170

3.3. Efficacité de la décantation physico-chimique lamellaire 170

3.3.1. Paramètres globaux 170
3.3.2. Phtalates et alkylphénols 171
3.4. Efficacité de la biofiltration 173

3.4.1. Paramètres globaux 173
3.4.2. Phtalates et alkylphénols 174
3.4.3. Flux massiques en sortie de biofiltration 177
3.5. Efficacité de la Station d'épuration de Seine Centre 177

3.5.1. Paramètres globaux 177
3.5.2. Phtalates et alkylphénols 178
Conclusions 180

Chapitre 6 : campagnes industrielles 183

1. Stratégie et description des sites étudiés 183

2. Zone témoin : zone industrielle 185

2.1. Première approche : suivi ponctuel 185

2.1.1. Paramètres globaux 186
2.1.2. Phtalates et alkylphénols 186
2.2. Deuxième approche : suivi temporel 189

2.2.1. Paramètres globaux 189
2.2.2. Phtalates et alkylphénols 190
3. Rejets industriels dans les réseaux d'assainissement franciliens 191

3.1. Paramètres globaux 192

3.2. Phtalates et alkylphénols 195

3.2.1. Diéthyle phtalate (DEP) 195
3.2.2. Di-n-butyle phtalate (DnBP) 197
3.2.3. Butyle benzyle phtalate (BBP) 198
3.2.4. Di-(2-éthylhexyle) phtalate (DEHP) 200
3.2.5. 4-Nonylphénol (NP) 202
3.2.6. 4-*tert*-Octylphénol (OP) 203
3.3. Conclusion 205

4. Flux industriels en Ile-de-France 206

4.1. Méthode de calcul n°1 : par les concentrations médianes 207

4.2. Méthode de calcul n°2 : par les flux médians 208
Conclusions 211
Chapitre 7 : campagnes domestiques 214
1. Présentation générale des sites d'étude. 214
2. Rejets domestiques 215
2.1. Paramètres globaux 215
2.2. Phtalates et alkylphénols 215
3. Rejet Domestique – suivi temporel 218
3.1. Paramètres globaux 218
3.2. Phtalates et alkylphénols 222
3.3. Mesure de débit et calcul de flux 226
4. Rejet Domestique – bilan 24 heures 230
4.1. Premier bilan – pollutogramme 230
4.2. Deuxième bilan 231
Conclusion 233
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 235
1. Principaux enseignements 235
2. Perspectives de recherche 238
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 241
ANNEXE 1 : CONSTRUCTION D'UNE CARTE DE CONTRÔLE – EXEMPLE DU DEHP 277
ANNEXE 2 : SUIVI D'UNE CARTE DE CONTRÔLE – EXEMPLE DU DEP 278
ANNEXE 3 : TENEURS EN PAE ET AP DANS LES EMISSAIRES DE SEINE AVAL 279
ANNEXE 4 : TENEURS EN PAE ET AP DANS LE POLLUTOGRAMME DE SEINE CENTRE 280
ANNEXE 5 : TENEURS EN PAE ET AP DANS LE POLLUTOGRAMME DE LA ZONE INDUSTRIELLE 282
ANNEXE 6 : CONCENTRATIONS EN PAE, AP ET PG DANS LES 101 REJETS INDUSTRIELS 284
ANNEXE 7 : CONTRIBUTION DES DIFFERENTS SECTEURS D'ACTIVITES POUR CHAQUE COMPOSE 287
ABSTRACT 294

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Interactions between the various environmental compartments 51
Figure 2: Total APE (NP+NPE) concentrations (in µg.l^{-1}) in liquid matrices (WWTP: Wastewater Treatment Plant - global scale) 54
Figure 3: Distributions of total APE (NP+NPE) concentrations (in µg.l^{-1}) and contents (mg/kg) in WWTP influent and effluent, surface water and sediments from various locations (WFD: Water Framework Directive; North Am: North America) 56
Figure 4: Total APE (NP+NPE) contents (in mg/kg) in solid matrices - global scale 58
Figure 5: Evolution in the distribution of NP, NPEO and NPEC through the environmental cycle (WWTP: Wastewater Treatment Plant) 59
Figure 6: Historical trend lines for the median total APE concentrations (in µg.l^{-1}) in European surface water. The dots represent samples collected before implementation of the Water Framework Directive, whereas the squares depict samples collected after its implementation. 61
Figure 7: Historical trend lines for the concentrations (in µg.l^{-1}) of NP, NPEO and NPEC in the Glatt River 63
Figure 8: Historical trend lines for the median total APE (NP+NPE) contents in European sediments (in mg/kg.dw). The dots represent samples collected before implementation of the Water Framework Directive, whereas the squares depict samples collected after its implementation. 65
Figure 9: Historical trend line for total median APE (NP+NPE) contents in European soils (in mg/kg) 67
Figure 10: Interactions between the various environmental compartments – Cited from Bergé et al. (2012a) 81
Figure 11: Total PAE (DMP + DEP + DnBP + BBP + DEHP + DnOP) concentrations (in µg.l^{-1}) in liquid matrices (WWTP: Wastewater Treatment Plant - global scale) 83
Figure 12: Distributions of total PAE (DMP + DEP + DnBP + BBP + DEHP + DnOP) concentrations (µg.l^{-1}) and contents (mg/kg.dw) in WWTP influent and effluent, surface water, sediments, sludge and soils from various locations (WFD: Water Framework Directive; North Am: North America)..... 87
Figure 13: Evolution in the distribution of DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP and DnOP through the environmental cycle (WWTP: Wastewater Treatment Plant) 87
Figure 14: Historical trend lines for the median total PAE (DMP + DEP + DnBP + BBP + DEHP + DnOP) concentrations (in µg.l^{-1}) in European surface water. The dots represent samples collected before implementation of the Water Framework Directive, whereas the squares depict samples collected after its implementation 89
Figure 15: Total PAE (DMP + DEP + DnBP + BBP + DEHP + DnOP) contents (in mg/kg.dw) in solids matrices - global scale 92
Figure 16 : Processus de dégradation des phtalates par des microorganismes (aérobies/anaérobies) 106
Figure 17 : Processus de dégradation des NP par Sphingobium xenophagum 109
Figure 18 : Processus général de dégradation des NPnEO 110
Figure 19 : Schéma récapitulatif de la dégradation des NP et NPnE (EO et EC) 110
Figure 20 : Influence de la pression du pulsed splitless sur la surface de pic 129
Figure 21 : Influence de la variation de pression sur l'efficacité théorique 131
Figure 22 : Influence de la variation du débit de colonne sur l'efficacité théorique 133
Figure 23 : Influence du débit sur le facteur de capacité k' 134
Figure 24 : Rendements d'extraction des composés analysés 138
Figure 25 : Répartition des phtalates dans les blancs analytiques 141
Figure 26 : Diagramme d'ishikawa pour l'analyse de la phase dissoute 143
Figure 27 : Carte du bassin versant du SIAAP 150
Figure 28 : Fonctionnement de la station Seine-Centre par temps sec 151

Figure 29 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens . 154
Figure 30 : Evolution des répartitions des phtalates et des alkylphénols dans les émissaires de Seine Aval entre phases dissoute et particulaire 155
Figure 31 : Débits horaires en entrée de Seine-Centre 161
Figure 32 : Pollutogrammes de l'azote et des MES dans les eaux brutes de Seine-Centre 162
Figure 33 : Pollutogrammes des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine-Centre 163
Figure 34 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre 167
Figure 35 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre 169
Figure 36 : Abattements des paramètres globaux en décantation physico-chimique lamellaire sur Seine Centre (AB : cette étude ; SIAAP : chronique 2011 du SIAAP) 171
Figure 37 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les eaux décantées de Seine Centre 172
Figure 38 : Abattements journaliers des phtalates et des alkylphénols en décantation physico-chimique lamellaire de Seine Centre 172
Figure 39 : Abattements des paramètres globaux en biofiltration sur Seine Centre (AB : cette étude ; SIAAP : chronique 2011 du SIAAP) 174
Figure 40 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les eaux de rejets de Seine Centre .. 175
Figure 41 : Abattements journaliers des phtalates et des alkylphénols en biofiltration de Seine Centre 175
Figure 42 : Abattements totaux des paramètres globaux dans Seine Centre (AB : cette étude ; SIAAP : chronique 2011 du SIAAP) 178
Figure 43 : Evolution des concentrations en phtalates et alkylphénols au cours du traitement dans Seine Centre 179
Figure 44 : Abattement totaux des phtalates et des alkylphénols dans Seine Centre 179
Figure 45 : Répartition des volumes d'eaux usées industrielles par secteur d'activité 183
Figure 46 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les effluents de la zone indutrielle .. 187
Figure 47 : Pollutogrammes des paramètres globaux dans les effluents de la zone industrielle – campagne du 3 novembre 2011 189
Figure 48 : Répartition des échantillons et des sites étudiés en fonction des différents secteurs d'activité 192
Figure 49 : Concentrations en DCO et DBO_5 (en mg $O_2.l^{-1}$) dans les différents secteurs industriels .. 193
Figure 50 : Concentrations en MES ($mg.l^{-1}$) dans les rejets des différents secteurs industriels 193
Figure 51 : Concentration en azote Kjeldahl (en mg $N.l^{-1}$) mesurées dans les effluents industriels... 194
Figure 52 : Régression NTK vs DCO pour les rejets industriels et domestiques 195
Figure 53 : Concentrations en DEP (en $\mu g.l^{-1}$) dans les rejets industriels 196
Figure 54 : Teneurs en DEP (en mg/kg) dans les rejets industriels 197
Figure 55 : concentrations en DnBP (en $\mu g.l^{-1}$) dans les rejets industriels 197
Figure 56 : Teneurs en DnBP (en mg/kg) dans les rejets industriels 198
Figure 57 : Concentrations en BBP (en $\mu g.l^{-1}$) dans les rejets industriels 199
Figure 58 : Teneurs en BBP (en mg/kg) dans les rejets industriels 200
Figure 59 : Concentrations en DEHP (en $\mu g.l^{-1}$) dans les rejets industriels 200
Figure 60 : Teneurs en DEHP (en mg/kg) dans les rejets industriels 201
Figure 61 : Concentrations en NP (en $\mu g.l^{-1}$) dans les rejets industriels 202
Figure 62 : Teneurs en NP (en mg/kg) dans les rejets industriels 203
Figure 63 : Concentrations en OP (en $\mu g.l^{-1}$) dans les rejets industriels 204
Figure 64 : Teneurs en OP (en mg/kg) dans les rejets industriels 204
Figure 65 : Distribution des 101 échantillons industriels mesurés en fonction des gammes de concentration 205
Figure 66 : Substances quantifiées dans les rejets de tous les secteurs industriels 206
Figure 67 : Contribution des différents secteurs d'activités par composé 208

Figure 68 : Répartition des bilans 24 heures en fonction du débit rejeté 209
Figure 69 : Fréquence de détection des composés dans les 101 rejets industriels 211
Figure 70 : Carte des différents points de prélèvement domestiques dans les Hauts-de-Seine (92). 214
Figure 71 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les rejets domestiques 217
Figure 72 : Comparaison des évolutions des paramètres globaux entre les deux suivis du rejet domestique 221
Figure 73 : Evolution des concentrations (en $\mu g.l^{-1}$) en phtalates et alkylphénols dans les suivis du rejet domestique 223
Figure 74 : Evolution des répartitions des phtalates et alkylphénols entre les deux phases 225
Figure 75 : Variation du débit ($m^3.s^{-1}$) dans une canalisation du réseau domestique 227
Figure 76 : Evolutions horaires des flux massiques (a; en mg/j) et par Equivalent-Habitant (b; en mg/j/EH) en phtalates et alkylphénols dans les rejets domestiques 229
Figure 77 : Pollutogramme des concentrations en MES (en $mg.l^{-1}$) dans le rejet domestique..... 230
Figure 78 : Pollutogramme des concentrations en phtalates et alkylphénols (en $\mu g.l^{-1}$) dans le rejet domestique 231
Figure 79 : Distribution des phtalates et alkylphénols entre les deux phases (a); répartition des phtalates (b) et alkylphénols (c) dans le rejet domestique 232

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Nomenclature et structure de six phtalates 26
Tableau 2 : Nomenclature et structure de six alkylphénols 27
Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques de six phtalates, six alkylphénols 28
Tableau 4 : Productions annuelles de phtalates 30
Tableau 5 : Productions annuelles d'alkylphénols 31
Tableau 6 : Consommations annuelles de phtalates 31
Tableau 7 : Consommations annuelles d'alkylphénols 32
Tableau 8 : Récapitulatif des différentes applications des phtalates 32
Tableau 9 : Récapitulatif des différentes applications des alkylphénols et du BPA 33
Tableau 10 : Apports journaliers estimés pour la population allemande en µg/kg/jour (n = 85 individus) 36
Tableau 11 : Apports journaliers estimés pour les hommes et femmes en âge de procréer en µg/kg/jour 37
Tableau 12 : Teneurs en phtalates dans les aliments (ng/g PS) et dans les eaux de boissons (ng/l) 38
Tableau 13 : Concentrations en NP et OP dans des échantillons humains provenant de différents pays min-max (moy) 40
Tableau 14 : Toxicités chez d'autres espèces après exposition aux phtalates 42
Tableau 15 : Toxicités chez d'autres espèces après exposition aux alkylphénols 43
Tableau 16 : FBC et FBA chez quelques espèces pour les phtalates 44
Tableau 17 : FBA et FBC chez quelques espèces pour les alkylphénols 45
Tableau 18 : Valeurs seuils réglementaires relatives au DEHP 46
Tableau 19 : PNEC relatives aux DEP, DnBP et BBP 47
Tableau 20 : Valeurs seuils réglementaires relatives aux alkylphénols 47
Table 21: Physicochemical properties of APE 50
Table 22 : Atmospheric contamination by APE(in ng/m^3) 52
Table 23 : Rain water concentrations of APE (in µg.l^{-1}) 53
Table 24 : Industrial, man-made and residential wastewater concentrations of APE (in µg.l^{-1}) 54
Table 25 : WWTP influent concentrations of APE (in µg.l^{-1}) 55
Table 26 : WWTP effluent concentrations of APE (in µg.l^{-1}) 57
Table 27 : APE in WWTP sludge contents (in mg/kg.dw) 59
Table 28 : Surface water concentrations of APE (in µg.l^{-1}) 61
Table 29 : APE in suspended solid contents (in mg/kg.dw) 62
Table 30 : APE in sediment contents (in mg/kg.dw) 65
Table 31 : APE in soil contents (in mg/kg.dw) 66
Table 32: Physicochemical properties of PAE 80
Table 33: Atmospheric contamination by PAE (in ng.m^{-3}) 82
Table 34: Rain water concentrations of PAE (in µg.l^{-1}) 82
Table 35: Industrial, man-made and residential wastewater concentrations (in µg.l^{-1}) 84
Table 36: WWTP influent concentrations of PAE (in µg.l^{-1}) 85
Table 37: WWTP effluent concentrations of PAE (in µg.l^{-1}) 86
Table 38: PAE contents in WWTP sludge (in mg/kg.dw) 87
Table 39: Surface water concentrations of PAE (in µg.l^{-1}) 90
Table 40: PAE contents in suspended solids (in mg/kg.dw) 91
Table 41: PAE contents in sediments (in mg/kg.dw) 92
Table 42: PAE contents in soils (in mg/kg.dw) 94
Tableau 43 : Demi-vie des phtalates pour l'hydrolyse et la photolyse 104
Tableau 44 : Principaux solvants utilisés pour l'extraction liquide-liquide (LLE) 116

Tableau 45 : Principales méthodes utilisées pour l'extraction sur phase solide (SPE) 116
Tableau 46 : conditions générales pour l'extraction par SBSE 117
Tableau 47 : Nature des fibres utilisées en SPME 118
Tableau 48 : Conditions expérimentales et solvants utilisés en extraction Soxhlet 119
Tableau 49 : Conditions opératoires pour MAE 120
Tableau 50 : Conditions usuelles pour l'extraction accélérée par solvant (ASE) 120
Tableau 51 : Conditions spécifiques à l'extraction par fluide supercritique (SFE) 121
Tableau 52 : Masses caractéristiques des principaux phtalates et alkylphénols 123
Tableau 53 : Principales colonnes utilisées en GC-MS 124
Tableau 54 : Températures d'ébulition des principaux solvants utilisés dans l'analyse des phtalates et des alkylphénols en GC-MS (à pression atmosphérique) 124
Tableau 55 : Conditions chromatographiques testées lors de l'optimisation des méthodes..... 128
Tableau 56 : influence de la pression sur les facteurs de résolution et de sélectivité..... 132
Tableau 57 : influence du débit de colonne sur les facteurs de résolution et de sélectivité..... 134
Tableau 58 : Conditions chromatographiques méthode combinée PAE/AP 135
Tableau 59 :Ions spécifiques en mode SIM pour les PAE et les AP 136
Tableau 60 : Conditions d'extraction méthode combinée PAE/AP..... 137
Tableau 61 : Rendements d'extraction des composés analysés 139
Tableau 62 : Concentrations en phtalates des échantillons utilisés pour les blancs analytiques ($\mu g.l^{-1}$) 140
Tableau 63 : Synthèse des résultats des LQs pour les PAE et AP 142
Tableau 64 : Identification des sources d'incertitudes et actions à réaliser 144
Tableau 65 : Comparaison des méthodes d'analyses pour l'analyse des phases particulaires 146
Tableau 66 : Teneurs (mg/kg.ms) en PAE et AP dans un sédiment de référence (1944a)..... 146
Tableau 67 : Teneurs (mg/kg.ms) en NP dans deux sédiments dopés..... 147
Tableau 68 : Concentrations ($\mu g.l^{-1}$) en NP dans des eaux surnageantes de sédiments dopés..... 147
Tableau 69 : Concentrations des paramètres globaux dans les principaux émissaires parisiens..... 152
Tableau 70 : Concentrations des phtalates et des alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens 153
Tableau 71 : Synthèse des flux (par EH d'azote Kjeldahl) des phtalates et alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens 156
Tableau 72 : Synthèse des flux massiques des phtalates et alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens 157
Tableau 73 : Formules du traitement statistique 158
Tableau 74 : Résultats de la comparaison statistique des 6 jours de campagnes dans les émissaires de SAV 159
Tableau 75 : Résultats de la comparaison des 4 émissaires de SAV 160
Tableau 76 : Synthèse des flux (par EH d'azote Kjeldahl) des phtalates et des alkylphénols dans le pollutogramme des eaux brutes de Seine-Centre 164
Tableau 77 : Synthèse des flux massiques des phtalates et des alkylphénols dans le pollutogramme des eaux brutes de Seine-Centre 165
Tableau 78 : Concentrations des paramètres globaux dans les eaux brutes de Seine Centre 165
Tableau 79 : Concentrations des paramètres globaux dans Seine Centre (SIAAP et Thèse [AB]) au cours de l'année 2011 166
Tableau 80 : Concentrations des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre (en $\mu g.l^{-1}$) 166
Tableau 81 : Synthèse des flux (par EH d'azote Kjeldahl) des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre 169
Tableau 82 : Synthèse des flux massiques des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre 170

Tableau 83 : Concentrations des phtalates et des alkylphénols dans les eaux décantées de Seine Centre 173
Tableau 84 : Concentrations des phtalates et des alkylphénols dans les eaux de rejets de Seine Centre 176
Tableau 85 : Synthèse des flux massiques des phtalates et des alkylphénols dans les eaux de rejets de Seine Centre..... 177
Tableau 86 : Domaine d'abattement des paramètres globaux, des phtalates et des alkylphénols dans Seine Centre..... 180
Tableau 87 : Synthèse des formules utilisées pour le calcul des flux (1ère méthode) 184
Tableau 88 : Synthèse des formules utilisées pour le calcul des flux (2ème méthode) 185
Tableau 89 : Concentrations des paramètres globaux dans la zone témoin 186
Tableau 90 : Concentrations ($\mu g.l^{-1}$) des phtalates et des alkylphénols dans la zone industrielle..... 187
Tableau 91 : Teneurs (mg/kg) des phtalates et des alkylphénols dans la zone industrielle 188
Tableau 92 : Suivi continu des concentrations en phtalates et alkylphénols dans la zone industrielle 190
Tableau 93 : Flux médians (en kg/an) en phtalates et alkylphénols dans les rejets industriels 207
Tableau 94 : Flux (kg/an) en phtalates et alkylphénols dans les bilans industriels..... 209
Tableau 95 : Flux (kg/an) en phtalates et alkylphénols dans les rejets industriels 210
Tableau 96 :Concentrations des paramètres globaux dans les rejets domestiques..... 215
Tableau 97 : Concentrations ($\mu g.l^{-1}$) des phtalates et des alkylphénols dans les rejets domestiques 216
Tableau 98 : Teneurs (mg/kg) des phtalates et des alkylphénols dans les rejets domestiques 217
Tableau 99 : Concentrations des pramaètres globaux dans les deux suivis continus du rejet domestique..... 219
Tableau 100 : Résultats des analyses de COD/COP pour le deuxième suivi du rejet domestique 221
Tableau 101 : concentrations (en $\mu g.l^{-1}$) en phtalates et alkylphénols dans les suivis continus du rejet domestique..... 222
Tableau 102 : Teneurs (en mg/kg) en phtalates et alkylphénols dans les suivis continus du rejet domestique..... 226
Tableau 103 : Formules de Mainnig-Strickler utilisées pour les mesures de débit dans les canalisations 227
Tableau 104 : Comparaison des flux domestiques par EH et massiques 228
Tableau 105 : Concentrations et teneurs en phtatales, alkylphénols et paramètres globaux mesurées dans le deuxième bilan du rejet domestique 231
Tableau 106 : Récapitulatif des échantillons prélevés durant la thèse..... 236
Tableau 107 : Récapitulatif des niveaux de concentrations (en $\mu g.l^{-1}$) dans les différents rejets (min-max; médiane) 236
Tableau 108 : Comparaison des flux massiques (en g/j) et par équivalent-habitant (en mg/j/EH) en phtalates et alkylphénols dans les différents rejets. 237

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'adoption et la mise en place en Europe, et plus précisément en France dans le cas présent, de la directive cadre sur l'eau (EU 2000) se sont traduites à l'échelle de chaque bassin hydrographique par la mise en place d'objectifs de retour au bon état écologique et chimique des masses d'eau (sous-terraines et de surface) à l'horizon 2015. L'évaluation du bon état chimique de ces masses d'eau repose sur le suivi et la réduction d'une trentaine (33) de substances dites prioritaires, voire dangereuses prioritaires pour certaines. Les émissions de ces substances doivent être réduites de 50 % à l'horizon 2015 et doivent être totalement éliminées des milieux aquatiques d'ici à 2020 ; 2028 pour les contaminants récemment ajoutés à la liste des substances prioritaires.

L'annexe 10 de la DCE répertorie 33 substances, incluant 10 pesticides, 4 métaux et d'autres substances organiques parmi lesquelles les polybromobiphényléthers (PBDE), les alkylphénols (AP) et un phtalate (PAE). Les phtalates sont largement utilisés dans plusieurs applications industrielles, telles que les adhésifs, les peintures, gommes et encres, traitement de surface, etc. (Lassen et al. 2009). De plus, ils ont été massivement employés dans la composition des plastiques en polychlorure de vinyle (PVC) et autres résines pour polymères en raison de leur stabilité, fluidité et faible volatilité des congénères les plus lourds qui en font des plastifiants hautement rentables. Cependant, d'autres propriétés physico-chimiques des composés les plus légers permettent leur extension dans des applications domestiques telles que les produits de soin corporel, les parfums et les cosmétiques. D'autre part, les phtalates ne sont pas chimiquement liés à leur matrice, ce qui explique leur dissémination dans l'environnement et donc leur ubiquité (Fountoulakis et al. 2006). Les alkylphénols sont des surfactants non-ioniques massivement utilisés en tant qu'additifs dans les détergents et dans la production des alkylphénols éthoxylés (APE). Cependant, tout comme pour les phtalates, ces substances ont été employées dans un large panel d'applications domestiques et industrielles telles que les cosmétiques, produits de soin corporel, décapants, lessives, peintures, etc. (Ying et al. 2002). En outre, les AP sont principalement issus de la biodégradation des APE. Plusieurs études ont montré le potentiel toxique de ces substances sur la faune et la microfaune présentes dans les milieux aquatiques (Lund 2000, Purdom et al. 1994). Pour un certain nombre de substances répertoriées dans l'annexe 10 de la DCE, des normes de qualité environnementales (NQE, (EU 2008b)) ont été fixées. Ces NQE agissent dans le contexte réglementaire de la DCE afin de suivre l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau européennes, en particulier les 33 substances prioritaires. Pour le Di-(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP), seul phtalate régelementé, la NQE en valeur moyenne annuelle est de 1,3 $\mu g.l^{-1}$ pour les eaux de surface. Pour les alkylphénols, cette NQE est de 0,3 $\mu g.l^{-1}$ pour le nonylphénol (NP) et de 0,1 $\mu g.l^{-1}$ pour l'octylphénol (OP).

Si les données collectées dans le milieu naturel commencent à être conséquentes, notamment pour les alkylphénols et dans une moindre mesure pour les phtalates, les informations concernant les différentes sources de contamination (rejets industriels, rejets domestiques, rejets de station d'épuration, etc.) sont encore trop limitées pour définir des actions prioritaires de réduction de ces composés. Parmi les sources de contamination, les rejets industriels sont souvent considérés comme vecteur de la pollution en milieu urbain. En effet, nombre de sites industriels ne sont pas équipés de station de traitement des effluents industriels et rejettent directement leurs eaux usées dans le réseau d'assainissement. A l'heure actuelle, les études sur les apports industriels sont peu nombreuses et se basent sur les résultats obtenus par l'Action de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Environnement (Action 3RSDE, programme de recherche piloté par l'INERIS). Enfin, aucune donnée n'est disponible sur les niveaux de contamination de ces contaminants dans les rejets domestiques, représentatifs de la majorité des eaux usées transitant dans les réseaux d'assainissement.

D'autre part, les études sur le devenir des alkylphénols en station d'épuration sont relativement nombreuses mais la plupart sont dédiées au traitement biologique par boues activées (Ahel et al. 1994a, Ahel et al. 1994b, Cespedes et al. 2005, Lian et al. 2009, Pothitou &Voutsa 2008). Cependant, quelques études sont disponibles sur des processus alternatifs tels que les bioréacteurs membranaires et autres lits bactériens (Clara et al. 2007, Koh et al. 2008, Terzic et al. 2008). En revanche, seule une étude sur les procédés compacts tels que la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration est disponible (Gilbert et al. 2012). Pour les phtalates, les études en station d'épuration sont plus rares et se focalisent sur les filières conventionnelles par boues activées et la décantation classique (Barnabé et al. 2008, Dargnat et al. 2009, Marttinen et al. 2003, Tan et al. 2007). Comme pour les alkylphénols, une seule étude sur l'élimination des phtalates dans les stations d'épuration urbaines compactes est disponible et se concentre sur le seul DEHP (Gasperi et al. 2010).

Pourtant, dans un contexte environnemental spécifique qu'est l'agglomération parisienne, à savoir un bassin fortement urbanisé et faiblement industrialisé exerçant une forte pression anthropique sur le milieu naturel, des procédés compacts tels que la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration pourraient être des solutions pour réduire cette pression. Si ces procédés ont montré leur efficacité vis-à-vis des pollutions carbonées, azotées et phosphorées (Rocher et al. 2012b, Rocher et al. 2012a), il y a en revanche très peu de données existantes sur l'efficacité de ces types de traitement sur l'élimination des micropolluants organiques, en particulier les phtalates et les alkylphénols. Conscients du manque de données pour ces contaminants, il nous a donc paru intéressant d'étudier le comportement de ces substances au sein de ce type de procédés. Pour ce faire, la station d'épuration de Seine Centre (Colombes, Hauts-de-Seine, 92) a été retenue. D'autre part, les émissaires de la station d'épuration de Seine Aval seront étudiés afin de caractériser la qualité des eaux usées transitant dans le réseau d'assainissement francilien.

Ce travail de thèse s'est déroulé en partenariat entre le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris (LCPP), le Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes Urbains (Leesu) et la Société des Eaux de Versailles et de Saint-Cloud (SEVESC) qui agit pour le compte du Conseil Général des Hauts-de-Seine (CG92) en tant que gestionnaire du réseau d'assainissement. D'autre part, ce travail s'est déroulé dans le cadre du programme de recherche OPUR (Observatoire des Polluants Urbains en Ile-de-France), piloté par le Leesu. Ces travaux s'inscrivent plus particulièrement dans la troisième phase de ce programme, débutée en 2007, et s'articulent autour des thèmes 2 et 4, concernant l'amélioration des connaissances sur la contamination des eaux résiduaires urbaines (ERU) par les substances prioritaires et la compréhension des processus mis en jeu lors de leur élimination. Les objectifs de ce travail visaient à répondre aux questions suivantes.

Les questions soulevées au regard de la caractérisation des eaux se regroupent autour de 4 points :

- Quelle est la qualité des eaux usées en réseau d'assainissement par temps sec ?
- Quels sont les niveaux de contamination dans les effluents industriels ?
- Quels sont les niveaux de contamination dans les effluents domestiques ?
- Quelle est la contribution de ces effluents industriels vis-à-vis de la pollution arrivant en entrée des stations d'épuration franciliennes ?

Les questions de performances des stations d'épuration ont été appréhendées selon deux questions. La première se réfère aux traitements primaires, la seconde aux traitements biologiques. Les traitements primaires sont reconnus pour être efficaces dans l'élimination de la pollution particulaire, notamment les matières en suspension (MES). Cependant, nous pouvons nous poser la

question concernant les polluants organiques hydrophobes (certains PAE) et amphiphiles (AP). Les objectifs de l'étude de la décantation primaire visaient à répondre à la question suivante :

- Quelles sont les performances de la décantation physico-chimique lamellaire vis-à-vis des phtalates et des alkylphénols, par temps sec ?

Quelques études sont disponibles sur le devenir des phtalates et des alkylphénols dans les ouvrages de traitement biologique mais concernent exclusivement des processus par boues activées. En revanche, un manque de données concernant la biofiltration a été constaté. Ce travail visait donc à répondre à la question suivante :

- Quelle est l'efficacité de la biofiltration sur le devenir des phtalates et des alkylphénols, par temps sec ?

Ce manuscrit a été construit autour de trois parties :

- La première partie présente la **synthèse bibliographique**. Le chapitre 1 s'attache à la description des généralités sur les phtalates et les alkylphénols. Le chapitre 2 s'intéresse à l'état de l'art sur la contamination des phtalates et des alkylphénols dans les différents compartiments environnements. A cet effet, deux méta-analyses, consistant en une analyse approfondie de la littérature visant à présenter les tendances et variabilités spatiales et/ou temporelles de ces composés dans l'environnement, ont été soumises dans une revue internationale (*Environmental Science and Pollution Research, ESPR*). D'autre part, les processus de dégradation de ces composés seront également étudiés au cours de ce chapitre. Enfin le chapitre 3 récapitule les protocoles d'analyses et d'extraction de ces contaminants décrits dans la littérature.

- La seconde partie décrit les **aspects expérimentaux** mis en place au cours de cette thèse. Le chapitre 4 expose la mise en place et la validation de la méthode d'extraction, ainsi que la méthode d'analyse, de ces molécules. Ce chapitre décrit également les différents essais (interlaboratoires AGLAE et croisés) qui ont été mis en place pour valider les protocoles d'extraction sur les phases dissoute et particulaire.

- La dernière partie est consacrée aux **résultats et à la discussion**. Le chapitre 5 présente les résultats obtenus lors des campagnes dédiées au compartiment « épuration », effectuées dans les émissaires parisiens (Seine Aval) et dans la station d'épuration de Seine Centre. Le chapitre 6 expose les résultats des prélèvements effectués dans les rejets industriels. Il présente également la comparaison entre différents secteurs industriels ainsi que la contribution de ces rejets au niveau de l'agglomération parisienne. Enfin, le septième, et dernier chapitre, décrit les résultats obtenus lors des campagnes de prélèvement réalisées dans les rejets domestiques.

Ce manuscrit se termine par une synthèse des résultats obtenus lors de ce travail de thèse, ainsi que les perspectives qui se dessinent pour de futures recherches.

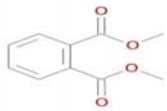
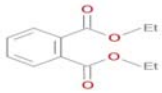
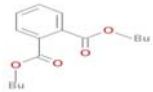
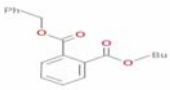
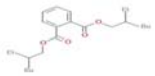
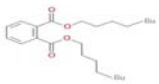
Chapitre 1 : Généralités sur les phtalates et les alkylphénols.

1. Paramètres physico-chimiques

1.1.Structure et nomenclature

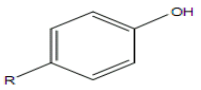
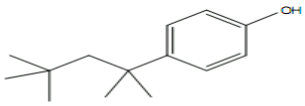
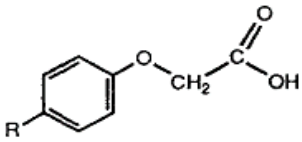
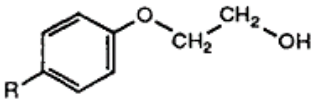
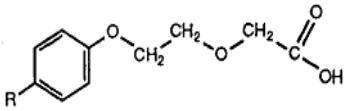
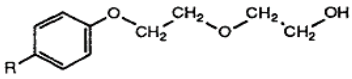
Au cours de cette étude, les phtalates, des plastifiants industriels, et les alkylphénols, des surfactants industriels, ont été étudiés. Cette étude se limitera à l'énumération des propriétés physico-chimiques du diméthylphthalate (DMP), du diethylphthalate (DEP), du di-n-butylphthalate (DnBP), du Butylbenzylphthalate (BBP), du di-(2-ethylheyl) phthalate (DEHP) et enfin du di-n-octylphthalate (DnOP) pour les phtalates et aux 4-nonylphénol (NP) et quelques dérivés éthoxylés pour les alkylphénols. Le choix de limiter cette étude à ces composés vient de la grande dispersion de ces composés vis-à-vis des autres constituants de leurs familles de polluants. Les phtalates les plus fréquemment rencontrés et leur nomenclature sont présentés dans Tableau 1. Les phtalates sont composés d'un groupement benzénique et de deux groupements carboxylates en ortho et méta dont la chaîne alkyle peut varier (méthyle, éthyle, butyle, héxyle, …).

Tableau 1 : Nomenclature et structure de six phtalates

Nom	Acronyme	Numéro CAS	Formule brute	Formule développée
Diméthylphthalate	DMP	131-11-3	$C_{10}H_{10}O_4$	
Diethylphthalate	DEP	84-66-2	$C_{12}H_{14}O_4$	
Di-n-butylphthalate	DnBP	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$	
Butylbenzylphthalate	BBP	85-68-7	$C_{19}H_{20}O_4$	
Di-(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$	
Di-n-octylphthalate	DnOP	117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$	

Les alkylphénols les plus fréquemment rencontrés dans l'environnement sont présentés dans le Tableau 2. Les alkylphénols (AP) sont composés d'un groupement phénolique et d'une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprenant un nombre variable de carbone (éthyle, butyle, méthyle, …). Les alkylphénols éthoxylés (APnEO) sont obtenus par réaction d'un alkylphénol avec un ou plusieurs oxydes d'éthylène, produisant ainsi la chaîne éthoxylée (Tableau 2).

Tableau 2 : Nomenclature et structure de six alkylphénols

Nom	Acronyme	Numéro CAS	Formule développée
4-nonylphénol	4-NP	84 852-15-3	 R = C_9H_{19} avec une chaine ramifiée
4-*tert*-octylphénol	4-*t*-OP	140-66-9	 Groupement octyl- ramifié
Acide nonylphénol monoéthoxy carboxylé	NP_1EC	3 115-49-9	 R = C_9H_{19}
Nonylphénol monoéthoxylé	NP_1EO	27 986-36-3	 R = C_9H_{19}
Acide nonylphénol diéthoxy carboxylé	NP_2EC	106 807-78-7	 R = C_9H_{19}
Nonylphénol diéthoxylé	NP_2EO	9 016-45-9	 R = C_9H_{19}

1.2.Propriétés physico-chimiques

Le Tableau 3 indique les caractéristiques physico-chimiques pour six phtalates et six alkylphénols (masse molaire, solubilité, températures d'ébullition et de fusion, densité, coefficient de partage eau/octanol dans l'eau douce et l'eau salée, tension de vapeur, constante de Henry et partage carbone organique/eau dans les sols).

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques de six phtalates, six alkylphénols

Composé	Masse molaire (g/mol)	Densité à 20°C	Température d'ébullition (°C)	Température de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau douce à 25°C (µg/l)
DMP	194,2	1,192	283,7	5,5	$4,2.10^{6}$
DEP	222,2	1,118	298,0	-40,0	$1,1.10^{6}$
DnBP	278,4	1,042	340,0	-35,0	$1,1.10^{4}$
BBP	312,4	1,111	370,0	-35,0	$2,7.10^{3}$
DEHP	390,6	0,986	386,0	-47,0	3,0
DnOP	390,6	0,978	390,0	-25,0	22,0
4-NP	220	0,953	295 – 320	-8	$5,43.10^{3}$
4-t-OP	206	0,922	280 – 302	84 – 85	$12,60.10^{3}$
NP_1EC	278	0,940	-	-	-
NP_2EC	322	-	-	-	-
NP_1EO	264	-	-	-	$3,02.10^{3}$
NP_2EO	308	-	-	-	$3,38.10^{3}$

Composé	Log Kow eau douce	Log Kow eau salée	Constante de Henry (Atm/m^3/mol)	Tension de vapeur (kPa)	Log Koc sol/sédiment
DMP	1,60	1,80	$1,22.10^{-7}$	$2,70.10^{-1}$	1,569
DEP	2,42	2,77	$2,66.10^{-7}$	$2,20.10^{-1}$	2,101
DnBP	4,57	4,58	$8,83.10^{-7}$	$3,60.10^{-3}$	3,802
BBP	4,84	5,03	$7,61.10^{-7}$	$8,00.10^{-5}$	4,021
DEHP	7,50	8,20	$1,71.10^{-5}$	$1,30.10^{-5}$	5,217
DnOP	8,10	8,20	$1,03.10^{-4}$	$1,30.10^{-5}$	5,291
4-NP	4,48	-	11,02	$4,55.10^{-6}$	4,48 – 5,39
4-t-OP	4,12	-	0,70	$4,70.10^{-6}$	4,12 – 5,18
NP_1EC	-	-	-	-	-
NP_2EC	-	-	-	-	-
NP_1EO	4,17	-	-	-	4,17 – 5,46
NP_2EO	4,21	-	-	-	4,21 – 5,18

1.2.1. Etat Physique :

Les phtalates commercialisés sont à l'état liquide (Saillenfait &Laudet-Hesbert 2005, Staples et al. 1997). Excepté pour le DMP, ils ont tous une température de fusion inférieure à –25°C. Les six phtalates possèdent des températures d'ébullition comprises entre 280 et 390°C. Contrairement aux phtalates, les alkylphénols sont commercialisés à l'état solide, ou très visqueux, mais possèdent des températures d'ébullition voisines de celles des phtalates (295-320°C pour le 4-NP).

1.2.2. Solubilité dans l'eau douce :

La solubilité est une propriété très importante qui influence les potentiels de biodégradation et de bioaccumulation d'un composé chimique dans un milieu aquatique exprimant ainsi la facilité des composés à passer en solution. D'autre part, la solubilité aqueuse est un facteur déterminant dans le contrôle de la distribution environnementale d'un composé (Staples et al. 1997). Le Tableau 3 montre une tendance décroissante dans la solubilité des phtalates en même temps qu'une augmentation de leur chaîne alkyle. Au regard des valeurs indiquées dans la littérature, les alkylphénols sont globalement plus solubles que les phtalates. Cette solubilité va de 3,02 mg/l pour le NP_1EO à 12,60 mg/l pour l'OP. Les travaux d'Ahel et Giger (1993a, b) ont mis en évidence le lien entre la longueur de la chaîne éthoxylée et la solubilité du composé. En effet, plus la longueur de la chaîne éthoxylée augmente, plus la solubilité du composé est grande.

1.2.3. Coefficient de partage eau/octanol (K_{ow}) :

Il correspond au rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau. Ce coefficient est utilisé pour estimer, de façon indirecte, la sorption d'une substance organique dans un sol ou son facteur de bioconcentration. En effet, de nombreuses études ont montré que les composés peu biodégradables (très stables) et faiblement hydrosolubles (fortement liposolubles) sont susceptibles de donner lieu à d'importants phénomènes de bioamplification. En résumé, ils pénètrent et se stockent facilement dans les graisses des organismes du fait de leur liposolubilité. La distribution d'équilibre d'un composé organique entre l'eau et l'octanol est une constante physique importante pour prévoir la tendance de ce composé à se retrouver dans l'eau, les lipides, les sédiments et la matière organique du sol (DeWolfe et al. 1992, Geyer et al. 1984, Lyman 1982, Staples et al. 1997). Il est à noter que plus la chaîne alkyle augmente, plus le log K_{ow} augmente également, indiquant une grande hydrophobicité des composés. Cette augmentation du caractère lipophile pour les composés les plus lourds indique la préférence qu'auront ces composés pour les matières en suspension, présentes dans les eaux, et les sédiments. Les alkylphénols sont des composés amphiphiles. Les valeurs de log K_{ow} indiquent que les alkylphénols se répartiront de façon similaire entre les phases dissoute et particulaire.

1.2.4. Coefficient de partage carbone organique/eau :

Il s'agit du rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol ou du sédiment et la concentration en ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre. La tendance d'un composé à s'adsorber sur un sol dépend de ses propriétés physico-chimiques et de la teneur en carbone organique du sol ou du sédiment. Ce coefficient peut être utilisé pour déterminer la répartition d'un composé entre l'eau et le solide. Plus la valeur de K_{oc} sera élevée, plus la tendance du composé à se fixer au sol sera importante. On retrouve cette tendance pour les phtalates les plus lourds, tels que le DEHP ou le BBP. La sorption des phtalates dans les sols et sédiments est partiellement gouvernée par l'hydrophobicité de ces composés. D'autres part, un nombre important d'auteurs (Carlberg &Martinsen 1982, Matsuda &Schnitzer 1971, Ogner &Schnitzer 1970) ont rapporté que le matériel humique soluble du sol s'associait fortement avec les phtalates, augmentant ainsi leur solubilité apparente à l'eau et diminuant en contrepartie leur sorption au sol. Enfin, Russel *et al*. (Russel &Mc Duffie 1986) ont rapporté que le processus de biodégradation dans les systèmes eau-sol non stérilisés affectait la sorption des esters de phtalates aux sols. Ce résultat peut s'expliquer par l'utilisation des phtalates présents dans le sol par les microorganismes responsables de la biodégradation de ces composés. Ce phénomène aura pour conséquence de diminuer la concentration disponible en phtalates capables de s'adsorber aux particules du sol.

1.2.5. Pression de vapeur et constante de Henry :

La pression de vapeur est la pression partielle de la vapeur d'un corps présent également sous forme liquide ou solide. Lorsque le système est à l'équilibre, la pression de vapeur est dite « saturante ». Lorsque l'on est hors équilibre :

- Si la pression de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante, une portion de liquide ou de solide passe sous forme gazeuse (évaporation, vaporisation ou sublimation).

- Si la pression de vapeur est supérieure à la pression de vapeur saturante, une portion de la vapeur passe sous forme liquide ou solide (liquéfaction, condensation).

Ceci tend à ramener la pression de vapeur vers sa valeur saturante. La pression de vapeur joue un rôle important dans le devenir des émissions et autres relargages de phtalates et d'alkylphénols dans l'atmosphère (Staples et al. 1997). Selon Rakkestad et al. (2007), il existe une tendance chez certains phtalates semi-volatils, tels que le DnBP et le DEP, à s'adsorber sur les particules atmosphériques de petite taille (sous forme d'aérosols). A contrario, les phtalates plus lourds, spécialement le DEHP, auront tendance à s'accumuler dans les poussières (Rudel &Perovich 2009). Cela confirme donc les différences de comportement aérien des différents représentants de cette famille selon le degré de volatilité. La pression de vapeur et la constante de Henry diminuent avec la température. Le passage par solubilisation des composés organiques de la phase gazeuse vers les aérosols liquides et les gouttes de pluie est ainsi facilité. Le lessivage est alors plus efficace (Thüren &Larsson 1990). La constante de Henry, qui est égale au rapport entre la pression partielle et la solubilité dans l'eau, conditionne la répartition à l'équilibre entre les phases gazeuse et dissoute. D'après les données recueillies dans le Tableau 3, on observe que les valeurs vont de $1{,}22.10^{-7}$ pour le DMP à $1{,}7.10^{-5}$ pour le DEHP et jusqu'à 11,02 pour le NP. Cela signifie que les transferts du DEHP et du NP de la phase gazeuse vers la phase aqueuse seront plus faibles que pour le DMP.

2. Origines et applications industrielles

2.1. Origines (productions et consommations)

2.1.1. Productions de phtalates et d'alkylphénols

Les esters de l'acide phtalique, communément appelés phtalates, proviennent de la réaction de l'acide phtalique avec des alcools. Selon le type d'alcool utilisé, on obtient différents esters de phtalate. Les phtalates sont des plastifiants nécessaires pour la fabrication des produits en chlorure de polyvinyle (PVC) souple. Ils sont également utilisés dans la composition d'autres polymères tels que l'acétate de polyvinyle, l'acétate de cellulose et le polyuréthane. La production mondiale actuelle de phtalates s'élève à 6 millions de tonnes par an (Peijnenburg &Struijs 2006) contre 1,8 millions de tonnes en 1975 (Vitali et al. 1997).

Tableau 4 : Productions annuelles de phtalates

Composé	Production (tonnes/an)	Année de production	Site de production	Référence bibliographique
DEP	11 800	1988	USA	(Kamrin &Mayor 1991)
	10 000	1999	UE	(Chemical-Daily 2001)
	700	1999	Japon	(Chemical-Daily 2001)
DBP	26 000	1998	UE (3 sites)	(EU 2001b)
BBP	45 000	1994-97	UE	(EU 2001c)
DEHP	595 000	1997	UE	(EU 2001a)
	750 000	2001	UE	(Hervé-Bazin et al. 2001)
	1 000 000	2006	UE	(Peijnenburg &Struijs 2006)
	60 000	1997	France (1 site)	(EU 2001a)
	260 259	1998	Japon	(Tanaka et al. 2001)
Total	1 800 000	1975	Monde	(Vitali et al. 1997)
	3 000 000	2001		(Hervé-Bazin et al. 2001)
	4 300 000	2006		(Peijnenburg &Struijs 2006)

En Europe occidentale, la production annuelle s'élève en moyenne à 1 million de tonnes dont 90 % sert pour plastifier le PVC (Tableau 4). Malgré un renforcement des réglementations visant à interdire l'utilisation de certains phtalates dans des produits de consommation, les productions mondiale et européenne continuent d'augmenter depuis la fin des années 1970. A noter que la production de BBP et de DnBP représente environ un dixième de celle du DEHP.

Les alkylphénols sont des substances chimiques non-halogénées fabriquées presque exclusivement pour produire des éthoxylates d'alkylphénol (APE), une famille de surfactants non-anioniques. Les APE les plus largement utilisés sont les éthoxylates de nonylphénol (NPE) et, dans une moindre mesure, les éthoxylates d'octylphénol (OPE). La production mondiale s'élevait à 300 000 tonnes en 1994 et à 500 000 tonnes en 2002 (Berryman et al. 2003, Ying et al. 2002) (Tableau 5).

Tableau 5 : Productions annuelles d'alkylphénols

Composé	Production (tonnes/an)	Année de Production	Site de production	Référence bibliographique
APE/NPE	18 500	1992	Royaume-Uni	(Warhurst 1995)
	4 900	1990	Allemagne	(Becue &Nguyen 2005)
	82 000	1997	Europe	(Becue &Nguyen 2005)
	130 000	1996	Taïwan	(Shih 1997)
	300 000	1994	Monde	(Berryman et al. 2003)
	500 000	2002	Monde	(Ying et al. 2002)
NP	73 500	1997	Europe	(OSPAR 2001)
	120 000	2004	USA	(Vazquez-Duhalt et al. 2005)
	32 700	1995	Canada	(LCPE 2001)
OP	22 633	2001	Europe	(OSPAR 2004b)
	547	1992	Suisse	UNEP, 1995

2.1.2. Consommations de phtalates et d'alkylphénols

Les phtalates ne sont jamais liés chimiquement aux composés auxquels ils sont associés. Ils sont dispersés dans la masse du produit et sont donc très diffusibles dans le proche environnement. Leur dispersion a lieu à différents stades soit leur fabrication, leur transport, leur utilisation ou lors de la dégradation des produits finis.

La consommation annuelle en Europe occidentale est de 476 000 tonnes pour le DEHP, qui est le phtalate le plus couramment utilisé par les industries. Dans le Tableau 6 qui suit, sont regroupées les consommations en différents phtalates dans l'Union Européenne.

Tableau 6 : Consommations annuelles de phtalates

Composé	Consommation (tonnes/an)	Année de Consommation	Site de consommation	Référence bibliographique
DMP DEP	10 000 – 20 000	1997	UE	(Harris et al. 1997)
DBP	18 000	1998	UE	(EU 2001b)
BBP	20 000 – 50 000	1997	UE	(Harris et al. 1997)
DEHP	476 000	1998	UE	(EU 2001a)

La consommation annuelle en Europe de l'Ouest pour les alkylphénols était de 77 000 tonnes en 2003 (OSPAR 2004a), dont 80 % était réservé à la consommation de NP. Dans le Tableau 7 qui suit, sont regroupées les consommations en alkylphénols.

Tableau 7 : Consommations annuelles d'alkylphénols

Composé	Consommation (tonnes/an)	Année de consommation	Site de consommation	Référence bibliographique
APE/NPE	17 600 77 000	1992 2003	Royaume-Uni Europe	(Warhurst 1995) (OSPAR 2004a)
NP	23 800 13 500	1995 1986	Canada Allemagne	(LCPE 2001) (OSPAR 2001)
OP	22 858	2001	Europe	(OSPAR 2004b)

2.2.Applications industrielles

Les phtalates sont largement utilisés dans les industries chimiques (Giam et al. 1984). Ils sont utilisés en tant que résines pour plusieurs polymères tels que le PVC. La stabilité, la fluidité et la faible volatilité des molécules les plus lourdes font des phtalates des plastifiants hautement rentables. Cependant, les phtalates ont d'autres propriétés intéressantes qui leur permettent d'être utilisés dans de nombreuses autres applications industrielles. Le Tableau 8 dresse une liste non exhaustive des différentes applications des phtalates. En général, les phtalates C1 et C2 ne sont pas utilisés en tant que plastifiants. Les phtalates C3 à C7 sont utilisés lorsqu'un arrangement rapide et une haute résistance sont requis (vêtement en cuir, mousse, revêtements de sol, …). Enfin les phtalates C8 à C10 dont les plastifiants les plus largement utilisés, notamment pour les revêtements de sol, muraux et pour le matériel médical. Cependant, les dernières restrictions d'usage des phtalates tendent à limiter leur emploi dans le secteur médical.

Plus de 90 % des phtalates produits dans l'Union Européenne, soit un peu moins de un million de tonnes, sont utilisés en tant que plastifiants. Ils permettent de rendre un matériau flexible, résiliant et plus malléable. En plus faible quantité, les phtalates sont également présents dans les cadres pour fenêtres, les anneaux de dentition, les ballons, les tuyaux de douches, les colles, les lubrifiants, les fils et câbles, les couvertures plastifiées, …

Tableau 8 : Récapitulatif des différentes applications des phtalates

DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
Insecticide Cosmétiques	Produits d'hygiènes et cosmétiques Composants automobiles Outils Emballages alimentaires	Cosmétiques Agents anti-moussants Adhésifs Encres pour imprimantes Insecticides Emballages plastiques	Revêtements de surfaces intérieures Mousses de polyvinyle Adhésifs et colles Composants automobiles Cosmétiques	Revêtements de surfaces intérieures Condensateurs Matériel médical Textiles et habillement Traitement de surfaces Cosmétiques Produits flexibles en PVC	Revêtements de surfaces intérieures Textiles et habillement Composants automobiles Cosmétiques

Les alkylphénols sont utilisés comme surfactants, émulsifiants, dispersants et/ou agents mouillants dans une grande variété d'applications industrielles et commerciales. La littérature nous indique que

les alkylphénols sont utilisés dans les produits de soins corporels et mentionne également l'usage des dérivés du NP comme antioxydants de certains plastiques (Guenther et al. 2002) (Tableau 9).

Tableau 9 : Récapitulatif des différentes applications des alkylphénols et du BPA

NP	OP
Production des éthoxylates de NP et des oxines phénoliques Production de certaines résines plastiques Cosmétiques Détergents et décapants Lessives et adoucisseurs	Intermédiaires de synthèse organique Peintures Laques et vernis Liants et encres d'imprimerie Adhésifs Isolants

3. Toxicité des phtalates et des alkylphénols

3.1. Effets cancérogènes

L'exposition au DEHP et au DnBP a été associée à une augmentation de l'incidence de carcinome hépatocellulaire chez les rongeurs. Il agirait vraisemblablement via le récepteur du facteur d'activation des peroxymes (Moore et al. 2002). Néanmoins, ce phénomène ne se retrouve pas chez l'Homme. D'après Kavlock *et al*. (2002a), le BBP aurait un potentiel cancérogène chez le rat mâle, en particulier pour le tissu pancréatique. L'administration de nonylphénol dans la nourriture (dose de 30 mg/kg/jour pendant 32 semaines) chez la femelle de la souris a montré une augmentation significative du risque de cancer mammaire (Acevedo et al. 2005).

3.2. Effets mutagènes et tératogènes

L'exposition aux phtalates pendant la vie intra-utérine chez le rat, par administration de BBP dans l'eau de boisson des femelles gestantes (dose = 1 mg/l), provoquant des malformations fœtales affectant l'appareil génital mâle ont été observées (Sharpe et al. 1995). L'administration orale de DnBP chez plusieurs espèces de Mammifères pendant la gestation, conduit à une augmentation de la mortalité embryonnaire, à l'apparition d'anomalies morphologiques et à une réduction du poids corporel de la descendance. L'ingestion de DEHP chez le rat et la souris pendant la gestation provoque des morts embryonnaires, des malformations et des retards de croissance et de développement (Kavlock et al. 2002c). En revanche, le DEP administré par voie orale pendant la gestation du rat, à des doses allant jusqu'à 1,91 g/kg, n'a montré aucune toxicité apparente sur le développement des nouveau-nés. La même observation a été constatée lors de l'administration, par voie cutanée, de DEP chez la souris.

Le BBP administré par intubation gastrique chez le rat femelle pendant les premiers jours de la gestation provoque des anomalies osseuses chez les nouveau-nés (Ema et al. 1996, Ema et al. 1995). L'administration de DEHP et DnBP chez l'Homme provoque des effets sur les lymphocytes et les cellules des muqueuses (Kleinsasser et al. 2001, Kleinsasser et al. 2000). Enfin, des patients sous dialyse recevant approximativement 150 mg de DEHP par semaine ont été examinés. Au bout d'un mois, aucun changement morphologique n'a été observé, cependant, après un an d'exposition, les peroxisomes ont été rapportés pour être « significativement plus importants en nombre » (NRC 1986). Cependant, il semblerait que les alkylphénols et plus particulièrement le NP ne posséderaient pas d'effets mutagènes et/ou tératogènes sur les organismes vivants. Aussi bien sur les Mammifères que sur les poissons et les microorganismes. En effet, le NP ne montre aucune activité initiale de transformation cellulaire dans les cellules BALB/3T3 chez l'Homme. Cela implique que le NP ne cause

pas d'altération génétique qui se transmettent chez les cellules filles (Sakai 2001). Dans cette même étude, le NP cause toutefois des transformations des cellules prétraitées BALB/3T3 durant la phase de développement mais pas dans la phase d'initiation. Cela implique donc que le NP peut causer une majoration de la cancérogenèse in vivo (Sakai 2001).

3.3.Effets perturbateurs endocriniens

Les phtalates et les alkylphénols sont reconnus pour être des perturbateurs endocriniens et peuvent à ce titre entraîner des troubles de la reproduction, du développement et de l'immunité (Lund 2000, Purdom et al. 1994). Plusieurs phtalates et leurs métabolites sont suspectés d'avoir des effets perturbateurs endocriniens (Bocken 2001, IARC 2000). Des administrations répétées de DnOP à des rats par la nourriture durant 90 jours provoquent des effets sur la fonction thyroïdienne (Kavlock et al. 2002b). De plus, une diminution des taux de circulation des hormones stéroïdiennes chez les rats sous l'influence du DEHP a été montrée dans une étude de Meeker *et al.* (Meeker et al. 2007). Chez les rongeurs, le DEHP affecte la fertilité des mâles et des femelles, et provoque des altérations testiculaires sévères. Les mâles prépubères et en développement paraissent plus sensibles que les adultes. Contrairement à d'autres phtalates, le DMP ne provoque pas d'atteinte testiculaire chez le rat même après des administrations orales répétées. Chez le rat et la souris traités pendant la période de gestation par voie orale (dose de 3,50 g/kg) et sous-cutanée (dose de 2 mg/kg), le DMP n'a pas d'effet sur le développement prénatal et la différenciation sexuelle des descendants mâles (Saillenfait &Laudet-Hesbert 2005). L'exposition des poissons aux xénobiotiques, aussi bien les phtalates que les alkylphénols, qui contaminent le milieu aquatique est susceptible d'entraîner une altération de leur régulation endocrine et en conséquence une diminution de leurs performances individuelles. Le DnOP semble avoir une toxicité inférieure sur la physionomie sexuelle. Chez la souris, une administration par la nourriture (dose de 7,50 g/kg/jour) n'a mis en évidence aucun effet ni sur le système reproducteur des adultes, ni sur le développement de la descendance (Kavlock et al. 2002b). Les NP sont connus comme ayant une activité œstrogène, c'est-à-dire ayant capacité d'imiter les hormones sexuelles naturelles, qui peut entraîner la féminisation des poissons, avec par exemple induction de vitellogénine chez la truite mâle (Jobling et al. 1995, Jobling et al. 1996). Chez l'animal, ils peuvent provoquer une diminution de la fécondité, un ralentissement de la croissance et une diminution de la taille. Chez l'homme, les effets des NP sont encore mal connus par manque d'études. Des effets ont été récemment démontrés sur les fonctions du sperme chez les mammifères (Adeoya Osiguwa et al. 2003, Chitra et al. 2002) et une détérioration de l'ADN dans le sperme humain et les lymphocytes humains (Harréus et al. 2002). Les perturbateurs endocriniens possèdent trois modes d'action différents. Ils peuvent jouer un rôle mimétique (effet œstrogène), un rôle de blocage (effet anti-œstrogène) ou encore un rôle de perturbation (effet anti-androgène), détaillés ci-dessous.

3.3.1. Effets œstrogènes

L'effet œstrogène des phtalates et des alkylphénols se traduit par l'action de ces molécules en lieu et place des hormones sexuelles habituelles en mimant leurs actions sur l'organisme. L'administration de DEHP (1 500 mg/kg) chez une population juvénile de saumon de l'Atlantique (*Salmo salar*) a provoqué une augmentation significative du nombre de phénotype femelles, 64% contre 49% pour le groupe témoin (Norrgren et al. 1999). Harris *et al*., (Harris et al. 1997) ont rapporté des activités oestrogéniques sur des fœtus mâles de rat telle que l'hypotrophie du tractus génital, lorsque les mères recevaient du BBP dans l'eau de boisson à 1 mg/l. En revanche, les activités du DnBP et du DEP, pour une même dose, ont révélé des effets moindres sur ces populations. Cependant, il est important de noter que l'activité estrogénique du BBP est 100 fois moins importante que celle du 17β-oestradiol. L'administration de DnBP (750 mg/kg) pendant la gestation du rat femelle conduit à

des hypotrophies du tractus génital chez ses juvéniles mâles. Cette hypotrophie affectait principalement les testicules, l'épididyme, la prostate et les canaux déférents. Les effets toxiques du DnBP sont principalement dus à l'action de son métabolite primaire, le MBuP (Mylchreest et al. 1998).

3.3.2. Effets anti-œstrogènes

L'effet anti-œstrogène des phtalates et des alkylphénols se traduit par le blocage des hormones sexuelles par ces contaminants. Une activité anti-œstrogène du DEHP a été décrite par diminution de l'activité aromatase dans les cellules de la granulosa qui intervient dans la synthèse du 17β-oestradiol, entraînant une rupture du cycle ovarien chez le rat. Une diminution de la taille des follicules pré-ovulatoires a également été observée chez cette espèce (Davis et al. 1994). Enfin, une réduction de la fécondité chez le rat a été rapportée : défaut d'implantation des ovocytes fécondés pour une dose de 750 mg/kg de BBP et de DnBP (Ema et al. 1995). Le 4-nonylphénol diminue la fertilité. Il n'est pas toxique pour le développement, en revanche, lors de l'exposition pendant la lactation et/ou après la naissance, il agit, par son effet oestrogénomimétique, sur le développement des organes reproducteurs des deux sexes et sur le nombre de spermatozoïdes. Chez le rat femelle adulte, il augmente légèrement la durée du cycle ovarien (dose de 100 mg/kg/jour pendant 25 jours) et diminue le poids relatif des ovaires sans modification du nombre de follicules. Chez la femelle prépubère (dose de 50 à 200 mg/kg/jour entre le 21ème et le 40ème jour après la naissance), il augmente le poids de l'utérus, raccourcit le délai avant l'ouverture vaginale et modifie la durée du cycle (Kim et al. 2002). Chez la souris, le 4-nonylphénol a un effet sur les organes reproducteurs (liaisons dégénératives) et sur la qualité du sperme des parents et des petits de la 1ère génération sans modification du nombre de spermatozoïdes et de naissances (Kyselova et al. 2003).

3.3.3. Effets anti-androgènes

L'effet anti-androgène des phtalates et des alkylphénols se traduit par la diminution de la libido et de la spermatogenèse des espèces par l'action de ces molécules à la place des hormones sexuelles. Pendant la gestation chez le rat, l'ingestion de DEHP provoque chez les descendants mâles, des malformations de l'appareil reproducteur (atrophie des testicules) et des altérations de la différenciation sexuelle par diminution de la concentration en testostérone (Kavlock et al. 2002c). Chez les rongeurs, il a été rapporté une augmentation importante de l'apoptose (processus par lequel des cellules déclenchent leur autodestruction en réponse à un signal) des cellules germinatives par l'action du MEHP, entraînant une atrophie testiculaire (Richburg et al. 2002). Enfin, au niveau des tubes séminifères, les phtalates, notamment le BBP, sont toxiques sur les cellules de Sertoli qui possèdent une fonction nourricière et protectrice et qui sont indispensables à la maturation des spermatozoïdes (Richburg &Boekelheide 1996). Une diminution de la concentration spermatique a également été enregistrée chez les Mammifères, notamment le rat, pour le BBP pour une dose de 1 g/kg/jour (Moore et al. 2002), chez la panthère (Hoyer 2001) et chez l'Homme (Jegou 1996). Chez le rat mâle adulte, l'administration de nonylphénol a montré une toxicité testiculaire (vacuolisation et réduction du diamètre des tubes séminifères, nécrose cellulaire) après exposition répétée par gavage à des doses létales (doses allant de 250 à 400 mg/kg). L'exposition par voie orale dans la nourriture (650 à 2 000 ppm pendant 3 générations), qui ne provoque pas de modifications des index spermatiques, a un effet toxique moins prononcé que l'administration par gavage (Kim et al. 2002). De plus, chez le rat mâle immature (dose de 100 mg/kg/jour du 21ème au 53ème jour après la naissance), il provoque un retard de séparation prépuciale, ainsi qu'une baisse du comptage spermatique et du pourcentage de spermatozoïdes mobiles dans l'épididyme (Kyselova et al. 2003).

3.4.Effets neurotoxiques

L'administration diététique du DEP (jusqu'à 3 710 mg/kg) pendant 2 à 16 semaines a montré une augmentation relative de la taille du cerveau mais aucun effet sur les pathologies brutes et microscopiques du cerveau ou les nerfs sciatiques du rat (Brown et al. 1978). De plus, une exposition cutanée du DEP (jusqu'à 855 mg/kg) pendant 2 ans n'a montré aucun effet sur la taille du cerveau chez les Rats et Souris (IPCS 2003). Une étude sur l'exposition au NP_2EO dans les poissons indique un risque potentiel pour les interactions du système nerveux central (Cravedi et al. 2001). Dans cette étude, des truites arc-en-ciel sont exposées à des doses orales, par gavage, de 10 mg/kg de NP_2EO. L'analyse des tissus indique la présence de NP_2EO dans le cerveau. Les auteurs ont donc statué que, bien que les concentrations retrouvées étaient faibles, sa présence dans le cerveau indiquait l'habilité du NP_2EO, ou ses métabolites, à pénétrer la barrière sanguine cervicale et pouvait affecter les fonctions du système nerveux central. Plusieurs autres études (Ferguson et al. 2000, Flynn et al. 2002, Nagao et al. 2001) ont montré que l'administration de NP dans l'organisme n'avait pas d'effet sur les systèmes nerveux.

3.5.Toxicité chez l'Homme – voies d'exposition

3.5.1. Les phtalates

L'exposition humaine aux phtalates peut s'effectuer de plusieurs façons différentes. Par migration des phtalates dans les produits alimentaires, par résorption épidermique des cosmétiques ou par inhalation d'air contenant des phtalates. De plus, les jeunes enfants peuvent en outre être exposés en portant à leur bouche des jouets en PVC (Butte et al. 2001, Pedersen &Breindahl 2000). Le plus couramment, l'exposition humaine aux phtalates a été déterminée par la mesure de la concentration urinaire d'un métabolite. Une étude en Allemagne (Tableau 10) a montré des concentrations urinaires entre 1,84 et 22,6 µg/kg/jour pour le MnBuP (métabolite du DBP) et entre 0,33 et 69,3 µg/kg/jour pour le MEP (métabolite du DEP) (Koch et al. 2002).

Tableau 10 : Apports journaliers estimés pour la population allemande en µg/kg/jour (n = 85 individus).

Phtalate	Métabolite	Concentration	Concentration médiane	DTJ (µg/kg)
DEHP	MEHP	nd – 165	10,3	37
DnBP	MnBuP	1,84 – 22,6	5,22	100
BBP	MBzP	0,16 – 4,51	0,60	200
DEP	MEP	0,33 – 69,3	2,32	8 000
DnOP	MOP	nd – 2,61	nd	370

Nd : non détecté ; TDI : Dose Journalière Tolérable

De plus, toujours dans cette étude, il a été montré une disparité des réponses entre les hommes et les femmes au sein d'une même population. En effet, nombre de cosmétiques utilisent les phtalates comme principaux composants. La principale conséquence de cette présence des phtalates dans les cosmétiques et autres produits de soins corporels est la plus forte imprégnation chez les femmes, notamment pour le DnBP (Tableau 11). Récemment, une étude réalisée en Israël (Berman et al. 2009) a mis en évidence la présence de métabolites des BBP, DEP, DnOP, DnBP et DEHP dans les urines de 19 femmes enceintes (entre 27 et 42 semaines de gestation) âgées de 24 à 41 ans. Les concentrations médianes mesurées étaient de 5,3 µg/l pour le MBzP (métabolite du DBP), 165 µg/l pour le MEP (métabolite du DEP) et 26,7 µg/l pour le MECPP (métabolite du DEHP). De plus, une corrélation a été mise en évidence entre la concentration du MEP et l'utilisation de déodorant dans les 48h heures précédant l'échantillonnage des urines. Enfin, une seconde corrélation existe entre le

nombre de produits de soins personnels utilisés dans les 48 heures précédant l'échantillonnage et la concentration en MEP.

Tableau 11 : Apports journaliers estimés pour les hommes et femmes en âge de procréer en µg/kg/jour

Phtalate	Métabolite	Femme (18-40 ans) N = 25 individus	Homme (18-40 ans) N = 34 individus
DEHP	MEHP	12,5	16,9
DnBP	MnBuP	8,1	6,0
BBP	MBzP	1,4	1,1
DEP	MEP	4,4	2,4
DnOP	MOP	nd	nd

Nd : non détecté

3.5.1.1. Exposition par inhalation

Bien que les phtalates possèdent des pressions de vapeur relativement faibles, notamment pour le DEHP, les phtalates sont omniprésents dans l'air ambiant en raison de leur ubiquité dans les matériaux et les produits industriels. Cependant, les aérosols à forte teneur peuvent être émis au voisinage des postes de travail où les phtalates se trouvent utilisés à chaud et sous pression. Le consommateur est également exposé de manière journalière à de plus faibles concentrations par inhalation d'aérosols issus des cosmétiques (parfums et déodorants), des produits ménagers, des colles ou encore des revêtements intérieurs. Rudel *et al*. (2003) a trouvé dans l'air intérieur des habitations, des concentrations totales allant de 77 à 1 439 ng/m^3 pour le DEHP. Clausen et al. (2003) ont analysé les poussières sédimentées dans des maisons et des écoles au Danemark. Il est apparu que le DEHP était le phtalate prépondérant avec une concentration moyenne de 858 µg/g, devant le DBP (382 µg/g) et le BBP (121 µg/g). Les auteurs précisent également que les concentrations relevées durant leur étude étaient en concordance avec les concentrations rapportées dans la littérature. En effet, l'analyse de poussières sédimentées de maisons en Norvège a donné les concentrations du même ordre de grandeur : 640 µg/g pour le DEHP, 100 µg/g pour le DBP et 100 µg/g pour le BBP (Oie et al. 1997).

3.5.1.2. Exposition par contact cutané

Les phtalates sont couramment et largement utilisé dans les jouets et les équipements de puériculture en PVC, ainsi que dans les cosmétiques. Ils peuvent être absorbés en passant au travers de la peau des mains pendant la tenue du jouet et peuvent aussi être absorbés en passant par les lèvres et la peau située autour de la bouche (Müller et al. 2003). L'exposition cutanée au DEHP pour les enfants de 6 à 12 mois est estimée à 9 µg/kg/jour et de 1,5 µg/kg/jour pour les enfants âgés de 12 à 36 mois (Steiner et al. 1998). Il est important de noter que le CSTEE a élaboré des doses journalières admissibles (DJT) de 0,044 et 0,063 mg/kg/jour respectivement pour le DEHP et le DBP. Enfin, l'exposition via l'utilisation de gants en plastique est de 5,8 µg/kg/jour pour les adultes et de 7,8 µg/kg/jour pour les enfants âgés de 7 à 14 ans (Müller et al. 2003). La contamination humaine aux phtalates par exposition cutanée reste relativement rare mais peut néanmoins se produire pour les ouvriers lors de la fabrication industrielle. L'exposition des consommateurs n'est notable que si les concentrations des phtalates dans les articles manipulés sont élevées et si le temps de contact est prolongé.

3.5.1.3. Exposition par ingestion

La contamination humaine aux phtalates par ingestion est le mode de contamination le plus important dans la toxicité humaine. En raison de leur solubilité dans les corps gras et leur pouvoir

lipophile important, les phtalates ont tendance à se concentrer dans les aliments les plus gras tels que le beurre, le lait ou les fromages, mais également dans la viande. L'ingestion d'aliments susceptibles d'avoir absorbés des phtalates à partir des matériaux de conservation et d'emballage serait la principale source d'exposition humaine, en particulier dans les pays où les phtalates sont encore admis dans ces matériaux. Pour le BBP, l'ingestion est estimée à 2 µg/kg/jour et serait 3 fois plus élevée pour les enfants (Moore et al. 2002). Cependant, ces valeurs sont 33 à 100 fois plus faibles que la dose journalière tolérable (DJT) qui est fixée à 200 µg/kg/jour. D'après une étude allemande réalisée sur des étudiants sur une période allant de 1988 à 2003 (Wittassek et al. 2007), les DJ moyennes pour le DnBP, le BBP et le DEHP étaient respectivement de 4,1 µg/kg/jour (entre 0,22 – 116 µg/kg/jour), 0,26 µg/kg/jour (entre 0,01 – 27,3 µg/kg/jour) et 3,5 µg/kg/jour (entre 0,19 – 39,8 µg/kg/jour). Dans cette étude, les auteurs estiment que 14 % des étudiants concernés dépasseraient les doses de référence pour les DJT, fixées à 10 µg/kg/jour pour le DnBP par l'EFSA (EFSA 2005). De plus, il apparaît dans cette étude un déclin prononcé dans les DJT pour le DnBP et le DEHP entre 1988 et 2003. Ceci est dû aux dernières directives européennes proscrivant l'utilisation de certains phtalates en tant que plastifiant (EU 2005b). Dans le Tableau 12 sont regroupées des concentrations de différents phtalates retrouvées dans des aliments et des eaux de boissons (Dargnat et al. 2009, Peters 2006).

Tableau 12 : Teneurs en phtalates dans les aliments (ng/g PS) et dans les eaux de boissons (ng/l)

Echantillon	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	Référence bibliographique
Eau minérale (France)	Nd – 42	15 – 81	75 – 185	Nd – 27	46 – 358	(Dargnat et al. 2009)
Eau de source (France)	Nd – 42	24 – 54	85 – 182	Nd – 10	90 – 132	(Dargnat et al. 2009)
Eau minérale gazeuse (France)	10 – 20	19 – 51	65 – 131	Nd – 5	90 – 248	(Dargnat et al. 2009)
Eau robinet (Paris)	8 – 12	Nd – 30	40 – 51	Nd – 3	51 – 59	(Dargnat et al. 2009)
Terrine de poisson	nd	nd	4,82	nd	453,2	(Dargnat et al. 2009)
Mâche	nd	nd	31,47	nd	348,7	(Dargnat et al. 2009)
Radis	nd	nd	130,6	nd	138,0	(Dargnat et al. 2009)
Cuisse de poulet	nd	nd	126,9	nd	644,8	(Dargnat et al. 2009)
Riz basmati	nd	nd	9,14	0,68	156,2	(Dargnat et al. 2009)
Pomme Granny	17,83	23,11	35,27	Nd	169,9	(Dargnat et al. 2009)
Raisin noir	2,78	12,77	35,84	Nd	210,5	(Dargnat et al. 2009)
Salade de fruits	12,62	Nd	36,70	2,37	146,4	(Dargnat et al. 2009)
Huile d'olive	nd	nd	96 – 490	Nd – 1 730	Nd – 4 700	(Cavaliere et al. 2008)
Jambon	1,1	-	260	17	3 300	(Peters 2006)
Fromage de brebis	-	-	780	25	890	(Peters 2006)
Huile d'olive	-	-	-	340	24 000	(Peters 2006)
Poulet	4,9	24	760	11	670	(Peters 2006)
Fromage de vache	-	Nd – 7	Nd – 300	Nd – 39	41 – 1 230	(Wormuth et al. 2006)
Légumes verts	-	Nd – 6,7	Nd – 30	-	Nd – 140	(Wormuth et al. 2006)
Poisson	Nd – 17	Nd – 8,5	5 – 380	Nd – 5	2,3 – 290	(Wormuth et al. 2006)
Fruits	-	-	16 – 50	-	30 – 120	(Wormuth et al. 2006)

A la vue des concentrations et des teneurs relevées dans la littérature, nous constatons une contamination non négligeable des aliments et des eaux d'alimentation par les phtalates. En effet, des concentrations en DEHP allant jusqu'à 24 000 ng/g de PS ont été relevées dans de l'huile d'olive (Peters 2006). Cependant, tous les aliments ne sont pas contaminés dans les mêmes proportions. En effet, les aliments possédant des concentrations en matières grasses et en lipides importantes possèderont des concentrations et des teneurs plus significatives en phtalates. En effet, les

concentrations les plus élevées ont été retrouvées dans l'huile d'olive, les fromages (vache et brebis), le jambon et les viandes (Cavaliere et al. 2008, Dargnat et al. 2009, Peters 2006, Wormuth et al. 2006). Enfin, le DEHP semble être le phtalate le plus présent dans les aliments, devant le DnBP et le BBP. Les deux autres phtalates analysés, le DMP et le DEP, semblent être présents à l'état de trace dans les échantillons analysés.

3.5.1.4. Exposition via le matériel médical

L'exposition humaine aux phtalates via la contamination du matériel médical a donné des résultats détaillés dans le nouveau rapport mené conjointement par le réseau Health Care Without Harm (HCNH) et par le Centre National d'Information Indépendante sur les Déchets (CNIID) : " Prévention primaire contre les phtalates – Substitution du PVC en milieu de soins ". Les tests ont montré que le matériel médical ordinaire en PVC contient entre 17 et 40 % de phtalates en poids, tandis que ces produits chimiques ne sont généralement pas présents dans le matériel médical composé de matériaux alternatifs déjà sur le marché. HCWH et le CNIID ont testé 48 matériels médicaux utilisés dans les hôpitaux en France, Autriche, Allemagne, République Tchèque, Pologne, Espagne et Suède ; il s'agissait entre autres de kits de perfusion et d'intubation ainsi que de masques, dont la plupart provenait d'unités pédiatriques et de néonatalogie. De nombreux hôpitaux utilisent toujours des équipements en PVC souple, bien que son plastifiant le DEHP soit lié à des problèmes de fausse-couche et d'infertilité et malgré le fait que des matériels médicaux sans PVC sont déjà sur le marché. Selon l'American Food and Drug Administration (FDA), l'exposition au DEHP par transfusion sanguine chez les adultes serait de 8,5 mg/kg/jour et de 22,6 mg/kg/jour pour les enfants nouveaux-nés (FDA 2001).

3.5.2. Les alkylphénols

Le 4-NP et le BPA sont des perturbateurs endocriniens. Leur structure proche du 17β-œstradiol leur permet d'agir sur le système hormonal sexuel lié aux œstrogènes. En effet, ces molécules peuvent venir se fixer sur les récepteurs prévus pour le 17β-œstradiol, situés au niveau du foie et peuvent mimer, bloquer ou renforcer son action (White et al. 1994). La population humaine est largement exposée aux alkylphénols par les apports via la nourriture et les eaux de boissons contaminées. Le NP et l'OP ont tous les deux été détectés dans différentes nourritures (Guenther et al. 2002, Lu et al. 2007, Yang &Ding 2005) et il a été suggéré que les NP et OP présents dans les sacs plastiques pouvaient migrer vers la nourriture et les eaux de boissons (Loyo-Rosales et al. 2004, Toyo'oka &Oshige 2000). D'autres voies de contamination humaine de ces composés incluant le contact avec les produits personnels de beauté et les détergents (Talmage 1994), ainsi que leur utilisation dans les spermicides des contraceptifs (Brooke et al. 2005) ont été étudiés. Cependant, il est noté que les populations humaines sont moins touchées par les AP que par les autres perturbateurs endocriniens, tel que le BPA ou les phtalates (Calafat et al. 2005, Calafat et al. 2008) bien qu'ils présentent une plus grande occurrence dans les environnements domestiques (Wilson et al. 2007). Le Tableau 13 fait un état de l'art des concentrations en NP et en OP retrouvées dans différents tissus humains et urines de populations humaines. Plusieurs études font état d'une fréquence de détection plus importante pour le NP que pour l'OP (Ademollo et al. 2008, Chen et al. 2005, Inoue et al. 2000, Tan &Ali Mohd 2003). On remarque, au regard des concentrations regroupées dans le Tableau 13, que les concentrations en NP sont plus importantes que celles en OP (concentration médiane de 57 ng/g dans les tissus adipeux), avec une concentration maximale de 567 ng/g. Cette concentration peut être expliquée par une plus grande fréquence d'utilisation du NP vis-à-vis des autres alkylphénols et par une meilleure affinité de ce composé et de ses isomères pour les parties lipidiques (Ademollo et al. 2008).

Tableau 13 : Concentrations en NP et OP dans des échantillons humains provenant de différents pays min-max (moy)

Référence bibliographique	Pays étudié	Population étudiée	N	Echantillon	NP	OP
(Lopez-Espinosa et al. 2009)	Espagne du Sud	Femmes de 24-81 ans	20	Tissus adipeux	10 – 567 ng/g (57 ng/g)	nd – 8,6 ng/g (4,5 ng/g)
(Müller et al. 1998)	Suisse	15 hommes 10 femmes	25	Tissus adipeux	19,8 – 84,4 ng/g (37 ng/g)	0,58 – 4,07 ng/g
(Inoue et al. 2000)	Japon	Population active	3	Sang - plasma	0,5 – 1,0 µg/l	nd - < 0,25 µg/l
(Tan &Ali Mohd 2003)	Malaisie	Femmes	180	Sang - plasma	nd – 15,2 µg/l	nd – 1,15 µg/l
(Chen et al. 2005)	Taiwan	Femmes de ménage	33	Sang - plasma	12,1 – 285 ng/g (53 ng/g)	12,68 – 23,9 ng/g (16 ng/g)
Otaka *et al.*, 2003	Japon	Femmes	3	Lait maternel	0,65 – 1,4 ng/g	-
(Ye et al. 2006)	USA	Femmes	20	Lait maternel	-	nd – 7,6 µg/l (2,7 µg/l)
(Ademollo et al. 2008)	Italie	Femmes	10	Lait maternel	13,4 – 56,3 µg/l (34 µg/l)	nd – 0,2 µg/l (0,12 µg/l)
(Calafat et al. 2005)	USA	Femmes de ménages	29	Urines	nd – 36,7 µg/l (6,2 µg/l)	nd – 71,5 µg/l (6,5 µg/l)
(Chen et al. 2005)	Taiwan	Travailleurs - textiles	40	Urines	nd – 71,9 µg/l (21 µg/l)	nd – 7,02 µg/l (1,4 µg/l)
(Kawaguchi et al. 2005)	Japon	Population active	5	Urines	1,04 – 2,0 µg/l	nd – 0,05 µg/l

Nd : non détecté ; N : nombre de sujets étudiés

3.5.2.1. Exposition via la contamination alimentaire

L'alimentation semble être la source principale de contamination humaine en AP. Dans une étude sur la surveillance alimentaire en Allemagne, des concentrations en NP ont été mesurées dans tous les échantillons de nourriture analysés, avec des concentrations allant de 0,1 à 19,4 µg/kg (Guenther et al. 2002). Dans une autre étude, des concentrations en NP allant de 5,8 à 235,5 µg/kg ont été retrouvées dans des échantillons de nourriture à Taiwan (Lu et al. 2007). Ademollo *et al.* (2008) nous apprend que les concentrations en NP (13,4 à 56,3 µg/l) mesurées dans les laits maternels des femmes italiennes sont plus importantes que celles rapportées dans d'autres études (respectivement 0,3 µg/kg et 1,05 µg/kg pour Guenther *et al*. (2002) et Otaka *et al*. (2003)). Dans la seconde partie de leur étude, Ademollo *et al*. (2008) se sont intéressés au possible transfert de contaminants vers le nourrisson via le lait maternel. Pour cela, ils ont analysé l'effet de l'ingestion de 350 ml/jour pour un enfant de 5 kg et ont obtenu un transfert en NP allant de 0,9 à 3,9 µg/kg/jour, valeur qui reste inférieure à la limite proposée par l'Institut Danois de Toxicologie et de Sûreté (5 µg/kg/jour). Les différences observées entre les concentrations en NP vis-à-vis des autres AP retrouvés dans les laits maternels peuvent être expliquées par le fait que le NP est de loin l'alkylphénol le plus couramment utilisé dans l'industrie. En effet, de fortes concentrations en NP ont été retrouvées dans les différents compartiments environnementaux, dans les organismes aquatiques et dans de nombreux aliments (0,1 à 235 µg/kg PS) (Guenther et al. 2002, Lu et al. 2007, Vazquez-Duhalt et al. 2005, Ying et al. 2002). De plus, le NP possède une forte affinité pour les composés lipidiques, plus forte que les autres AP, et le lait maternel humain est très riche en lipides (Ohta et al. 2002). Une autre voie de contamination alimentaire est le transfert des alkylphénols vers la nourriture via les emballages alimentaires. Berryman *et al*. (2003), dans une étude réalisée au Canada, ont estimé un apport de 0,017 mg/kg/jour en NP chez l'homme via l'exposition aux emballages alimentaires.

3.5.2.2. Exposition par contact cutané

Une autre voie de contamination des alkylphénols est l'utilisation de produits de soin personnels. En effet, Berryman *et al*. (2003) rapportent que les apports en alkylphénols, spécialement le NP, existent

dans les parfums (1,57 mg/kg/jour), les produits hydratants (22,6 mg/kg/jour) ; les maquillages faciaux (0,0037 mg/kg/jour) et les déodorants (0,28 mg/kg/jour). Une deuxième voie d'exposition cutanée des alkylphénols est leur utilisation dans les détergents et autres produits de nettoyage. Berryman *et al*. (2003) nous rapportent que l'exposition directe aux détergents pour lessive, c'est-à-dire pour les lavages à la main des tissus délicats, est de 0,0091 mg/kg/jour de NP. Il est également précisé que les NP présents dans les lessives peuvent se fixer dans les fibres des vêtements et ajouter, à l'exposition directe cité précédemment, une exposition passive de l'ordre de 0,00025 mg/kg/jour de NP. Les mêmes auteurs nous rapportent également un apport journalier en NP de l'ordre de 0,51 mg/kg pour les produits de nettoyage domestique. Enfin, la dernière voie d'exposition cutanée aux AP est l'utilisation de peintures au latex, ou à l'huile, où l'apport journalier, pour une exposition de sept jours par an pour un ouvrier du bâtiment, est de 0,022 mg/kg/jour (Berryman et al. 2003).

3.5.2.3. Exposition par inhalation

L'exposition aux alkylphénols par inhalation semble être la voie la moins importante dans les voies de contamination humaine. Cependant, Berryman *et al*. (2003) rapportent que les apports en NP dans les peintures en aérosols et les produits de nettoyage domestiques atteignent respectivement des valeurs de 0,0043 et 0,065 mg/kg/jour. Dans une autre étude, réalisée aux Etats-Unis, l'analyse de poussières intérieures d'une maison, susceptibles d'être inhalées par les organismes, a révélé une concentration en AP (majoritairement du NP) de 26,7 µg/g (Rudel et al. 2003).

3.6. Toxicité chez d'autres espèces

La toxicité chez les microorganismes et les autres espèces s'exprime de plusieurs façons différentes. Elle peut s'exprimer par la concentration effective (EC_{50} en mg/l) qui correspond à la concentration à laquelle il y a inhibition ou immobilisation de 50 % des individus mis en expérimentation dans le test. Elle peut s'exprimer par la dose ou concentration létale (DL_{50} en mg/kg et CL_{50} en mg/l) pour laquelle la mortalité d'une population d'organismes étudiés atteint 50 %. Enfin, la toxicité peut s'exprimer par la NOEC, pour No Observed Effect Concentation (exprimée en mg/l) qui correspond à la concentration ne produisant pas d'effet observable sur la population d'organismes étudiés.

3.6.1. Les phtalates

Dans le Tableau 14 sont regroupées les concentrations relatives aux toxicités pour certains organismes ayant subi des expositions aux phtalates. Les toxicités chroniques (NOEC) et aiguës (EC_{50}, LD_{50} et LC_{50}) sont plus faibles pour les organismes de surface que pour les organismes aquatiques. Le DEP possède un faible ordre de grandeur en ce qui concerne la toxicité aiguë. Des doses létales ont été rapportées entre 1 et 31 g/kg par voie orale et entre 1 et 5 g/kg par voie intrapéritonéale chez les souris, rats, cochons de Guinée, lapins et poulets. Des injections intraveineuses dans des proportions entre 0,07 et 0,3 g/kg causent la mort chez les rats et souris. En revanche, aucune mort n'a été rapportée pour l'administration de 11 g/kg de DEP par voie cutanée chez le rat (Api 2001). Toujours selon Api (2001), l'administration de DEP non dilué sur la peau de lapins, rats ou de cochons de Guinée provoque des irritations cutanées dont l'intensité varie entre faible et modérée. Chez les crustacés, les hémacytes jouent un rôle crucial dans le système immunitaire cellulaire non-spécifique lutant contre les pathogènes et les parasites. Cette fonction agit comme une réponse primaire, incluant la phagocytose, l'encapsulation, la formation de nodule et la médiation cytotoxique (Anderson 1992). L'administration de DEP chez *Macrobrachium rosenbergii* a perturbé les hémacytes, et donc le système immunitaire, de ces organismes (Sung et al. 2003). L'administration de DEP chez Capsicum annum (poivron et piment) cause la diminution de la concentration en vitamine C et en capsaicine (Yin et al. 2003). De plus, les effets du DBP sur la croissance des plantes

ainsi que sur le changement de la coloration et le froissement des feuilles de six espèces a été rapporté par Dueck *et al*. (2003). Enfin, l'administration de DBP jouait un rôle important sur le dérèglement de la différenciation de l'expression des protéines et provoquait des changements sur la concentration en chlorophylle et sur la morphologie des feuilles (Liao et al. 2009).

Tableau 14 : Toxicités chez d'autres espèces après exposition aux phtalates

Espèce	Composé	EC_{50} (mg/l)	LD_{50} (mg/kg)[1] / CL_{50} (mg/l)[2]	NOEC (mg/l)	Référence bibliographique
Daphnia magna (crustacé)	DEP	52 – 86 (48h)	57 (48h)[2]	10 – 38 (48h)	(Adams et al. 1995)
	DnBP	-	-	1,7 (48h)	(LeBlanc 1980)
	BBP	0,96 – 3,7 (48h)	460 (24h)[2]	0,42 (48h)	(Adams &Heidolph 1985)
	DEHP	-	-	0,16 (48h)	(Zou &Fingerman 1997)
					(Gledhill et al. 1980)
Rat	DMP	-	2 400 (OP)[1]	-	(Radeva &Dinoeva 1966)
	DEP		8 600 – 9 500 (OP)[1]		(Dogra et al. 1989)
			5 058 (IP)[1]		(IPCS 2003)
	DnBP		23 000 (OP)[1]		(IARC 2000)
	BBP		2 330 (OP)[1]		(Singh et al. 1972)
	DEHP		49 000 (IP)[1]		(Chemical-Daily 2001)
	DnOP		53 700 (OP)[1]		
Selenastrum capricornutum (algue verte)	DEP	86 – 90 (96h)	-	3,7 (96h)	(Adams et al. 1995)
	DnBP	-		2,78 (7jr)	(Gledhill et al. 1980)
	BBP	0,21 – 0,52 (96h)		0,1 (96h)	(Melin &Egneus 1983)
	DEHP	-		0,1 (96h)	(FDA 2001)
Lepomis macrochirus (perche-soleil bleue)	DEP	-	17 – 98 (96h)[2]	1,7 (96h)	(Adams et al. 1995)
	DnBP		0,73 (96h)[2]	-	(Gledhill et al. 1980)
	BBP		1,7 – 43 (96h)[2]	0,336 (96h)	(Buccafusco et al. 1981)
Pimephales promelas (tête de boule)	DEP	-	17 (96h)[2]	4 (96h)	(Adams et al. 1995)
	DnBP		1,3 (96h)[2]	-	(Gledhill et al. 1980)
	BBP		0,78 – 5,3 (96h)[2]	0,44 (96h)	(Mayer &Sanders 1973)
Scenedesmus subspicatus (algue verte)	DEP	21 (96h)	-	-	(EU 2001c)
	DnBP	-		0,5 (72h)	(Hüels 1991)
	BBP	-		0,15 (72h)	(Scholz 1995)
	DEHP	-		130 (72h)	(Kuhn &Pattard 1990)

(IP : intrapéritonéale, OP : orale, - : absence de données).

3.6.2. Les alkylphénols

Au cours des deux dernières décennies, le NP a montré sa capacité à interférer avec les systèmes de régulation de plusieurs types de cellules chez le saumon d'Atlantique. En effet, le NP est capable de provoquer la toxicité respiratoire des cellules en changeant la perméabilité des membranes des mitochondries (EC_{50} de 1,8 mg/l) (Argese et al. 1994). De plus, le NP peut affecter le système de transport du calcium vers le reticulum sarcoplasmique en mettant les cellules musculaires au repos (EC_{50} de 880-2 420 mg/l) (Kirk et al. 2003). Selon Kudo *et al*. (2004), le NP peut augmenter la prolifération des cellules des glandes mammaires après une exposition de 0,01 mg/jour (Colerangle &Roy 1996). Des anomalies de développement et des lésions sont couramment observées sur les embryons exposés à de l'OP incluant de faibles rythmes cardiaques et circulations sanguines. Plus la concentration en OP est élevée, plus les lésions seront sévères (Gray &Metcalfe 1999). De plus, de fortes concentrations en OP (supérieures à 3 µg/l) induisent des processus d'inhibition chez la truite arc-en-ciel. Il s'agit d'une inhibition de la croissance testiculaire et de la spermatogénèse (Jobling et al. 1996). Dans le Tableau 15, sont regroupées quelques données toxicologiques de certaines espèces après une exposition aux alkylphénols. Au regard des données obtenues, on observe que le NP semble être le composé le plus toxique, aussi bien chez les organismes terrestres que chez les organismes aquatiques. Par exemple, pour le rat, la dose létale est supérieure est comprise entre 580

et 1 620 mg/kg (WHO 1998) tandis que pour *nitocra spinipes* (crustacé), la dose létale ne dépassera pas les 0,118 mg/l après une exposition de 96 heures (Wahlberg et al. 1990).

Tableau 15 : Toxicités chez d'autres espèces après exposition aux alkylphénols

Espèce	Composé	EC_{50} (mg/l)	LD_{50} (mg/kg)[1] / CL_{50} (mg/l)[2]	NOEC (mg/l)	Référence bibliographique
Daphnia magna (crustacé)	NP	0,15 (48h)	-	-	(Warhurst 1995)
Selenastrum capricornatum (algue verte)	NP	0,41 (96h)	-	-	(Ward &Boeri 1990)
Rats	NP	-	580 – 1 620[1]	-	(WHO 1998)
Lapins	NP	-	> 2 000[1]	-	(WHO 1998)
Nitocra spinipes (crustacé)	NP	-	0,118 (96h)[2]	-	(Wahlberg et al. 1990)
Pleuronectes americanus (plie rouge)	NP	-	0,017 (96h)[2]	-	(Lussier et al. 2000)
Daphnia magna (crustacé)	NP_2EC	-	0,99 (-)[2]	-	(Maki et al. 1994)
Ceriodaphnia dubia (crustacé)	NP_1EC NP_2EC	-	110 (7jr)[2] 110 (7jr)[2]	-	(Staples et al. 1999)
Oryzias latipes (médaka)	NP_1EC NP_2EC	-	9,6 (48h)[2] 8,9 (48h)[2]	-	(Yoshimura 1986)
Daphnia magna (crustacé)	NP	-	-	0,024 (-)	(Comber et al. 1993)
Pimephales promelas (tête de boule)	NP NP_1EC	-	-	0,0775 (-) 0,001 (-)	(FDA 2001)

3.7.Bioaccumulation et bioconcentration

La bioaccumulation fait référence à l'accumulation d'un contaminant dans les tissus du *biota* via tous les modes d'exposition alors que la bioconcentration fait référence à l'accumulation due seulement à l'exposition via le milieu aqueux (Veith et al. 1979). Ces procédés seront quantifiés par les facteurs de bioaccumulation et de bioconcentration, respectivement appelés FBA et FBC. Le FBC est définit par le ratio entre la concentration du composé étudié dans le milieu et la concentration dans l'organisme. Quant au FBA, il est défini par le ratio entre la concentration d'un composé donné dans les tissus d'un organisme et la concentration de ce même composé dans l'environnement qui l'entoure ou dans les tissus des organismes vivants dont s'alimente cet organisme (Staples et al. 1997). Du fait de leur forte hydrophobicité, les phtalates auront tendance à s'accumuler dans les lipides, et donc à se concentrer dans les tissus du *biota*, essentiellement pour les phtalates les plus lourds tels que le DEHP ou le DnOP (Tableau 16). En effet, le FBA pour le DnOP chez les invertébrés est de 2 400, ce qui est 1 million de fois plus important que le FBA du DEP chez les mêmes espèces (Staples et al. 1997). La bioaccumulation et la bioconcentration sont des processus qui varient énormément en fonction de l'espèce et du composé étudiés. En effet, le FBC va de 57 pour le DMP chez *lepomis macrochirus* (poisson) à 53 890 pour le DEHP chez *Oedogonium sp*. (algue verte). Le même constat est visible pour le FBA où pour le DnOP, sa valeur s'étend de 0,05 chez les Mammifères à 2 400 chez les invertébrés. Le phénomène de bioaccumulation du nonylphénol a été observé chez les poissons, les algues et les organismes aquatiques dans l'environnement d'une rivière contaminée (Ahel &Giger 1993b). Les algues contiennent les concentrations les plus élevées en NP entre 1,5 et 38 mg/kg avec des facteurs de bioconcentration compris entre 200 et 10 000. Chez les poissons, les concentrations varient entre

0,03 et 1,59 mg/kg et possèdent des BCF allant de 13 à 408 (Soares et al. 2008). Enfin, toujours selon les mêmes auteurs, il semble que les algues ne sont pas directement liées aux voies trophiques des poissons et ne jouent aucun rôle dans les valeurs de FBA obtenues.

Tableau 16 : FBC et FBA chez quelques espèces pour les phtalates

Espèce	Composé	FBC	FBA	Temps d'exposition (jr)	Référence bibliographique
Mammifères (3 espèces)	DEP	-	0,05	-	(HAZWRAP 1994)
	DnBP		0,05		
	BBP		0,05		
	DEHP		0,05		
	DnOP		0,05		
Invertébrés (5 espèces)	DEP	-	0,0024	-	(HAZWRAP 1994)
	DnBP		0,24		
	BBP		0,12		
	DEHP		0,19		
	DnOP		2400		
Poissons (5 espèces)	DEP	120	-	-	(HAZWRAP 1994)
	DnBP	5 100			
	BBP	660			
	DEHP	310			
	DnOP	9 300			
Lepomis macrochirus (perche-soleil bleue)	DMP	57	-	28	(Barrows et al. 1980)
	DEP	117			
	BBP	663			
	DEHP	114			
Daphnia magna (crustacé)	DEHP	190 - 330	-	21	(Brown &Thompson 1982)
Pimephales promelas (tête de boule)	DEHP	553	-	200	(Caunter et al. 2004)
Gammarus pseudolimnaes (crustacé)	DnBP	6 700	-	14	(Mayer &Sanders 1973)
Selenastrum capricornutum (algue verte)	DnBP	5 475	-	1	(Casserly et al. 1983)
Oedogonium species (algue verte)	DEHP	53 890	-	33	(Metcalfe et al. 1973)
Chironomus plumosus (ver de vase)	DnBP	714	-	7	(Mayer &Sanders 1973)
	DEHP	350			

D'après Porter et Hayden (2002), un facteur de bioconcentration ou de bioaccumulation supérieur à 1 000 indique une forte probabilité pour l'espèce à accumuler ou concentrer le polluant dans son organisme. Au regard des données recueillies dans le Tableau 17, on observe une disparité dans les résultats suivant le type d'organisme étudié. En effet, la moule bleue (*Mytilus edulis*) possède des FBA plus important que le poisson chevaine (*Leuciscus cephalus*), et ce pour les trois composés analysés. Cependant, malgré un FBA relativement élevé, les moules bleues ne sont pas considérées comme des organismes jouant un rôle de bioaccumulation important dans les chaînes trophiques (Sabik *et al*., 2003). En revanche, le constat est opposé en ce qui concerne les FBC. En comparant les valeurs obtenues pour la moule bleue (1,4 à 7,9) aux valeurs obtenues pour le saumon de l'Atlantique (*Salmo salar*) (75 à 235) on remarque que le poisson est plus susceptible de concentrer le NP dans son organisme que la moule bleue. La différence entre le FBA et le FBC est que le FBA prend toutes les formes d'apport de contaminant dans l'organisme (environnement et nourriture) tandis que le FBC ne prend en compte que les concentrations apportées par l'environnement dans lequel se trouve l'organisme. Le FBC ne prend donc pas en compte les chaînes trophiques, comme c'est le cas pour le FBA. Il est important de noter que le FBA renseigne également sur la nature de l'alimentation de l'organisme étudié (Porter &Hayden 2002). Cependant, d'après l'étude de Correa-Reyes *et al*.

(2007), il arrive que certaines espèces présentes en milieu de chaîne trophique puissent mieux métaboliser le NP, ce qui a pour conséquence de limiter les effets de l'accumulation du NP pour les espèces présentes dans les niveaux supérieurs des chaînes alimentaires.

Tableau 17 : FBA et FBC chez quelques espèces pour les alkylphénols

Espèce	Composé	FBC	FBA	Temps d'exposition (jr)	Référence bibliographique
Lepomis macrochirus (perche-soleil bleue)	NP	220	87	-	(Brooke 1993) (Liber et al. 1999a)
Oncorhynchus mykiss (truite arc-en-ciel)	NP NP_1EO NP_2EO	24 – 98 - -	6 3 0,8	0,8 - -	(Ahel &Giger 1993b) (Lewis &Lech 1996)
Salmo salar (saumon atlantique)	NP	75 – 235	-	4	(McLeese et al. 1980)
Barbus barbus (barbeua fluviatile)	NP NP_1EO NP_2EO	-	15 19 37	-	(Ahel &Giger 1993b)
Leuciscus cephalus (chevaine)	NP NP_1EO NP_2EO	-	7 1 2	-	(Ahel &Giger 1993b)
Mytilus edulis (moule bleue)	NP NP_1EO NP_2EO	1,4 – 7,9 - -	340 170 100	-	(Granmo et al. 1991) (Ekelund et al. 1990)
Gasterosteus aculeatus (épinoche)	NP	1 250	-	-	(Ekelund et al. 1990)
Isochrysis Galbana (microalgue)	NP	6 940	-	-	(Correa-Reyes et al. 2007)
Cladophora glomerata (algue verte)	NP NP_1EO NP_2EO	-	487 10 23	-	(Ahel &Giger 1993b)
Pimephales promelas (tête de boule)	NP	245 - 380	-	45	(Snyder et al. 2001)

4. Réglementation sur l'utilisation et la commercialisation des phtalates et des alkylphénols

L'Europe a adopté en 2000 une directive cadre sur l'eau (EU 2000), dont l'objectif principal est d'atteindre d'ici 2015 le bon état écologique des différents milieux aquatiques sur tout le territoire européen. Cette directive impose une obligation de résultats aux Etats Membres de l'Union Européenne, en fixant des objectifs environnementaux et chimiques majeurs à atteindre. Dans le cadre de cette directive, un groupe de 33 substances prioritaires a été dégagé, dont une quinzaine de substances figurent pour être des substances « dangereuses prioritaires ». Le DEHP, les NP (majoritairement le 4-NP) et les OP (principalement le 4-*tert*-OP) figurent dans cette liste.

4.1.Phtalates

Les phtalates, particulièrement le DEHP, figurent dans la liste des substances « dangereuses prioritaires » de la DCE établit par la l'Union Européenne. De nombreux textes européens ont traités, au cours de ces dix dernières années, la question de l'utilisation de certains phtalates dans les biens

de consommation courante et dans les produits de santé, visant majoritairement les phtalates en tant que plastifiant. Différentes études du comité scientifique de la toxicité, de l'écotoxicité et de l'environnement (CSTEE) ont mis en évidence le caractère toxique de l'utilisation des phtalates, comme plastifiant dans les jouets et les articles de puériculture, sur la santé des jeunes enfants (EU 1999, 2005a). A la lumière du CSTEE, la Commission Européenne considère que les jeunes enfants qui utilisent certains jouets et articles de puériculture mis en bouche et fabriqués en PVC souple contenant des phtalates peuvent être sujets à des expositions en DEHP supérieurs aux niveaux considérés comme étant sûrs (EU 1999). D'autre part, l'utilisation de BBP, DBP et de DnOP en remplacement du DEHP dans les PVC souples est considérée par la Commission comme un risque de l'augmentation de l'exposition des jeunes enfants à ces substances. Ainsi, la Commission considère que la décision d'interdiction du DEHP s'applique également à ces molécules (EU 2005b). Enfin, après apport de nouvelles informations sur le transfert de certains phtalates utilisés dans les films plastiques de protection des denrées alimentaires, il a été fixé des Limites de Migration Spécifique (LMS) pour ces molécules (EU 2007). Ainsi, pour le DEHP, la LMS est fixée à 1,5 mg/kg simulant de denrée alimentaire. De plus, le DEHP pourra être employé uniquement comme plastifiant dans des matériaux et des objets réutilisables en contact avec des aliments non gras et en tant qu'auxiliaire technologique à des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,1 % dans le produit final (EU 2007). Ces restrictions sont également appliquées, respectivement au BBP et au DnBP pour des LMS de 30 et 0,3 mg/kg simulant de denrée alimentaire. Afin de définir des valeurs seuils d'exposition au DEHP, une liste de concentrations dans l'eau, le *biota* et les sédiments a été établie (Tableau 18). D'autre part, le DEHP, le DnBP et le BBP sont interdits à l'utilisation dans les cosmétiques à cause de leur classement comme produit toxique pour la reproduction (EU 2004). Enfin, le 28 octobre 2008, l'ECHA (European Chemicals Agency) a publié une liste des substances prioritaires à entrer sur la « liste des candidats » pour l'autorisation sous REACH (*Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals*). Trois phtalates (DEHP, DnBP et BBP) ont été inscrits sur cette liste en raison de leur classification par l'UE comme substances à risques.

Tableau 18 : Valeurs seuils réglementaires relatives au DEHP

Compartiment	Seuil	Valeur	Unité	Commentaire
Eau douce	PNEC chronique	-	mg/l	Pas de PNEC eau dérivé en l'absence de résultats de tests de toxicité inférieurs à la limite de solubilité. Cependant la nourriture étant probablement la voie d'exposition la plus importante pour les poissons, $PNEC_{nourriture}$: 6 mg/kg
Sédiment	PNEC	100	mg/kg	Valeur minimale de la PNEC
Sol	PNEC	13	mg/kg PS	Valeur minimale de la PNEC
STEP	PNEC	201	mg/l	Valeur minimale de la PNEC
Autres Eaux de surface	NQE-MA	1,3	µg/l	UE (2005) Environmental Quality Standards
Eaux de surface intérieures (lacs, rivières, masses d'eau artificielles)	NQE-MA	1,3	µg/l	UE (2005) Environmental Quality Standards

NQE-MA : Norme Qualité Environnementale – Moyenne annuelle ; NQE-CMA : Norme Qualité Environnementale – Concentration Maximale Admissible ; PNEC : Concentration Sans Effet Prévisible

Le DEHP n'est pas le seul phtalate soumis à des réglementations et des valeurs admissibles (Tableau 19).

Tableau 19 : PNEC relatives aux DEP, DnBP et BBP

Phtalate	PNEC eau douce	PNEC sédiment	PNEC sol	PNEC biota
DEP	73 µg/l	-	-	-
DnBP	10 µg/l	1 200 µg/kg	2 000 µg/kg	0,22 mg/l
BBP	7,5 µg/l	1 720 µg/kg	1 390 µg/kg	0,28 mg/l

4.2.Alkylphénols

Les risques que le nonylphénol (NP) et les éthoxylates de nonylphénols (NPE) comportent pour l'environnement ont nécessité l'application d'une régulation dans l'utilisation de ces substances (EU 2003). Le Parlement européen a classé le NP comme substance « dangereuse prioritaire » dans la directive 2000/60/CE. Afin de protéger davantage l'environnement, il apparaît nécessaire de restreindre la mise sur le marché et l'utilisation du NP et des NPE à des utilisations spécifiques qui donnent lieu à des rejets, des émissions et des pertes dans l'environnement ayant un impact minimum sur ce dernier. La directive 2003/53/CE modifie l'annexe 1 de la directive 76/769/CE du 04 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique. Dans cette modification, il est question de l'interdiction de l'utilisation des NPE dans les produits phytopharmaceutiques et les pesticides. Cependant, cette interdiction n'affecte pas la validité des autorisations nationales existantes avant l'abrogation de la nouvelle directive (EU 1976, 2003). Afin de définir des valeurs seuils d'exposition aux alkylphénols, une liste de concentrations dans l'eau, le *biota* et les sédiments a été établie (Tableau 20).

Tableau 20 : Valeurs seuils réglementaires relatives aux alkylphénols

Compartiment	Seuil	Valeur	Unité	Commentaire
Eau douce	PNEC chronique	NP : 0,000 33 OP : 0,000 12	mg/l	Norme de qualité (NQ) pour l'eau douce (DCE)
Eau marine	PNEC chronique	NP : 0,000 33 OP : $1,22.10^{-5}$	mg/l	-
Sédiment	PNEC	NP : 0,039	mg/kg	Norme de qualité pour la communauté benthique
Sol	PNEC	NP : 0,3	mg/kg PS	-
STEP	PNEC	NP : 9,5	mg/l	-
Autres Eaux de surface	NQE-MA NQE-MA NQE-CMA	NP : 0,3 OP : 0,1 NP : 2,0	µg/l	UE (2005) Environmental Quality Standards
Eaux de surface intérieures (lacs, rivières, masses d'eau artificielles)	NQE-MA NQE-MA NQE-CMA	NP : 0,3 OP : 0,01 NP : 2,0	µg/l	UE (2005) Environmental Quality Standards

NQE-MA : Norme Qualité Environnementale – Moyenne annuelle ; NQE-CMA : Norme Qualité Environnementale – Concentration Maximale Admissible ; PNEC : Concentration Sans Effet Prévisible

Chapitre 2 : Occurrence des phtalates et des alkylphénols dans l'environnement : état de l'art des concentrations et processus de dégradation

Les alkylphénols et les phtalates sont des molécules classées comme prioritaires dangereuses dans la DCE. Ce chapitre présente une description détaillée de chacune de ces deux familles de molécules dans les différents compartiments environnementaux. En effet, toute substance rejetée dans l'environnement, qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, se répartit, et s'accumule, entre les différents réservoirs (atmosphère, sols, sédiments, etc.). L'objectif de ce chapitre est de présenter l'état de l'art de la contamination par les phtalates et les alkylphénols pour tous les compartiments de l'atmosphère (air et eaux pluviales) en passant par le milieu urbain (rejets industriels et domestiques, les stations d'épurations et leurs rejets solides) jusqu'au milieu naturel (eaux de surface, sols et sédiments). Cette étude vise également à déterminer si des tendances temporelles et géographiques peuvent être observées dans la contamination par les phtalates et les alkylphénols.

1. Meta-analysis of Environmental Contamination by Alkylphenols.

(ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, IN PRESS)

Alexandre Bergé[1,2], Mathieu Cladière[2], Johnny Gasperi[2], Annie Coursimault[1], Bruno Tassin[3] and Régis Moilleron[2]

[1]: *Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis rue de Dantzig, 75015 Paris, France*
[2]: *Université Paris-Est, LEESU, UMR-MA 102-AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*
[3]: *Université Paris-Est, LEESU, UMR-MA 102-AgroParisTech, 6-8 avenue Blaise Pascal Cité Descartes, 77455 Champs-sur-Marne, France*
+33(0) 1.55.76.22.37
+33(0) 1.45.17.16.22
+33(0) 1.55.76.27.17
alexandre.berge@interieur.gouv.fr
moilleron@u-pec.fr

Abstract

Alkylphenols and alkylphenol ethoxylates (APE) are toxics classified as endocrine-disrupting compounds; they are used in detergents, paints, herbicides, pesticides, emulsifiers, wetting and dispersing agents, antistatic agents, demulsifiers and solubilizers. Many studies have reported the occurrence of alkylphenols in different environmental matrices, though none of these studies have yet to establish a comprehensive overview of such compounds in the water cycle within an urban environment. This review summarizes APE concentrations for all environmental media throughout the water cycle, from atmosphere to receiving waters. Once the occurrence of compounds has been assessed for each environmental compartment (urban wastewater, wastewater treatment plants, atmosphere and the natural environment), data are examined in order to understand the fate of APE in the environment and establish their geographical and historical trends. From this database, it is clear that the environment in Europe is much more contaminated by APEs compared to North America and developing countries, although these APE levels have been decreasing in the last decade. APE concentrations in the WWTP effluent of developed countries have decreased by a factor of 100 over the past 30 years. This study is aimed at identifying both the correlations existing

between environmental compartments and the processes that influence the fate and transport of these contaminants in the environment. In industrial countries, the concentrations observed in waterways now represent the background level of contamination, which provides evidence of a past diffuse pollution in these countries, whereas sediment analyses conducted in developing countries show an increase in APE content over the last several years. Finally, similar trends have been observed in samples drawn from Europe and North America.

Key words: nonylphenol, nonylphenol ethoxylate, review, state-of-the-art.

1.1.Introduction

Over the last three decades, a large number of studies have highlighted several categories of man-made compounds, classified as "endocrine-disrupting compounds" (EDCs). Among the more frequently mentioned EDCs, alkylphenols and their ethoxylates (APE) are of particular concern due to their ubiquity (Jobling &Sumpter 1993, Loos et al. 2007, Wang et al. 2010). The predominant uses of APE are found in: pulp and paper production, textile manufacturing, and the production of crop protection chemicals (Melcer et al. 2006). Moreover, their applications extend to the agricultural, industrial and household sectors, by being incorporated into detergents, paints, herbicides, pesticides, emulsifiers, wetting and dispersing agents, antistatic agents, demulsifiers and solubilizers (Fiege et al. 2000, Fu et al. 2007, Krogh et al. 2003, Langford &Lester 2002, Loos et al. 2007, Lorenc &Scheffer 2003, Shang et al. 1999, Ying et al. 2002). Among common APE applications, nonylphenol ethoxylates (NPE) account for approximately 80% of total use, while octylphenol ethoxylates (OPE) represent most of the remaining 20% (Melcer et al. 2006, Renner 1997). According to Ayorinde *et al.* (1999), NPE are commercially available as ethoxylate mixtures with a chain length ranging either from 5 to 25 ethoxylate units (CH_2-CH_2-O-) (centered around 11 or 14 units) or from 15 to 40 ethoxylate units (centered around 25 units). Like most commercial chemical mixtures, the ethoxylate chain compositions determine the physicochemical properties of the mixture; NPE with 4 or 5 ethoxylate units are used as soluble cleaners in oil, while those with 8 or 9 ethoxylate units serve as the basis for high-performance cleaning agents found in the textile industry, and those with 13 or 15 ethoxylate units are used for the preparation of emulsifiers, solvents and pesticides (Berryman et al. 2003, Maguire 1999). Despite their various uses, NPE have in recent studies leveled off in American, Canadian and European production, mainly as a result of highly restrictive regulations (EU 2003, USEPA 2010, August), while worldwide output had been increasing from 300,000 tons in 1994 to 500,000 tons in 2002 (Berryman et al. 2003, Ying et al. 2002). This difference may stem from the increase in consumption on the part of emerging nations, such as Brazil, Russia, India and China.

Table 21: Physicochemical properties of APE

Compound	Formula	MW (g/mol)	Water solubility at 20°C (mg/l)	Log K_{ow}	Log K_{oc}	Log Kd	H ($Pa.m^3/mol$)
NP	$C_{15}H_{24}O$	220	5.43[a] 5.40[f]	4.48[b] 4.80[f]	5.39[d] 5.22[e] 4.70 - 5.60[g]	2.70 - 3.82[c]	3.00 - 4.00[f]
NP_1EO	$C_{17}H_{28}O_2$	264	3.02[a]	4.17[b]	5.46[d]	2.88 - 3.44[c]	-
NP_2EO	$C_{19}H_{32}O_3$	308	3.38[a] 3.28[f]	4.21[b]	5.18[d]	2.04 - 3.26[c]	-
NP_1EC	$C_{17}H_{26}O_3$	278	-	4.12	-	-	-
NP_2EC	$C_{19}H_{30}O_4$	322	-	-	-	-	-

a: (Ahel &Giger 1993a); b: (Ahel &Giger 1993b); c: (Clara et al. 2007); d: (Ferguson et al. 2001a); e: (Isobe et al. 2001); f: (Dachs et al. 1999); g: (Sekela et al. 1999)

Despite its societal benefits, APE consumption has lead to the release of APE into the environment, where they are now ubiquitous and can be found in air, water, sediments and soils. This study focuses more specifically on 5 congeners of this family: nonylphenol diethoxylate (NP_2EO), nonylphenol monoethoxylate (NP_1EO), nonylphenoxy (ethoxy) acetic acid (NP_2EC), nonylphenoxy acetic acid (NP_1EC), and lastly nonylphenol (NP) (Table 21). These five compounds result from the degradation of long-chain congeners and are more persistent and toxic in the environment than their precursors (Soares et al. 2008). As a consequence, most studies in the literature examine the occurrence and behavior of these five compounds in various environmental matrices (surface water, wastewater, atmosphere, treated water) given that the compounds are regularly found in urban and environmental compartments at significant levels (tens or more $\mu g.l^{-1}$) (Rudel et al. 2003, Stasinakis et al. 2008, Vethaak et al. 2005, Wilson et al. 2001).

1.2. Strategy of this review

Most of the literature on APEs in the environment, as published since 2000 (Soares et al. 2008, Ying et al. 2002) has been concerned with one or more compartments, primarily downstream compartments such as WWTP effluent and receiving waters, but none of these works have dealt with all environmental compartments, in particular urban wastewater, nor with APE behavior throughout the water cycle. The purpose of this review is to collect a substantial dataset for all compartments (Figure 1) from the atmosphere (gaseous phase and rain water) and extending to urban areas (industrial and residential wastewater, WWTP influent and effluent, WWTP sludge and stormwater) and the natural environment (surface water, sediments and soils). Unfortunately, the set of congeners reported in the various papers has not been consistent and equivalent between compartments. Some papers have reported on as few as one or two congeners (NP, $NP_{1-2}EO$ or $NP_{1-2}EC$), while others have reported on four or five (NP, $NP_{1-2}EO$ and $NP_{1-2}EC$). From the database we built, statistical calculations have been derived for certain sample sets. The year of sample extraction was not specified in all papers, so it was assumed that the samples were extracted on the paper's publication date. It was also decided by this study's authors that the review was to focus solely on environmental contamination and not on biota or bioaccumulation processes. Moreover, the concentration ranges reported in all tables correspond to minimal and maximal concentrations of each compound for each compartment. The other values represent median concentrations calculated by authors. This review is also aimed at determining whether temporal and/or geographical trends can be observed in APE contamination. To achieve this objective, the data were examined from a geographical perspective. Recommendations for further research will also be provided.

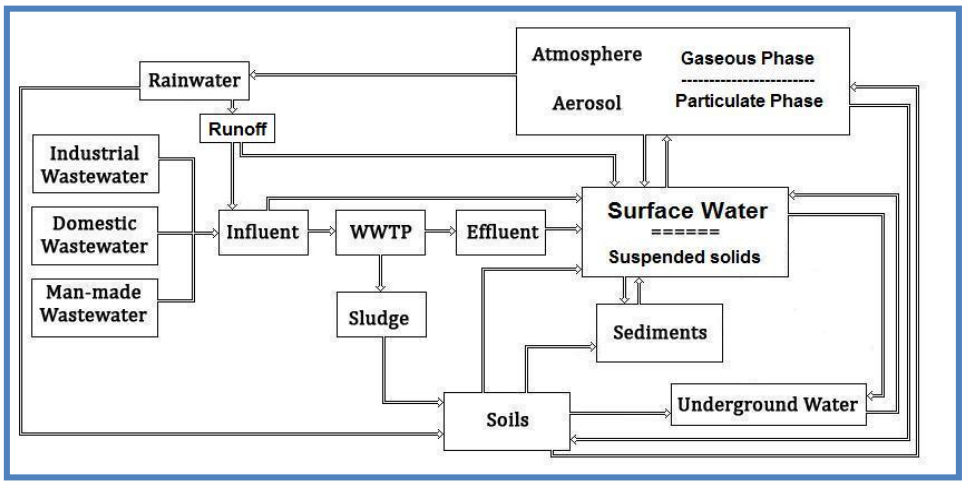


Figure 1: Interactions between the various environmental compartments

1.3. ATMOSPHERE

1.3.1. Air contamination

APE in the atmosphere of urban areas are generated from various emission sources, including road traffic, industrial processes, waste incineration, wastewater treatment processes and domestic heating (Berkner et al. 2004). Furthermore, it has been reported that NP was detected in aerosols emitted from the aeration tank of a WWTP (Cincinelli et al. 2003). As shown in Table 22, a small number of air samples (8 references in all) have been analyzed for APEs. The analysis of this database reveals that the North American samples were consistently above the values reported elsewhere in the world (Japan, Greece, Italy, etc.), and NP was the abundant alkylphenol in air, with concentrations ranging from 0.10 to 95.0 ng/m^3. Both of the studies conducted by Dachs *et al.* (1999) and Berkner *et al.* (2004) underscored that NP was preferentially associated with the gaseous phase more so than aerosols (between 90%-98% vs. 10%-2%, respectively): Dachs *et al.* (1999) reported NP concentrations in the gaseous phase ranging from 0.50 to 70.4 ng/m^3, while concentrations for aerosols varied between 0.90 and 4.60 ng/m^3. In addition, Berkner *et al.* (2004) suggested that a heavily industrialized and populated urban zone would emit more pollution than a rural zone. According to Xie *et al.* (2004), another source of potential contamination could be the emissions from surface water through water-air exchange processes. High concentrations of NP were indeed measured in rivers and estuaries; moreover, due to its vapor pressure and to the Henry's Law constant (Table 1), NP was found in the gaseous phase of the atmosphere (Dachs et al. 1999, Salapasidou et al. 2011, Van Ry et al. 2000). Keep in mind that the photochemical degradation of nonylphenol occurs with a half-life of approx. 10 to 15 hours (Warhurst 1995). Due to the limited number of studies available, no distinct temporal or geographical trend could therefore be drawn.

Table 22 : Atmospheric contamination by APE(in ng/m^3)

Location	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
USA	0.50-70.4					(Dachs et al. 1999)
USA	0.90-4.60					(Dachs et al. 1999)
USA	<loq-81.0					(Van Ry et al. 2000)
USA	45.0-95.0					(Wilson et al. 2001)
Italy	<loq-10.0	<loq-14.0				(Cincinelli et al. 2003)
Japan	<loq-53.0					(Saito et al. 2004)
Germany	0.15-1.00					(Berkner et al. 2004)
Germany	0.10-0.30					(Berkner et al. 2004)
Germany	0.20-0.50					(Berkner et al. 2004)
North Sea	0.03-0.11	0.01-0.03				(Xie et al. 2006)
Greece	1.60-16.5	0.29-12.8				(Salapasidou et al. 2011)
Greece	2.50-10.9	<loq-2.41				(Salapasidou et al. 2011)
Min	0.10		0.02			
Max	95.0		22.2			n = 8
Med	4.60		3.33			

1.3.2. Rain water

A few measurements of APEs in rain water have been undertaken (see Table 23). Outdoor levels of NP lie on the order of 0.03 - 9.20 µg.l^{-1} and 0.44 - 3.10 µg.l^{-1} for NPE. NP concentrations in rain water and snow were found at levels between 0.03 and 1.20 µg.l^{-1}, thus suggesting that wet deposition must be considered as a major source of NP in the environment (Björklund et al. 2009, Fries &Püttmann 2004). At the scale of Europe, data show that NP concentrations in rain water are on the decline, which implies that the environment in European countries is exposed to decreasing contamination. In Germany for example, it has been reported that rain water is more highly contaminated in urban and suburban areas than in rural or remote zones (0.53 vs. 0.10 ng/m^3) (Fries &Püttmann 2004).

Bressy *et al.* (2011) extrapolated AP fluxes, on a yearly scale, from the total mass of AP measured in bulk atmospheric deposition, building runoff, road runoff and stormwater on an urban catchment. According to two different hypotheses, the first based on an extrapolation of the number of rainy days and the second on an extrapolation of total rainfall, the NP fluxes ranged from 44.0 to 84.0 µg/m²/yr for atmospheric deposition and from 100 to 190 µg/m²/yr for stormwater. These authors therefore concluded that local human activity (runoff) constitutes a significant source of contamination. Moreover, since APs were mainly found in the dissolved fraction (between 65% and 85%), runoff treatment devices based on settling are unlikely to be very efficient. Similarly, Björklund (2010) estimated in Sweden fluxes of 110 µg/m²/yr for NP and their ethoxylates.

Table 23 : Rain water concentrations of APE (in µg.l^{-1})

Location	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
Germany	0.03-0.95					(Fries &Püttmann 2004)
Netherlands	0.41	0.36-0.99			0.08-0.28	(Vethaak et al. 2005)
UK	1.75					(Rule et al. 2006)
Belgium	0.53					(Michalowicz &Duda 2007)
Germany	0.25					(Michalowicz &Duda 2007)
Sweden	0.10-1.20	1.10	2.00			(Björklund et al. 2009)
France	0.05-0.34					(Bressy et al. 2011)
Min	0.03		0.44			
Max	1.75		3.10			n = 6
Med	0.41		1.98			

1.4. URBAN AREAS

1.4.1. Sewer contamination

1.4.1.1. Industrial, man-made and residential wastewater

As reported in Table 24, only a few measurements of APEs have been performed in wastewater (2-5 references for each type of wastewater). Industrial NP levels were in the 0.13-200 µg.l^{-1} range (median: 10.0 µg.l^{-1}), i.e. twice as high as levels in residential wastewater (1.25-76.0 µg.l^{-1}; median: 5.09 µg.l^{-1}). Both the absolute level and proportion of nonylphenol ethoxylates were greater, i.e. on the order of 0.26 to 70,000 µg.l^{-1} (median: 240 µg.l^{-1}) for industrial wastewater and 0.24 to 193 µg.l^{-1} (median: 63.0 µg.l^{-1}) for domestic water. In Europe, it has been reported that high NP and NPE concentrations are measured in industrial wastewater. In Finland for instance, NP and NPE levels of 100 to 200 µg.l^{-1} and 30,000 to 70,000 µg.l^{-1}, respectively, were measured in untreated wastewater (OSPAR 2001). This same report explained that NPE and NP levels reaching 2,270 µg.l^{-1} and 400 µg.l^{-1} have also been measured in untreated industrial wastewater in the Netherlands. Some authors mentioned that the high concentrations obtained in Maresme wastewater (Catalonia, Spain) would indicate that AP and APE are still being produced and used in industrial, household and agricultural formulations despite the adoption of Directive 2003/53/EC (EU 2003) restricting their use within the EU to levels < 0.1% (Sanchez-Avila et al. 2009).

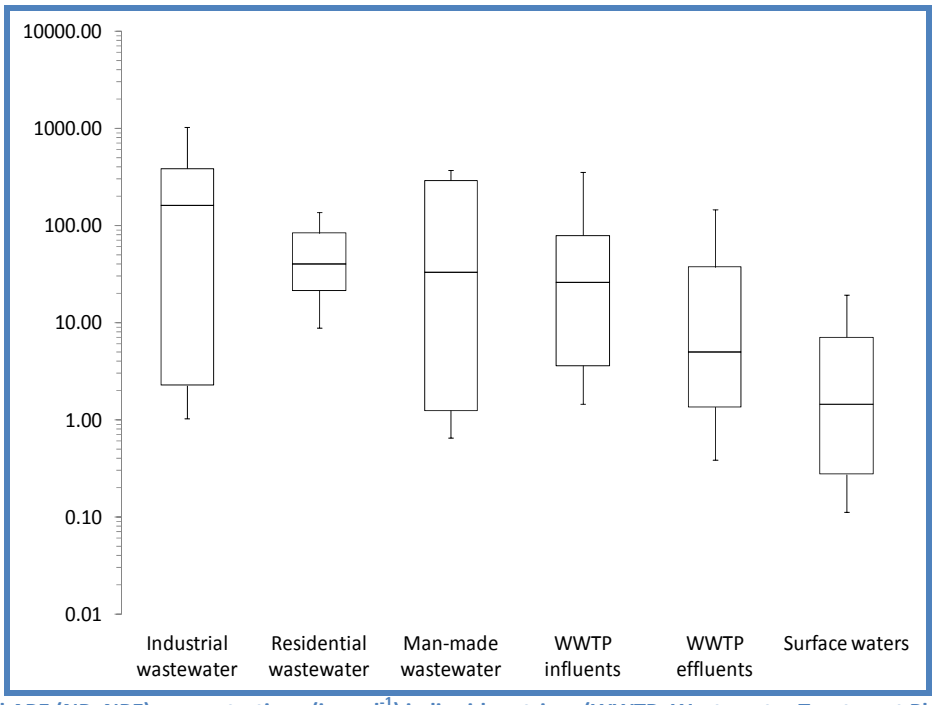


Figure 2: Total APE (NP+NPE) concentrations (in µg.l^{-1}) in liquid matrices (WWTP: Wastewater Treatment Plant - global scale)

Table 24 : Industrial, man-made and residential wastewater concentrations of APE (in µg.l^{-1})

Location	Type	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
USA	Diaper service	<loq-0.25					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Pet wash	<loq-2.50					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Veterinary clinic	<loq-2.50					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Hospital	<loq-2.50					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Medical clinic	<loq-1.25					(Jackson &Sutton 2008)
Spain	Industrial/residential	<loq-193	7.95-505	24.9-193			(Sanchez-Avila et al. 2009)
Switzerland	Residential	14.0					(OSPAR 2001)
Netherlands	Residential	2.10-170					(OSPAR 2001)
Netherlands	Residential	0.24-19.0	0.82-125		0.27-13.0		(Vethaak et al. 2005)
USA	Residential	<loq-2.50					(Jackson &Sutton 2008)
Bosnia	Residential	0.46-4.40	5.00-392		<loq-3.20	<loq-4.37	(Terzic et al. 2008)
Spain	Residential	29.0	134	40.9			(Sanchez-Avila et al. 2009)
Finland	Industrial effluent	100-200	30,000-70,000				(OSPAR 2001)
Netherlands	Industrial effluent	<loq-400	<loq-2,270				(OSPAR 2001)
Netherlands	Industrial effluent	0.44-39.0	0.26-2,300				(Vethaak et al. 2005)
USA	Plastic manufacturer	<loq-2.50					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Paper manufacturer	<loq-0.25					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Beverage manufacturer	<loq-2.40					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Adhesive manufacturer	<loq-0.28					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Industrial laundry	<loq-6.25					(Jackson &Sutton 2008)
USA	Residential laundry	<loq-2.50					(Jackson &Sutton 2008)
Bosnia	Industrial effluent	<loq-105	9.50-750	<loq-9.50			(Terzic et al. 2008)
Spain	Industrial effluent	8.60-79.8	8.82-398	17.5-698			(Sanchez-Avila et al. 2009)
Man-made wastewater	Min	0.25		32.9			
	Max	193		698			n = 2
	Med	16.7		140			
Residential wastewater	Min	0.24		1.09			
	Max	170		400			n = 5
	Med	5.09		63.0			
Industrial wastewater	Min	0.25		0.26			
	Max	400		70,000			n = 5
	Med	10.0		240			

1.4.1.2. Wastewater Treatment Plant Influent

As opposed to industrial, man-made and residential wastewater, a large number of WWTP samples have been analyzed for APEs (see Table 25, i.e. 21 references). Moreover, according to these concentrations, the APE median levels reported for WWTP influent were significantly lower than industrial, man-made and residential wastewater (APE: 25.7 µg.l^{-1} in WWTP influent vs. 160, 32.9 and 40.0 µg.l^{-1} in these types of wastewater, respectively, Figure 2) (Jackson &Sutton 2008, Sanchez-Avila et al. 2009). These differences between WWTP influent and residential wastewater can be explained by processes occurring within the sewer network. The first such process is the sorption of compounds on suspended solids, which may thereafter settle in the sewer network, hence leading to a decrease in concentration. In general, NP is considered a hydrophobic compound with a high log K_{ow}, i.e. approx. 4.5 thus making it poorly soluble. As such, NP is preferentially associated with suspended solids (John et al. 2000, Langford &Lester 2002, Soares et al. 2008). In addition, the Kd values provided by Clara *et al*. (Clara et al. 2007) (log Kd ranges between 2.0 and 3.9 depending on APE) confirm the strong affinity of these compounds to the particulate phase. The second process is the degradation of APE. As suggested by Ahel *et al.* (Ahel et al. 1994a), John and White (John &White 1998) and Giger *et al.* (Giger et al. 2009), biodegradation can actually occur within the sewer network in spite of anaerobic conditions. Moreover, Lian *et al.* (Lian et al. 2009) advanced the hypothesis that in Chinese wastewater flowing long distances in the sewer network before reaching the WWTP, a large proportion of APE with long chains can thus biodegrade into short chains or carboxylate byproducts. This distribution evolves according to the season. NP and $NP_{1-3}EO$ therefore represent 42% of the total APE compounds during the summer vs. just 23% in winter (Loyo-Rosales et al. 2007). This difference has been attributed to a higher biodegradation rate of the APE with long chains in pipes in the summer compared with winter, as a result of higher temperatures.

Table 25 : WWTP influent concentrations of APE (in µg.l^{-1})

Location	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
Switzerland	110-430	230-570		80.0-270		(Ahel et al. 1994a)
Spain	40.0-343					(Sole et al. 2000)
Germany	2.13					(Körner et al. 2000)
Japan		<loq-938		<loq-25.8		(Fujita et al. 2000)
Spain	1.00-80.0			1.00-65.0		(Petrovic et al. 2002)
Canada	<loq-51.8	<loq-4.00	<loq-1.80	<loq-27.0	<loq-19.0	(Berryman et al. 2003)
Japan	0.50-20.0	0.80-17.0	0.50-11.0	0.08-0.78	0.10-4.70	(Okayasu et al. 2003)
China	9.30					(Shao et al. 2003)
Japan	1.00			0.10	0.20	(Isobe &Takada 2004)
Japan	0.30-10.0					(Nakada et al. 2006)
Australia	9.61					(Tan et al. 2007)
USA	<loq-5.00					(Jackson &Sutton 2008)
USA	<loq-1.25					(Jackson &Sutton 2008)
Spain		1.47				(Cespedes et al. 2008)
Spain	7.23	7.96				(Cespedes et al. 2008)
Spain	17.5	8.19				(Cespedes et al. 2008)
Spain	5.59	10.3				(Cespedes et al. 2008)
Spain	10.4	5.41				(Cespedes et al. 2008)
Denmark	1.10-8.40					(Seriki et al. 2008)
China	4.18-18.7	16.0-60.6	2.40-66.0			(Lian et al. 2009)
Spain	102	128	345			(Sanchez-Avila et al. 2009)
Spain	9.70	171	188			(Vega-Morales et al. 2010)
France	15.7	9.00	2.90		2.30	(Martin-Ruel et al. 2010)
France	0.80	0.97	0.98			(Gilbert et al. 2011)
France	4.08-10.6					(Bergé et al. 2012b)
Min	0.30		1.48			
Max	430		964			n = 20
Med	9.61		17.5			

The third process involves losses due to volatilization inside the sewer network, according to Ney (Ney 1990). With respect to both its vapor pressure and the Henry's Law constant (see Table 21), NP is considered a semi-volatile organic compound, which tends to transfer into the vapor phase. This process is enhanced by the temperature and movements in sewer pipes. Moreover, infiltration and exfiltration are interactive processes that can dynamically affect the quality of wastewater during its transit period in the network.

The variations in APE concentrations among WWTP influent has been further investigated using published data, which have provided sufficient details for determining the statistical distribution of concentrations. Figure 3 shows data collected for geographical areas including Europe, North America and China. This figure points out the 10th and 90th percentiles (i.e. "the whiskers") as well as the 25th and 75th percentiles ("boxes"); the medians are also highlighted. APE median concentrations in samples from North America and Europe were quite similar: 15.5 and 15.9 µg.l^{-1}, respectively. The median concentration in Chinese samples was higher (39.5 µg.l^{-1}). It is also interesting to note that European countries display only a few outliers to the high side. In Spain, these outlier concentrations typically exceed 500 µg.l^{-1}, i.e. 30 times the average level. The reason for these outliers is not yet clear, although the presence of heavily loaded industrial effluent could be hypothesized. The database analysis indicates that the APE concentrations measured in Chinese influent were above those measured in Europe and North America. This difference may be tied to several factors: i) greater use or consumption of NP-containing goods in China; ii) a higher proportion of industrial influent in wastewater; and iii) an absence of pertinent regulations.

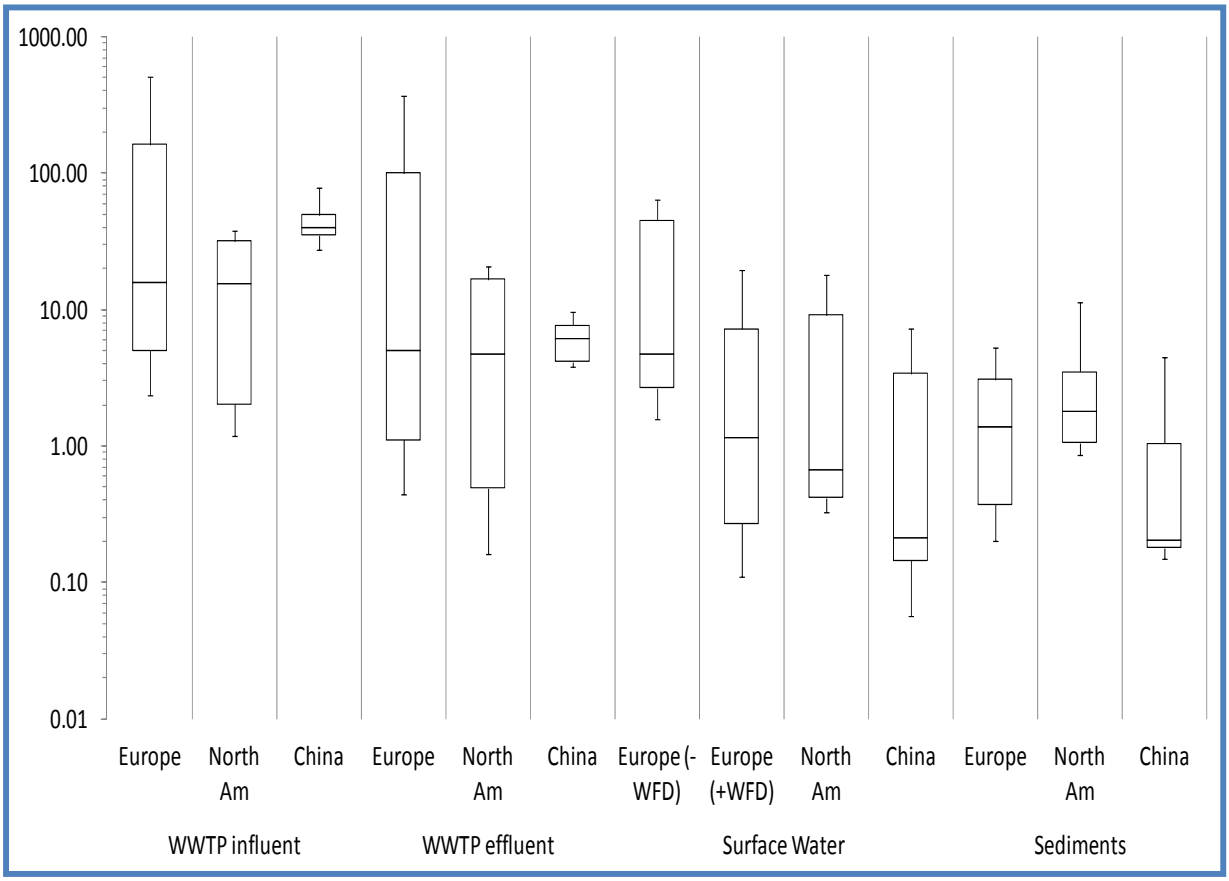


Figure 3: Distributions of total APE (NP+NPE) concentrations (in µg.l^{-1}) and contents (mg/kg) in WWTP influent and effluent, surface water and sediments from various locations (WFD: Water Framework Directive; North Am: North America)

1.4.1.3. Wastewater Treatment Plant Effluent

Understanding the biodegradation processes of nonylphenolic compounds proves to be a critical factor in predicting the fate of these compounds in the environment. From an overall standpoint, the removal of APE at conventional activated sludge WWTPs has been well documented (Ahel et al. 1994a, Giger et al. 2009). A large number of samples from WWTP effluent have been analyzed with respect to APEs (see Table 26). Generally speaking, effluent concentrations lie in the range of 0.03-200 µg.l^{-1} (mean: 1.42 µg.l^{-1}) for NP and 0.10-1,179 µg.l^{-1} (mean: 4.54 µg.l^{-1}) for the sum of NPE, with APE ranges extending from 5.02 to 1,181 µg.l^{-1}. As opposed to WWTP influent, no clear difference has been observed for APE concentrations in final effluent anywhere in the world (Figure 3). Median APE concentrations in the samples from North America, China and Europe were all quite similar, lying in the 4.67-6.12 range. The 10th-percentile concentration for China however was significantly higher than the North American and European values (3.84 µg.l^{-1}). This difference points to a smaller disparity in contamination levels in China than in Europe and North America. Furthermore, this difference may result from the disparities between measurements conducted in the 1980's and more recent studies.

Table 26 : WWTP effluent concentrations of APE (in µg.l^{-1})

Location	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
Switzerland	5.00-11.0	30.0-65.0	47.0-77.0			(Ahel &Giger 1985)
USA		<loq-0.08	<loq-0.15		<loq-0.16	(Clark et al. 1992)
Switzerland	10.0-200		10.0-620			(Ahel et al. 1994a)
USA	0.80-15.1					(Lee &Peart 1995)
Canada	1.00-2.00					(Lee &Peart 1995)
Taiwan	1.60	9.60	15.3	19.2	99.2	(Ding &Tzing 1998)
USA	16.0	5.50	0.80			(Rudel et al. 1998)
Germany		0.32-1.57				(Körner et al. 2000)
Spain	6.00-289					(Sole et al. 2000)
Japan	<loq-1.70	<loq-60.0		<loq-1,119		(Fujita et al. 2000)
Germany	0.25-2.30					(Spengler et al. 2001)
Germany	0.03-0.77					(Kuch &Ballschmiter 2001)
Japan	0.08-1.24	0.20-2.96				(Isobe et al. 2001)
Spain	<loq-154			4-105		(Petrovic et al. 2002)
Canada		<loq-3.10	<loq-1.40	<loq-20	<loq-15	(Berryman et al. 2003)
China	1.50					(Shao et al. 2003)
Germany	0.24	0.18	0.21	0.80		(Jahnke et al. 2004)
Japan	0.10			2.90	2.00	(Isobe &Takada 2004)
Norway	0.05-1.31					(Johnson et al. 2005)
Netherlands	0.55-1.50	1.90-2.20				(Vethaak et al. 2005)
Japan	0.50-1.10					(Nakada et al. 2006)
Belgium	0.25-0.73	0.20-1.30	0.05-2.10	0.01-4.50	0.02-0.9	(Loos et al. 2007)
USA	<loq-0.25					(Jackson &Sutton 2008)
Denmark	<loq-0.60					(Seriki et al. 2008)
Spain		3.85				(Cespedes et al. 2008)
Spain	0.38	4.98				(Cespedes et al. 2008)
Spain	2.07	3.63				(Cespedes et al. 2008)
Spain	1.42	3.81				(Cespedes et al. 2008)
Spain	0.33	4.45				(Cespedes et al. 2008)
China	<loq-0.44	<loq-4.58		<loq-16.8		(Lian et al. 2009)
Spain	21.9	47.7	12.6			(Sanchez-Avila et al. 2009)
Greece	0.85-37.9	0.05-1.30	0.05-1.00			(Arditsoglou &Voutsa 2010)
Spain	18.7	279	154			(Vega-Morales et al. 2010)
Spain	17.5	274	162			(Vega-Morales et al. 2010)
France	1.30	0.47	0.95		2.20	(Martin-Ruel et al. 2010)
France	0.15	0.10	0.15			(Gilbert et al. 2011)
France	0.31-1.36					(Bergé et al. 2012b)
Min	0.03		0.10			
Max	200		1,179			n = 32
Med	1.28		4;50			

In plotting a linear regression for this database, as separated into two periods (i.e. before and after implementation of the European Water Framework Directive (WFD) (EU 2000)), the concentrations over time display a good linear fit. The implementation of a new regulation clearly influences the levels observed in wastewater, with the system reacting quite rapidly: European samples before the WFD implementation were on a positive slope, whereas post-implementation samples showed no slope. As previously mentioned for WWTP influent, European effluent has exhibited a few high outliers. In Spain, these outlier concentrations typically exceed 400 $\mu g.l^{-1}$. In general however, APE concentrations in the WWTP effluent of developed countries have decreased by a factor of 100 over the last 30 years (Ahel et al. 1994a, Jonkers et al. 2009). According to our review, APE can display moderate (50%) to high (90%) removal rates. In addition, Ahel *et al.* (1994a) estimated that at least 60% to 65% of all nonylphenolic compounds entering the WWTP are discharged into receiving waters alongside the effluent, with 51% being released as metabolic products after undergoing mechanical and biological treatment (Ahel et al. 1994a, Giger et al. 2009, John &White 1998). These authors have all reported that during biological treatment, APE can be degraded aerobically and anaerobically in generating shorter-chain APE and AP, both of which are resistant to any further degradation under anaerobic conditions (Birkett &Lester 2003, Ying 2006, Ying et al. 2002). As a general rule, in WWTP effluent, NPEC are expected to be the most abundant group, thus indicating that NPEC were the main metabolites of NPEO during biological degradation processes (Ahel et al. 1994a, Giger et al. 2009, Loyo-Rosales et al. 2007). The increased proportion of NPEC in WWTP effluent (Fig. 5) highlights the preference for long-chain ethoxylate compounds in this degradation pathway (Thiele et al. 1997). Moreover, McAdam *et al.* (2010) observed negative removal rates for short-chain ethoxylates ($NP_{1-2}EO$) and carboxylates ($NP_{1-2}EC$) in WWTP.

1.4.2. Wastewater Treatment Plant Sludge

As mentioned above, sorption on sludge is considered to be one of the major pathways for APE removal in WWTP (Shao et al. 2003, Soares et al. 2008) (Figure 4). A large number of sludge samples have been analyzed for APEs (see Table 27). Most studies have reported significant levels in sludge, i.e. in the range of 1,000-2,000 mg/kg.dw. For example, levels of up to 2,530 mg/kg.dw in digested sludge from Switzerland (Giger et al. 1984) and 1,800 mg/kg.dw in final sludge from the U.S. (Pryor et al. 2002) have been recorded. Table 27 shows that the NP levels observed after anaerobic digestion were, in general, significantly higher than those after any other form of treatment (Kinney et al. 2006).

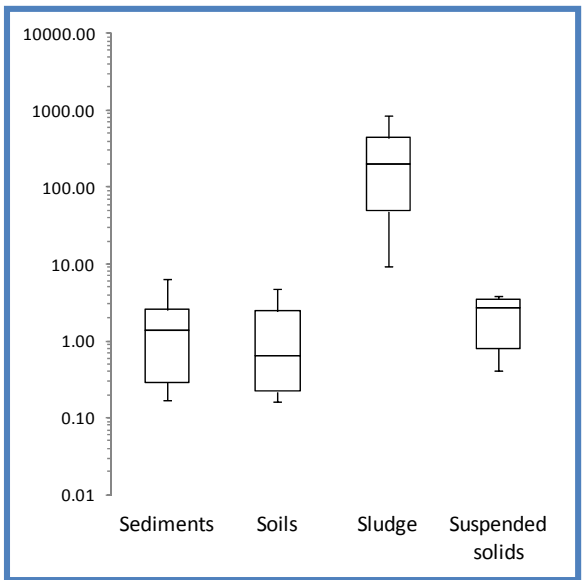


Figure 4: Total APE (NP+NPE) contents (in mg/kg) in solid matrices - global scale

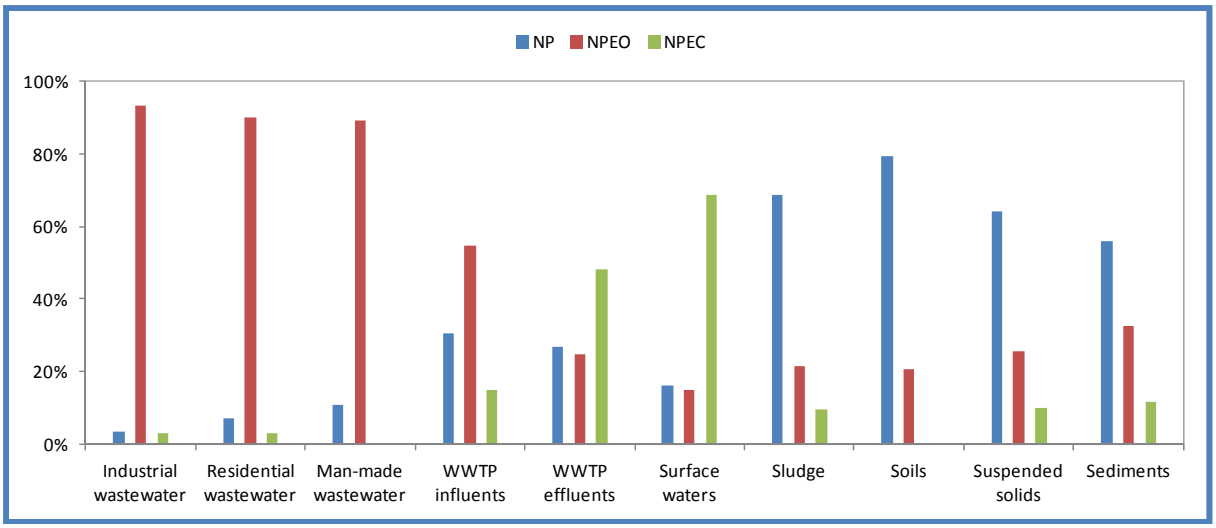


Figure 5: Evolution in the distribution of NP, NPEO and NPEC through the environmental cycle (WWTP: Wastewater Treatment Plant)

Table 27 : APE in WWTP sludge contents (in mg/kg.dw)

Location	Type	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
Spain	Primary sludge	0.90-194	<loq-525	<loq-325			(Gonzalez et al. 2010)
Spain	Primary sludge	0.80	2.60	2.90			(Vega-Morales et al. 2010)
Spain	Secondary sludge	<loq-194	<loq-285	<loq-344			(Gonzalez et al. 2010)
USA	Secondary sludge	2.18-491	3.96-79.4	0.79-89.0			(Kinney et al. 2006)
Finland	Anaerobically digested	640-2,200					(Brunner et al. 1988)
Taiwan	Anaerobically digested	244					(Cheng et al. 2001)
Taiwan	Anaerobically digested	267					(Cheng et al. 2001)
China	Anaerobically digested	149-167	27.6-30.0	9.50-11.0			(Lian et al. 2009)
Spain	Anaerobically digested	<loq-358	<loq-288	<loq-294			(Gonzalez et al. 2010)
Spain	Aerobically digested	2.40-260	3.80-63.6	<loq-32.6			(Gonzalez et al. 2010)
Switzerland	Digested sludge	450-2,530					(Giger et al. 1984)
UK	Digested sludge	238					(Gibson et al. 2005)
Switzerland	Final sludge	540-1,000					(Ahel et al. 1994a)
Germany	Final sludge	128					(Jobst 1995)
Austria	Final sludge	0.46-65.0	0.15-23.0				(Gangl et al. 2001)
USA	Final sludge	1,100-1,800					(Pryor et al. 2002)
Germany	Final sludge	0.04-650					(Fragermann 2003)
Denmark	Final sludge	0.20-46.2					(Seriki et al. 2008)
USA	Compost	5.38	0.72				(La Guardia et al. 2001)
USA	Compost	172	2.55				(La Guardia et al. 2001)
Spain	Compost	32.8-829	4.30-85.9	<loq-47.2			(Gonzalez et al. 2010)
USA	Lime stabilization	820	81.7	23.5			(La Guardia et al. 2001)
USA	Heat treatment	496	33.5	7.36			(La Guardia et al. 2001)
China	Excess sludge	3.10-22.3	3.40-38.7	5.50-32.8			(Lian et al. 2009)
Spain	Lagoon sludge	33.2-199	13.5-145	<loq-29.8			(Gonzalez et al. 2010)
Spain	Dehydrated sludge	35.1-135					(Gonzalez et al. 2010)
Spain	Mixed sludge	3.20-191	<loq-25.8	<loq-25.6			(Gonzalez et al. 2010)
France	Treated sludge	9.90	8.90	6.50		18.0	(Martin-Ruel et al. 2010)
Canada		137-470					(Lee &Peart 1995)
USA		100-500					(Lee &Peart 1995)
Denmark		0.02-0.13	0.30-67.0				(Torslov et al. 1997)
Switzerland		44.0					(Bätscher et al. 1999)
Germany		25.5					(Petrovic &Barcelo 2000)
Germany		3.60-21.3					(Schaecke &Kape 2003)
France		200-500					(Dubroca et al. 2003)
Australia		0.35-513					(Langdon et al. 2011)
	Min	0.02		0.15			
	Max	2,530		850			n = 24
	Med	128		40.2			

Giger *et al.* (1984) were among the first to propose that the hydrophobic NP_1EO and NP_2EO compounds associated with wastewater solids were degraded biologically to NP in anaerobic digestion. This finding was confirmed by Minamiyama *et al.* (2006). Moreover, the lowest APE concentrations result from compost, presumably as a result of prolonged residence time under aerobic biodegradation at elevated temperatures during the curing treatment (Gibson et al. 2007, Kinney et al. 2006). The average congener distribution in sludge samples is provided in Figure 5; this information should not be interpreted too literally since in a number of studies (Table 27), only a few congeners were measured. The most notable missing congeners are NPEC, which has rarely been measured in sludge. Interestingly, we can note an inverse distribution in sludge and WWTP effluent. It is clear from these data that APE contents are statistically close regardless of the location considered and moreover that NP contents have been decreasing in both anaerobically-digested sludge and final sludge.

1.4.3. Stormwater

Although it has been established that stormwater is responsible for the spread of pollutants, especially in urban areas, data concerning the emission, occurrence and fate of APE in stormwater remains poorly reported (Björklund et al. 2009). Several studies have recently identified stormwater as a potential source of organic pollutants in surface water (Björklund 2010, Björklund et al. 2009). Nonylphenol in stormwater originates from paints and lacquers, motor oils, and concrete building materials (Björklund 2010). NP have been measured at concentrations of between 0.10 and 1.20 $\mu g.l^{-1}$ in urban stormwater in Sweden (Björklund et al. 2009). According to Bressy *et al.* (2011), APE levels range from 0.15 to 0.75 $\mu g.l^{-1}$ for building runoff, 1.50 - 1.90 $\mu g.l^{-1}$ for road runoff and 0.16 - 0.92 $\mu g.l^{-1}$ for stormwater. Moreover, Bressy *et al.* (2011) underscored an enrichment from atmosphere to runoff due to the local contributions to building runoff (70%) and road runoff (87%). Also, APs are in fact degradation products of the APE found in detergents, paints, plastics and construction materials (Soares et al. 2008, Ying et al. 2002).

1.5. NATURAL ENVIRONMENT

1.5.1. Surface water

Surface water is commonly considered as the natural compartment most affected by human pressures, since this water is subjected to the discharges of treated and/or untreated wastewater and/or stormwater (Musolff et al. 2010). Throughout the world therefore, the occurrence and fate of APE in surface water have been well documented, as demonstrated by the 41 references pertaining to surface water contamination (Table 28). First, close attention must be paid when comparing concentrations reported in the literature, since high spatial and seasonal variations have been noticed (Cailleaud et al. 2007, Micic &Hofmann 2009). The variations in APE concentrations in surface water can be examined using published data, which provide a source of sufficient details for determining the statistical distribution of concentrations. Figure 3 summarizes data for three geographical areas, namely Europe, North America and China. The median NP concentrations for North America and China are very similar, i.e. both at 0.21 $\mu g.l^{-1}$; the median concentration in the European samples is relatively higher (0.44 $\mu g.l^{-1}$). Moreover, median APE concentrations in the North American samples (0.67 $\mu g.l^{-1}$) are notably higher than the Chinese samples (0.21 $\mu g.l^{-1}$) yet remain much lower than the European samples (2.45 $\mu g.l^{-1}$). This difference can be explained by a former contamination in the case of the European media. It is also interesting to note that all geographical areas displayed a few high outliers. In Spain, these outlier concentrations typically exceeded 35 $\mu g.l^{-1}$, i.e. 80 times the average level.

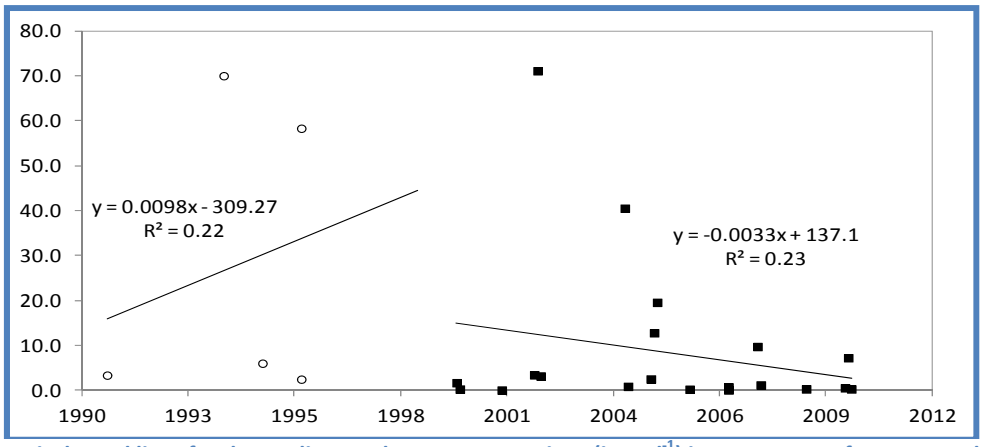


Figure 6: Historical trend lines for the median total APE concentrations (in µg.l^{-1}) in European surface water. The dots represent samples collected before implementation of the Water Framework Directive, whereas the squares depict samples collected after its implementation.

Table 28 : Surface water concentrations of APE (in µg.l^{-1})

Location	Type	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
Spain	River		<loq-4.80	<loq-1.90			(Guardiola et al. 1991)
USA	River		<loq-0.60	<loq-1.20	<loq-20.0	<loq-11.8	(Naylor et al. 1992)
Switzerland	River	0.30-45.0	3.00-69.0	0.30-30.0	1.00-45.0	2.00-71.0	(Ahel et al. 1994b)
UK	River	<loq-12.0					(Blackburn &Waldock 1995)
Switzerland	Estuary	0.70-26.0	2.80-41.0		29.0-48.8		(Ahel et al. 1996)
UK	River	<loq-2.00					(Janbakhsh 1996)
Canada	River – lake	0.21	1.30	1.40			(Bennie et al. 1997)
USA	River	0.12-0.29	0.04-0.37				(Naylor 1998)
China	River	0.60	0.40	0.90		<loq-0.14	(Ding &Tzing 1998)
Austria	River	<loq-0.57	<loq-0.71	<loq-0.11			(Guelden et al. 1999)
USA	River	<loq-1.19					(Snyder et al. 1999)
Belgium	River	0.16-0.71	<loq-2.45				(Ghijsen &Hoogenboezem 2000)
Switzerland	River	0.03-0.48			0.50-3.00		(Ahel et al. 2000)
Japan	River	0.11-3.08					(Tsuda et al. 2000)
USA	Bay	0.20	0.15	0.32			(Ferguson et al. 2001b)
Japan	River	0.08-1.08					(Isobe et al. 2001)
Germany	River	0.01-0.13					(Kuch &Ballschmiter 2001)
Italy	Lagoon		1.10-38.5		0.60-102		(Petrovic et al. 2001)
Germany	River	<loq-2.72	<loq-3.27	<loq-0.84			(Fromme et al. 2002)
Netherlands	River	<loq-6.30					(Vethaak et al. 2002)
USA	River	0.10-0.50	0.02-0.42	<loq-1.50			(Rice et al. 2003)
South Korea	Lake –river	<loq-15.8					(Li et al. 2004)
Spain	River	<loq-15.0	<loq-31.0		<loq-35.0		(Petrovic &Barcelo 2004)
Italy	River	0.10-1.60					(Vitali et al. 2004)
China	River	0.11-0.30					(Jin et al. 2004)
Netherlands	River	0.11-4.10	0.18-8.70				(Vethaak et al. 2005)
Portugal	River	<loq-25.5					(Quiros et al. 2005)
Spain	River	0.15-37.3	0.28-10.0				(Cespedes et al. 2005)
Switzerland	River	0.03-0.33					(Voutsa et al. 2006)
Spain	Estuary – sea	0.05-0.31	0.05-0.41				(Prieto et al. 2007)
Canada	Lake	<loq-0.29	<loq-0.28	<loq-33.0	<loq-2.49	<loq-9.67	(Mayer et al. 2007)
China	River – bay	0.02-28.6					(Fu et al. 2007)
Belgium	River	0.63		0.22	6.37	2.48	(Loos et al. 2007)
France	River	<loq-0.38	<loq-0.14	<loq-0.24	0.25-1.40	<loq-0.14	(Cailleaud et al. 2007)
China	River	<loq-0.69	<loq-0.55	<loq-1.38	<loq-3.84	<loq-9.59	(Yu et al. 2009)
Switzerland	River	0.19-0.30	0.01-0.15		0.09-0.50		(Jonkers et al. 2009)
Greece	River	0.15-0.39	0.07-0.34	0.02-0.07			(Arditsoglou &Voutsa 2010)
Spain	River	<loq-0.53		<loq-0.27	<loq-6.11	<loq-30.6	(Brix et al. 2010)
France	River	0.06-0.43	0.01-0.08	0.02-0.41			(Cladière et al. 2010)
Singapore	River	0.11-3.91	0.05-5.89				(Xu et al. 2011)
	Min	0.01		0.03			
	Max	45.0		215			n = 41
	Med	0.33		0.99			

It is obvious from the database that APE concentrations in European surface water first increased before undergoing a decrease due to the tighter regulations (EU 2003, USEPA 2010, August). It would be appropriate to treat these datasets as two separate time series. The first series contains the samples from European countries before adoption of the Water Framework Directive (Ahel et al. 1994b, Ahel et al. 1996, Guardiola et al. 1991, Guelden et al. 1999, Janbakhsh 1996), all of which exhibit APE concentrations from 0.16 to 45.0 µg.l^{-1} for NP and from 2.45 to above 100 µg.l^{-1} for NPE. The second series is composed of samples from European countries after the WFD implementation (Cailleaud et al. 2007, Cespedes et al. 2005, Cladière et al. 2010, Fromme et al. 2002, Vethaak et al. 2005, Vitali et al. 2004), all of which reveal lower concentrations, i.e. of about 0.43 µg.l^{-1} for NP and 0.66 µg.l^{-1} for NPE. The APE concentrations plotted as a function of time for these two series are shown in Figure 6. As a matter of fact, Quednow and Püttmann (2009) studied the influence of this European Directive (EU 2003) on NP concentrations and loads found in Rhine River tributaries within Germany. Their results indicated a sharp decrease in concentrations and loads in all tributaries as a result of the lower inputs imposed by use restrictions due to the implementation of European directives. This decrease is in good agreement with the projected decrease for WWTP influence issued 10 years ago.

Owing to their physicochemical properties, APE has also contaminated suspended solids. From data presented in the literature and in focusing on developing countries, it is clear that the APE contents of suspended solids have been increasing rapidly in Chinese surface water. The initial results found in China in 1998 (Ding &Tzing 1998) were indeed in the same range of current concentrations as those in European rivers (0.60 µg.l^{-1} for NP and approx. 1.00 µg.l^{-1} for NPE). However, more recent studies performed in China (Fu et al. 2007, Jin et al. 2004, Yu et al. 2009), South-Korea (Li et al. 2004) and Singapore (Xu et al. 2011) have revealed higher levels due to increased industrialization and APE consumption in these countries over the last decade (NP ranges from 0.02 to 28.6 µg.l^{-1} in Chinese rivers, up to 15.8 µg.l^{-1} in Korean rivers, and from 0.11 to 3.91 µg.l^{-1} in Singapore's rivers). As demonstrated by Jonkers *et al.* (2001), aerobic biodegradation plays a key role in the fate of NPE and NP in surface water. Due to high oxygen concentrations in these waters, the aerobic pathway is in fact being favored over the anaerobic pathway. As a consequence, carboxylate derivates (NP_1EC and NP_2EC) are predominant in surface water, with concentrations ranging from below 1.00 µg.l^{-1} to more than 100 µg.l^{-1}, even for recent studies (Fig. 5).

Table 29 : APE in suspended solid contents (in mg/kg.dw)

Location	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
Japan	1.58-5.50					(Isobe et al. 2001)
USA	3.58-8.39	2.03-18.3	1.09-18.2			(Ferguson et al. 2001a)
China	1.00-16.6					(Li et al. 2004)
Netherlands	0.08-120	0.09-95.0				(Jonkers et al. 2005a)
Netherlands	0.02-20.0	0.09-88.0				(Jonkers et al. 2005b)
Netherlands	<loq-4.10	<loq-22.0				(Vethaak et al. 2005)
Italy	0.24-7.32					(Patrolecco et al. 2006)
France	0.29-7.11	0.04-0.69	0.02-0.76	0.02-0.51		(Cailleaud et al. 2007)
Europe	0.02-0.18	0.02-0.12	<loq-0.10			(Micic &Hofmann 2009)
Greece	0.41-4.98	0.96-17.9	0.39-5.75			(Arditsoglou &Voutsa 2010)
Min	0.02		0.02			
Max	120		95.0			n = 10
Med	0.85		0.34			

Most studies focusing on surface water analyze just the dissolved phase, hence only a few results are available for suspended solids (Table 29, 9 references available). According to these studies, the levels of NP and NPE in suspended solids range from 0.02 to 120 mg/kg.dw and from 0.02 to 95.0 mg/kg.dw (Table 29), respectively. Such contamination levels may be explained by the high hydrophobicity of NP and NPE (with respect to their Log K_{ow}, see Table 21), which leads to sorption

and accumulation of these compounds on suspended solids and sediments (Navarro et al. 2009). Despite their contamination, suspended solids only account for 10% to 20% of the total load in surface water (Cladière et al. 2010, Isobe et al. 2001). Suspended solids may however play a key role in aquatic systems since, under low flow conditions, particles can settle and contribute to sediment formation, thus yielding contaminant stocks (Figure 1).

Case study of the Glatt River

Among the rivers studied throughout the world, Switzerland's Glatt River receives the most attention. EAWAG (the Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology) has actually been investigating concentrations of NP, NPEO and NPEC on this river since 1983 (Ahel et al. 1994b, Ahel et al. 2000, Ahel et al. 1996, Giger et al. 2009, Jonkers et al. 2009, Voutsa et al. 2006). Thanks to these five studies, Glatt River concentrations are available from 1983 to 2006 (Figure 7 and Table 29). As an initial observation, regardless of the sampling campaign, between 1983 and 2006, NPEC concentrations were always higher than those for NPEO and NP. This predominance highlights the importance of the aerobic biodegradation pathway for NPEO in surface water. As regards NP, Ahel *et al.* (1994b) and Ahel *et al.* (1996) reported concentrations ranging from 0.30 to 45.0 µg.l^{-1} (with a median around 2.00 µg.l^{-1}), while more recent studies (Jonkers et al. 2009, Voutsa et al. 2006) indicated significantly lower concentrations, i.e. in the range of about 0.03-0.30 µg.l^{-1} with a median of 0.10 µg.l^{-1}.

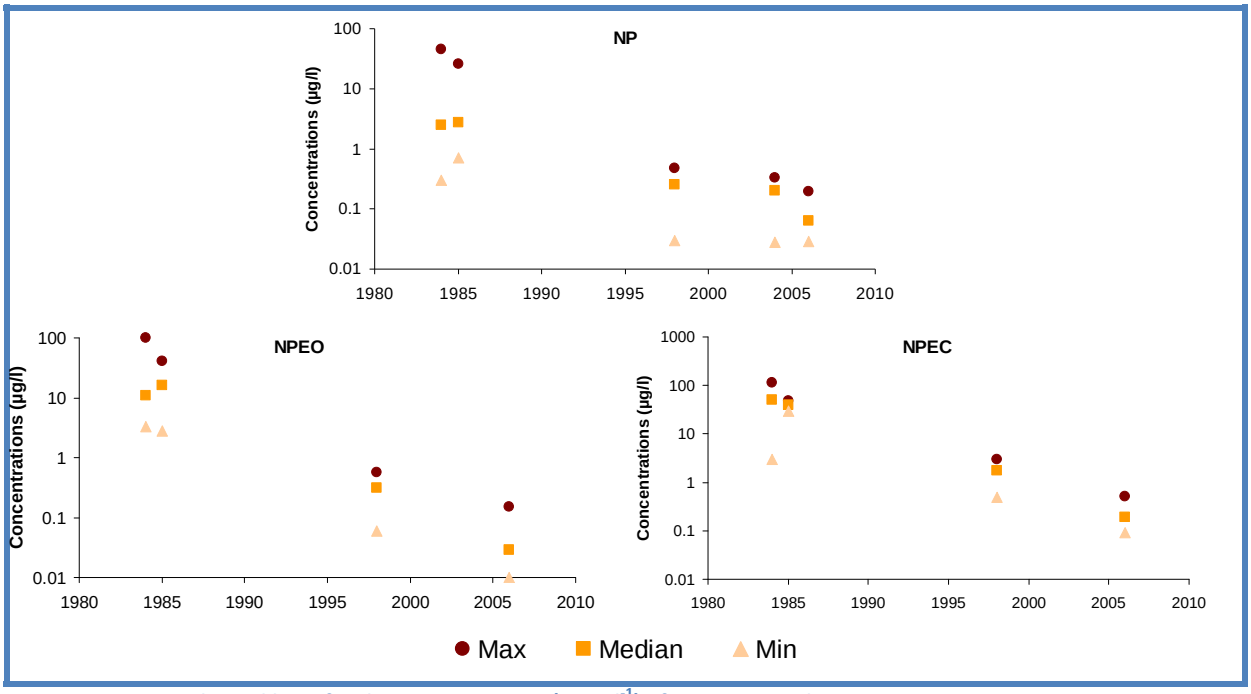


Figure 7: Historical trend lines for the concentrations (in µg.l^{-1}) of NP, NPEO and NPEC in the Glatt River

Similarly, concentration decreases have been noticed for NPEO and NPEC (Figure 7). These decreases may be correlated with the gradual restriction of use of alkylphenol ethoxylate in Switzerland over the period from 1972 to 2005. While Protocol no. 5 adopted on 22nd July, 1972 authorized the importation and stocks of nonylphenol, which probably led to high consumption of these compounds during the 1980's, the ordinance enacted on 18th May, 2005 prohibited all use of nonylphenol and its ethoxylates. The impact of this latter ordinance on Glatt River concentrations is visible in particular on NP concentrations. As shown in Figure 7, median NP concentrations remained relatively constant between 1998 and 2004 (Ahel et al. 2000, Voutsa et al. 2006), while they had dropped to a level

three times lower by 2006 (Jonkers et al. 2009) (i.e. 0.25 and 0.20 µg.l^{-1} in 1998 and 2004, respectively, vs. 0.06 µg.l^{-1} in 2006). In addition to this use restriction, the improvement in WWTP effluent quality has played a critical role in the decreases observed on the Glatt River. Ahel *et al.* (1994b) reported NP concentrations in WWTP effluent of between 10.0 and 200 µg.l^{-1} in 1984, whereas more recently Jonkers *et al.* (2009) measured concentrations from less than 0.03 to 0.28 µg.l^{-1} in 2006, i.e. about 850 times lower. The contribution of WWTP effluent to Glatt River contamination has thus declined, and this factor can explain the concentration decreases found in the river over the past 20 years.

1.5.2. Sediments

Several sediment samples have been collected from rivers and lakes across Europe, North America and developing countries. The amount of NPs measured in these samples (see Table 30; 36 references) has varied from 0.02 to 72.0 mg/kg.dw (median: 0.62 mg/kg.dw). Similarly, NPE levels range from 0.01 to 11.7 mg/kg.dw (median: 0.66 mg/kg.dw). From the exhaustive data in the literature, it is apparent that APE is often present in sediment regardless of the location. The variation in APE contents among sediments was examined using published data, which provided sufficient details for determining the statistical distribution of these concentrations. Figure 3 shows the data from three geographical areas: Europe, North America and China. While APE median contents in North America and Europe were similar, at 1.79 and 1.37 mg/kg respectively, sediments in China seem to be slightly less contaminated than European sediments (0.21 mg/kg). This difference may be explained by the fact that sediment contamination in Europe and North America has resulted from a much longer exposure period due to the past use history of these compounds. It is interesting to note that the contents measured in sediments depend on both the depth and location from where individual samples were extracted. Figure 8 synthesizes all of the data obtained in sediments between 1987 and 2009. Two different profiles for APE accumulation in European sediments are distinguishable, with a clear decrease after 2000, i.e. once the WFD was implemented (EU 2000). Moreover, Jin *et al.* (2007) measured APEs as a function of depth in dated sediment cores, which served to indicate the biodegradation processes. Kannan *et al.* (2003a) reported NP values vs. distance in sediment between the upstream and downstream stretches of the river; this work revealed the existence of dynamic processes occurring in surface water, such as sorption to settleable particles and atmospheric volatilization.

A comparison between Table 29 and Table 30 indicates that the APE contents found in sediment are close to those found in suspended solids. As previously mentioned and highlighted in Figure 1, sediments and suspended solids are linked through sedimentation during low-flow periods and through re-suspension during high-flow periods. Presumably, the high K_{ow} of NP explains its sorption to particles in water, which in turn sink to form sediment. Additionally, this NP accumulation in sediments is fed and promoted by anthropogenic suspended solids, such as particles released by municipal wastewater treatment plants (Kannan et al. 2003b). Though Ferguson *et al.* (2001b) showed that nonylphenols with long ethoxylate chains were present in coastal sediments, they also revealed that NP, NP_1EO and NP_2EO accounted for more than 90% of all measured compounds ($NP_{1-15}EO$). This predominance of short nonylphenol ethoxylates may stem from the anaerobic conditions present in sediment, with the exception of the first few millimeters (Gejlsbjerg et al. 2003). Anaerobic biodegradation leads to the breakdown of long nonylphenol ethoxylates and, consequently, to the production of short nonylphenol ethoxylates such as NP_2EO, NP_1EO along with NP (John &White 1998). These latter are persistent in sediments since they are poorly degraded under anaerobic conditions. Finally, as previously stated, nonylphenol is biodegraded, thus resulting in the formation of an alcohol and hydroquinone, only under aerobic conditions (Giger et al. 2009). Furthermore, Ying *et al.* (2003) demonstrated that in marine sediments and after 70 days of anaerobic treatment, no NP degradation was observed.

Table 30 : APE in sediment contents (in mg/kg.dw)

Location	Type	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
Germany	River		0.80	0.70			(Marcomini et al. 1987)
Spain	River		2.40	1.20			(Grifoll et al. 1990)
Italy	Lagoon		<loq-0.08	<loq-0.02			(Marcomini et al. 1990)
Switzerland	River		0.10-8.85	<loq-2.72			(Ahel et al. 1991)
USA	River	<loq-2.96					(Naylor et al. 1992)
Canada	Lake	0.17-72.0	<loq-3.80				(Bennie et al. 1997)
USA	Lake	<loq-37.0					(Bennett &Metcalfe 1998)
UK	River - estuary	0.10-15.0					(Blackburn et al. 1999)
UK	Estuary	0.03-9.05	0.12-3.97				(Lye et al. 1999)
South Korea	Bay	0.11-3.89					(Khim et al. 1999)
Japan	Bay	<loq-5.54					(Yamashita et al. 2000)
Japan	Bay	0.03-13.0					(Isobe et al. 2001)
USA	Bay	<loq-13.7	2.12	1.02			(Ferguson et al. 2001b)
France	River	0.02-3.00					(Fernet et al. 2003)
USA	River	<loq-1.08	<loq-0.32	<loq-0.20			(Ferguson et al. 2001a)
Italy	River	0.04-0.60					(Guidotti 2004)
Japan	River	0.05-0.80	<loq-2.60				(Mibu et al. 2004)
Netherlands	River	<loq-3.80	<loq-2.80				(Vethaak et al. 2005)
Spain	Estuary	0.14-1.10	<loq-1.51				(Cortazar et al. 2005)
Japan	Bay	<loq-4.56					(Hashimoto et al. 2005)
France	Coastal area	0.05-15.0					(Quenea &Abarnou 2005b)
China	River	0.06-0.57					(Chen et al. 2005)
Spain	River	0.54					(Lacorte et al. 2006)
South Korea	Bay	0.09					(Koh et al. 2006)
Japan	Bay	0.06-0.56					(Chen et al. 2006)
China	Coast	0.29-1.21					(Chen et al. 2006)
Taiwan	River	0.13-0.19					(Cheng et al. 2006)
China	Bay	0.08-0.70					(Peng et al. 2007)
Japan	Bay	<loq-20.7					(Kurihara et al. 2007)
USA	River	<loq-1.75	<loq-1.75	<loq-0.69			(Mayer et al. 2007)
France	River	1.67	0.23	0.17	0.20		(Cailleaud et al. 2007)
South Korea	Bay	0.11-0.47					(Moon et al. 2009)
China	River	0.34-1.03	0.42-2.38	0.53-6.17	0.13-0.95	1.61-2.23	(Yu et al. 2009)
China	Sea	<loq-1.00					(Wang et al. 2010)
Spain	River	<loq-0.08		<loq-0.03	<loq-0.24	<loq-0.53	(Brix et al. 2010)
China	River delta	0.11-16.2					(Gong et al. 2011)
	Min	0.02		0.01			
	Max	72.0		11.7			n = 35
	Med	0.62		0.66			

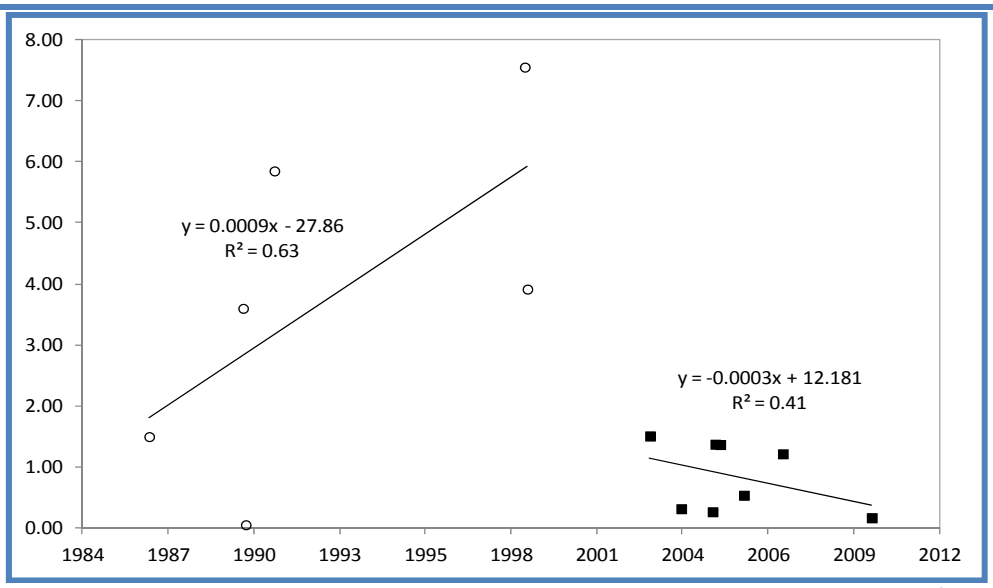


Figure 8: Historical trend lines for the median total APE (NP+NPE) contents in European sediments (in mg/kg.dw). The dots represent samples collected before implementation of the Water Framework Directive, whereas the squares depict samples collected after its implementation.

1.5.3. Soils

A few measurements of APEs in soils have been undertaken (see Table 31, 9 references available); these have mainly concerned agricultural and urban soils. NP levels ranged from 0.01 to 9.00 mg/kg.dw (median: 1.62 mg/kg.dw) for both types of soils. The degradation and persistence of NP in soils depend on factors such as oxygen availability and microbial activity. Some studies have observed a rapid degradation of NP in soils (Hesselsoe et al. 2001, Kirchmann et al. 1991). Biodegradation however is not the only pathway for eliminating NP in soils. Other processes, such as volatilization and sorption, may affect NP concentrations and occurrence rates (Soares et al. 2008, Trocme et al. 1988). Interestingly and according to the available literature on soils (Table 31), similar contents for agricultural and urban soils have indeed been observed. This homogeneity is quite surprising. Nonetheless, a direct comparison of soil contamination is rather difficult and subtle, since various processes may be occurring. The differences or homogeneity observed can in fact reflect different inputs and sources or else different dynamic pollutants in the soils.

Table 31 : APE in soil contents (in mg/kg.dw)

Location	Type	NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	NP_2EC	Reference
Germany	Agricultural soil	4.70	1.20				(Marcomini et al. 1989)
Denmark		0.30-1.00					(Torslov et al. 1997)
Denmark		0.01	0.01				(Jensen &Krogh 1997)
Denmark	Amended soil	<loq-4.90					(Vikelsoe et al. 1999)
Germany	Urban soil	0.22					(Weltin et al. 2002)
Sweden	Urban soil	0.05-9.00					(Sternbeck et al. 2003)
Denmark	Urban soil	1.40-1.60					(Falkenberg et al. 2003)
Spain	Amended soil	0.14-0.50	<loq-0.33				(Andreu et al. 2007)
UK	Amended soil	0.18-0.23					(Sjöström et al. 2008)
	Min	0.01		0.01			
	Max	9.00		1.20			n = 9
	Med	1.62		0.46			

Urban soils are usually directly contaminated by industries or detergent use (by households or municipal services) (Weltin et al. 2002), whereas agricultural soils are mainly contaminated by sewage sludge amendment (Andreu et al. 2007). When applied to soils, sewage sludge tends to form heterogeneous aggregates with less pronounced aerobic conditions, and moreover degradation is recognized as being slow (Hesselsoe et al. 2001). Soils may also become less aerobic following intense application of sewage sludge, due to increased biological oxygen demand and reduced oxygen diffusion (Sjöström et al. 2008). Sludge layer depth, oxygen availability and contaminant bioavailability are therefore of major importance to NP degradation in soils (Soares et al. 2008). Lastly, when NPE were applied to soils, a significant amount of these compounds was transformed into NP, thus resulting in an increase of NP abundance (Figure 5) in soils and, as a consequence, of the NP proportion capable of reaching aquifers (Montgomery-Brown &Reinhard 2003). While land application is a major route in the environmental fate of sewage sludge (Table 31), a decrease in APE contents appears between 1989 and 2008 in European countries (Figure 9). The most likely cause of this decrease would be the strengthening of European regulations. The policy applicable to sewage sludge in agriculture (EU 1986, 1991) calls for promoting its use, provided compliance with all pertinent requirements in terms of monitoring, treatment and quality.

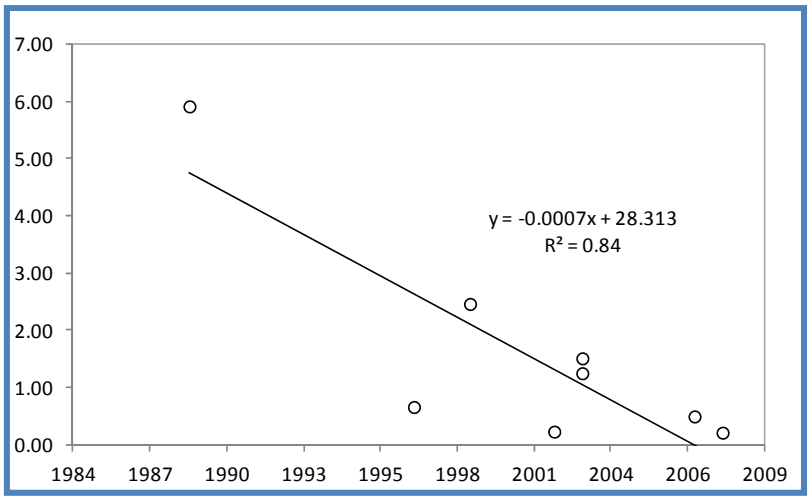


Figure 9: Historical trend line for total median APE (NP+NPE) contents in European soils (in mg/kg)

1.6.DISCUSSION AND RECOMMENDATIONS FOR FURTHER STUDY

It is now obvious from the levels observed in the various environmental compartments that APEs are ubiquitous environmental pollutants. Their concentrations in most environmental compartments however remain location-dependent. This review has emphasized some disparities, especially between Europe, North America and China. Furthermore, more specific data for most congeners are needed in upstream compartments to enable source elucidation. It is naturally important to measure all industrially-significant congeners across all samples.

In Europe and North America, namely Canada, regulations banning products containing NP have taken effect since 2000. It is therefore relevant to evaluate the effectiveness of these regulations by means of reliable and accurate measurements of the APE contamination level for sediments and surface water as a function of time. Recent observations in Europe have shown that both APE concentrations and contents have not been increasing; moreover, a decreasing trend has actually been observed over just the last few years. Nevertheless, it is important to track these changes closely. In fact, indications already point to declining APE levels in Switzerland's Glatt River over the past few decades as a result of the regulations now being implemented in this country. As previously noted however, sediment behave like a major sink for APEs in the environment. In contrast, concentrations in the environment and contents measured in Chinese sediments are lower than those reported in Europe, yet the trend lines are moving in opposite directions. Recent measurements in Chinese sediments have indicated increasing NP content. Finally, even if trends show decreases across industrialized countries, especially in Europe and North America, the levels being recovered are still significant and add to the background level. This latter point highlights the potential existence of diffuse contamination sources that have not yet been well identified, perhaps as the result of enhanced NP availability from sediments and deposition from the atmosphere.

The mechanisms moving these compounds between the environmental compartments where they are eventually released cannot be easily distinguished; possibilities include: particle sedimentation, sorption to biomass, volatilization, and biodegradation. The latter mechanism may be important in explaining the distribution changes throughout the water cycle from wastewater to the natural environment. Research on these mechanisms, particularly the processes acting in a WWTP, is required. Even though the portion of APE sorbed to sludge and biodegraded by microorganisms is known with accuracy, it would still be useful to quantify how much is being volatilized into the atmospheric compartment and how much is adsorbed to biomass.

The latest research on surface water and WWTP has shown high efficiency of the processes acting on sewage treatment plants as well as an insignificant contribution from discharges (Bergé et al. 2012b, Cladière et al. 2010, Gilbert et al. 2011, Martin-Ruel et al. 2010, Vega-Morales et al. 2010). The removal of NP and NPE from wastewater can however be improved by adding tertiary treatment such as UV, ozonation and activated carbon filters to existing processes, despite these processes being expensive and failing to resolve the main problem (i.e. NP and NPE accumulation in sludge and, more generally, in solids matrices) (Johnson et al. 2005, Johnson &Sumpter 2001, Spengler et al. 2001). Sludge removal is a worldwide issue with a wide range of disposal routes depending on the type of sludge. Contaminated sludge spread on agricultural soils can raise several serious agro-ecosystem disturbances, such as leaching into aquifers.

A critical component dictating the fate of contaminants in urban areas is their release into the environment during storms. During wet-weather periods, the operations of wastewater treatment plants are modified and may influence the quality of effluent discharged into the environment (Gilbert et al. 2011). During rainfall events, the re-suspension of in-sewer deposits provides for additional pollution at the WWTP; this additional pollution can then increase the load of alkylphenols and disrupt typical plant operations.

1.7.REFERENCES

Ahel M, Giger W (1985) Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography. Anal Chem 57:1577-1583

Ahel M, Giger W (1993a) Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. Chemosphere 26 (8):1461-1470

Ahel M, Giger W (1993b) Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. Chemosphere 26 (8):1471-1478

Ahel M, Giger W, Koch M (1994a) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment. Water Research 28 (5):1131-1142

Ahel M, Giger W, Schaffner C (1991) Environmental occurrence and behaviour of alkylphenol polyethoxylates and their degradation products in rivers and groundwaters. Paper presented at the Swedish EPA Seminar on Nonylphenol Ethoxylate/Nonylphenol held, Saltsjobaden, Sweden, 6-8 February

Ahel M, Giger W, Schaffner C (1994b) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. Occurrence and transformation in rivers. Water Research 28 (5):1143-1152

Ahel M, Molnar E, Ibric S, Giger W (2000) Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers. Water Sci Technol 42 (7-8):15-22

Ahel M, Schaffner C, Giger W (1996) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. Water Research 30 (1):37-46

Andreu V, Ferrer E, Rubio JL, Font G, Pico Y (2007) Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry in soils treated with sewage sludges. Science of The Total Environment 378 (1-2):124-129. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.024

Arditsoglou A, Voutsa D (2010) Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece.

Environmental Science and Pollution Research 17 (3):529-538. doi:10.1007/s11356-009-0172-y

Ayorinde FO, Eribo BE, Johnson JH, Elhilo E (1999) Molecular distribution of some commercial nonylphenol ethoxylates using matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. Rapid Commun Mass Spectrom 13 (12):1124-1128

Bätscher R, Studer C, Fent K (1999) Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. vol 308. EAWAG,

Bennett ER, Metcalfe CD (1998) Distribution of alkylphenol compounds in Great Lakes sediments. United States and Canada. Envirionmental toxicology and Chemistry 17:1230-1235

Bennie DT, Sullivan CA, Lee HB, Peart TE, Maguire RJ (1997) Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. Science of The Total Environment 193 (3):263-275

Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Coursimault A, Moilleron R (2012) Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration. Paper presented at the Water Pollution, New Forest,

Berkner S, Streck G, Herrmann R (2004) Development and validation of a method for determination of trace levels of alkylphenols and bisphenol A in atmospheric samples. Chemosphere 54 (4):575-584

Berryman D, Houde F, Deblois C, O'Shea M (2003) Monitoring of nonylphenol ethoxylates in raw and treated water of eleven drinking water treatment plants in Quebec (in french). (trans: Department E). Environmental Department, Quebec

Birkett JW, Lester JN (2003) Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. IWA Publishing, London

Björklund K (2010) Substance flow analyses of phthalates and nonylphenols in stormwater. Water Sci Technol 62 (5):1154-1160. doi:10.2166/wst.2010.923

Björklund K, Cousins AP, Strömvall A-M, Malmqvist P-A (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. Science of The Total Environment 407 (16):4665-4672

Blackburn MA, Kirby SJ, Waldock MJ (1999) Concentrations of alkyphenol polyethoxylates entering UK estuaries. Marine Pollution Bulletin 38 (2):109-118

Blackburn MA, Waldock MJ (1995) Concentrations of Alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. Water Research 29 (7):1623-1629

Bressy A, Gromaire MC, Lorgeoux C, Saad M, Leroy F, Chebbo G (2011) Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. Water Research (0)

Brix R, Postigo C, Gonzalez S, Villagrasa M, Navarro A, Kuster M, de Alda MJL, Barcelo D (2010) Analysis and occurrence of alkylphenolic compounds and estrogens in a European river basin and an evaluation of their importance as priority pollutants. Anal Bioanal Chem 396 (3):1301-1309. doi:10.1007/s00216-009-3358-8

Brunner PH, Capri S, Marcomini A, Giger W (1988) Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. Water Research 22 (12):1465-1472

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 (Calanod, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates. Chemosphere 70 (2):281-287

Cespedes R, Lacorte S, Ginebreda A, Barcelo 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 (2):384-392

Cespedes R, Lacorte S, Raldua D, Ginebreda A, Barcelo D, Pina B (2005) Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain). Chemosphere 61 (11):1710-1719. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.03.082

Chen B, Duan J-C, Mai B-x, Luo X-J, Yang Q-S, Sheng G-Y, Fu J-M (2006) Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China. Chemosphere 63 (4):652-661

Chen B, Mai B-X, Duan J-C, Luo X-J, Yang Q-S, Sheng G-Y, Fu J-M (2005) Concentrations of alkylphenols in sediments from the Pearl River estuary and South China Sea, South China. Marine Pollution Bulletin 50 (9):993-997

Cheng C-Y, Liu L-L, Ding W-H (2006) Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan. Chemosphere 65 (11):2152-2159

Cheng HF, Chen SY, Lin JG (2001) Hazardous organic matters in municipal sewage sludge in Taiwan. Water Sci Technol 44 (10):65-70

Cincinelli A, Mandorlo S, Dickhut RM, Lepri L (2003) Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy). Atmospheric Environment 37 (22):3125-3133

Cladière M, Gasperi J, Gilbert S, Lorgeoux C, Tassin B (2010) Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris. In: Marinov AM, Brebbia CA (eds) Water Pollution X, vol 135. WIT Transactions on Ecology and the Environment. Wit Press, Southampton, pp 131-142. doi:10.2495/wp100121

Clara M, Scharf S, Scheffknecht C, Gans O (2007) Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Research 41 (19):4339-4348

Clark LB, Rosen RT, Hartman TG, Louis JB, Suffet IH, Lippincott RL, Rosen JD (1992) Determination of alkylphenol ethoxylates and their acetic acid derivatives in drinking water by particle beam liquid chromatography/mass spectrometry. Internationnal Journal of Environmental Analytical Chemistry 147:167-180

Cortazar E, Bartolomé L, Delgado A, Etxebarria N, Fernandez LA, Usobiaga A, Zuloaga O (2005) Optimisation of microwave-assisted extraction for the determination of nonylphenols and phthalate esters in sediment samples and comparison with pressurised solvent extraction. Analytica Chimica Acta 534 (2):247-254

Dachs J, Van Ry DA, Eisenreich SJ (1999) Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary. Environ Sci Technol 33:2676-2679

Ding W-H, Tzing S-H (1998) Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography/ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. Journal of Chromatography A 824 (1):79-90

Dubroca J, Brault A, Kollmann A, Touton I, Jolivalt C, Kerhoas L, Mougin C (2003) Biotransformation of nonylphenol surfactants in soils amended with contaminated sewage sludges. In: E. Lightfouse S, Dudd & D. Robert (ed) Environmental Chemistry. E. Lightfouse, S, Dudd & D. Robert : Environmental Chemistry,

EU (1986) 86/278/EC of the European Parliament and of the Council concerning sewage sludge. Official Journal of the European Union, Luxembourg

EU (1991) 91/271/EC of the European Parliament and of the Council concerning urban waste water treatment. Official Journal of the European Union, Luxembourg

EU (2000) 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a Framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Union, Luxembourg

EU (2003 18th June) Directive 2003/53/CE of the European Parliament and of the Council establishing restrictions on the marketing and use of alkylphenols. Official Journal of the European Union, Luxembourg

Falkenberg JA, Person B, Hojsholt U, Rokkjaer A, Wahid M (2003) Typical values for diffuse soil pollution in Danish urban soil. Danish Environmental Protection Agency, Allerod, Denmark

Ferguson PL, Iden CR, Brownawell BJ (2001a) Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental samples by mixed-mode high-performance liquid chromatographyâ€"electrospray mass spectrometry. Journal of Chromatography A 938 (1-2):79-91

Ferguson PL, Iden CR, Brownawell BJ (2001b) Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. Environ Sci Technol 35 (12):2428-2435. doi:10.1021/es001871b

Fernet H, Gome E, Fillon A, Rosain D, Nicolas JC, Casellas C, Balaguer P (2003) Estrogenic activity, water and sediments in french river, contribution of alkylphenols. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44:1-6

Fiege H, Vogues HW, Hanamoto T, Umemura S, Iawata T, Miki H (2000) Phenol derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. John-Wiley and Sons Inc,

Fragermann HJ (2003) Contamination of sewage sludge with organic pollutants - Results of an investigation program in NRW (in german). Paper presented at the Uses of waste in/on floors, Duisburg, June

Fries E, Püttmann W (2004) Occurrence of 4-nonylphenol in rain and snow. Atmospheric Environment 38:2013-2016

Fromme H, Kuchler T, Otto T, Pilz K, Muller J, Wenzel A (2002) Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. Water Research 36 (6):1429-1438

Fu M, Li Z, Gao H (2007) Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers. Chemosphere 69 (7):1009-1016

Fujita M, Ike M, Mori K, Kaku H, Sakaguchi Y, Asano M, Maki H, Hishihara T (2000) Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan - Biotransformation and Ecotoxicity. Water Sci Technol 42 (7-8):23-30

Gangl M, Sattelberger R, Kreuzinger N (2001) Endocrine Disrupting Compounds in sewage sludge (in austrian). Federal Environmental Agency office of Austria. Vienna

Gejlsbjerg B, Madsen T, Thorup Andersen T (2003) Comparison of biodegradation of surfactants in soils and sludge/soil mixtures by use of ^{14}C-labelled compounds and automated respirometry. Chemosphere 50 (3):321-331

Ghijsen RT, Hoogenboezem W (2000) Endocrine disrupting compounds in the Rhine and Meuse basin - Occurrence in surface, process and drinking water. RIWA. Amsterdam

Gibson RW, Wang M-J, Padgett E, Beck AJ (2005) Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. Chemosphere 61:1336-1144

Gibson RW, Wang M-J, Padgett E, Lopez-Real JM, Beck AJ (2007) Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. Chemosphere 68 (7):1352-1358

Giger W, Brunner PH, Schaffner C (1984) 4-nonylphenol in sewage sludge - Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. Science 225 (4662):623-625

Giger W, Gabriel FdrLP, Jonkers N, Wettstein FE, Kohler H-PE (2009) Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 367 (1904):3941-3963. doi:10.1098/rsta.2009.0148

Gilbert S, Gasperi J, Rocher V, Lorgeoux C, Chebbo G (2011) Removal of alkylphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods. Water Sci Technol:8

Gong J, Ran Y, Chen DY, Yang Y (2011) Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in riverine sediments from the Pearl River Delta, China. Marine Pollution Bulletin. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.01.026

Gonzalez MM, Martin J, Santos JL, Aparicio I, Alonso E (2010) Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. Science of The Total Environment 408 (3):563-570

Grifoll M, Solanas AM, Bayona JM (1990) Charactrization of genotoxic components in sediments by mass spectrometric techniques combined with Salmonella/microsome test. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 19:175-184

Guardiola A, Ventura F, Matia L, Caixach J, Rivera J (1991) Gas chromatographic-mass spectrometric characterization ofvolatile organic compounds in Barcelona tap water. Journal of chromatography 562:481-492

Guidotti M (2004) Nonylphenols in freshwaters of hydrologic system of an italian district. Chemosphere 57:1637-1647

Hashimoto S, Horiuchi A, Yoshimoto T, Nakao M, Omura H, Kato Y, Tanaka H, Kannan K, Giesy JP (2005) Horizontal and vertical distribution of estrogenic activities in sediments and waters from Tokyo Bay, Japan. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 48:209-216

Hesselsoe M, Jensen D, Skals K, Olesen T, Moldrup P, Roslev P (2001) Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and nonhomogeneous mixtures of soil and sewage sludge. Environ Sci Technol 22:746-752

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 (6):1041-1049

Isobe T, Takada H (2004) Determination of degradation products of alkylphenol polyethoxylates in municipal wastewaters and rivers in Tokyo, Japan. Environmental Toxicology and Chemistry 23 (3):599-605

Jackson J, Sutton R (2008) Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. Science of The Total Environment 405 (1-3):153-160

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 (1):115-122

Janbakhsh A (1996) Oestrogenic substances in water: the analytical determination of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates in rivers and sewage effluents. University of Essex, Essex

Jensen J, Krogh PH Ecotoxicological assessment of sewage sludge application. In: Jensen JaK, P.H. (ed) Management and Fate of toxic organics in sludge applied to soil, Copenhagen, Denmark, 1997.

Jin F, Hu JY, Yang M (2007) Vertical distribution of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sedimentary core from the Beipaiming Channel, North China. Journal of Environmental Sciences 19:353-357

Jin X, Jiang G, Huang G, Liu J, Zhou Q (2004) Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography - mass spectrometry with selected ion monitoring. Chemosphere 56 (11):1113-1119

Jobling S, Sumpter JP (1993) Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes. Aquatic Toxicology 27 (3â€“4):361-372

Jobst H (1995) Chlorophenols and nonylphenols in sewage sludges. Part 1. Occurrence in sewage sludges of western German treatment plants from 1987 to 1989. Acta Hydrochimica and Hydrobiologica 23:20-25

John DM, House WA, White GF (2000) Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: differential adsorption of homologs to components of river sediment. Environmental Toxicology and Chemistry 19:293-300

John DM, White GF (1998) Mechanism for Biotransformation of Nonylphenol polyethoxylates to xenoestrogens in Pseudomonas putida. Journal of Bacteriology 180 (17):4332-4338

Johnson AC, Aerni HR, Gerritsen A, Gibert M, Giger W, Hylland K, Jürgens M, Nakari T, Pickering A, Suter MJF, Svenson A, Wettstein FE (2005) Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. Water Research 39 (1):47-58

Johnson AC, Sumpter JP (2001) Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. Environ Sci Technol 35:4697-4703

Jonkers N, Knepper TP, De Voogt P (2001) Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. Environ Sci Technol 35 (2):335-340

Jonkers N, Kohler H-PE, Dammshauser A, Giger W (2009) Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. Environmental Pollution 157 (3):714-723

Jonkers N, Laane RWPM, de Graaf C, de Voogt P (2005a) Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data. Estuarine, Coastal and Shelf Science 62 (1-2):141-160

Jonkers N, Laane RWPM, de Voogt P (2005b) Sources and fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch coastal zone of the North Sea. Marine Chemistry 96 (1-2):115-135

Khim JS, Villenteuve DL, Kannan K, Lee KT, Snyder SA, Koh C-H, Giesy JP (1999) Alkylphenols, polycyclic aromatic hydrocarbons, and organochlorines in sediment from lake Shihwa, Korea: instrumental and bioanalytical characterization. Envirionmental toxicology and Chemistry 18:2424-2432

Kinney CA, Furlong ET, Zaugg SD, Burkhardt MR, Werner SL, Cahill JD, Jorgensen GR (2006) Survey of Organic Wastewater Contaminants in Biosolids Destinated for Land Application. Environ Sci Technol 40:7207-7215

Kirchmann H, Aström H, Jönsäll G (1991) Organic polltants in sewage sludge. 1. Effect of toluene, naphthalene, 2-methylnaphthalene, 4-n-nonylphenol and di-2-ethylhexyl phthalate on soil biological processes and their decomposition in soil. Swedish Journal of Agricultural Research 21:107-113

Koh C-H, Khim JS, Villeneuve DL, Kannan K, Giesy JP (2006) Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. Environmental Pollution 142 (1):39-47

Körner W, Bolz U, Süssmuth W, Hiller G, Schuller W, Hanf V, Hagenmaier H (2000) Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. Chemosphere 40 (9-11):1131-1142

Krogh KA, Mogensen BB, Halling-Sorensen B, Cortés A, Vejrup KV, Barcelo D (2003) Analysis of alcohol ethoxylates and alkylamine ethoxylates in agricultural soils using pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. Anal Bioanal Chem 376:1089-1097

Kuch HM, Ballschmiter K (2001) Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. Environ Sci Technol 35 (15):3201-3206

Kurihara R, Watanabe E, Ueda Y, Kakuno A, Fujii K, Shiraishi F (2007) Estrogenic activity in sediments contaminated by nonylphenol in Tokyo Bay (Japan) evaluated by vitellogenin induction in male mummichogs (Fundulud heteroclitus). Marine Pollution Bulletin 54:1315-1320

La Guardia MJ, Hale RC, Harvey H, Mainor M (2001) Alkylphenol Ethoxylate Degradation Products in Land-Applied Sewage Sludge (Biosolids). Environ Sci Technol 35:4798-4804

Lacorte S, Raldua D, Martinez E, Navarro A, Diez S, Bayona JM, Barcelo D (2006) Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain). Environmental Pollution 140 (3):471-482. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.008

Langdon KA, Warne MSJ, Smernik RJ, Shareef A, Kookana RS (2011) Selected personal care products and endocrine disruptors in biosolids: An Australia-wide survey. Science of The Total Environment 409 (6):1075-1081

Langford KH, Lester JN (2002) Fate and behaviour of Endocrine Disrupters in Wastewater Treatment Processes. In: Birkett JW, Lester JN (eds) Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Florida,

Lee HB, Peart TE (1995) Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants. Anal Chem 67:1976-1980

Li Z, Li D, Oh J-R, Je J-G (2004) Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Shihwa Lake, Korea. Chemosphere 56 (6):611-618

Lian J, Liu JX, Wei YS (2009) Fate of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in four Beijing wastewater treatment plants. Science of The Total Environment 407 (14):4261-4268

Loos R, Hanke G, Umlauf G, Eisenreich SJ (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 (4):690-699

Lorenc JL, Scheffer G (2003) Alkylphenols. Encyclopedia of chemical technology. John Wiley and Sons Inc,

Loyo-Rosales JE, Rice CP, Torrents A (2007) Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Chemosphere 68 (11):2118-2127

Lye CM, Frid CLJ, Gill ME, Cooper DW, Jones DM (1999) Estrogenic alkylphenols in fish tissues, sediments, and waters from the U.K. Tyne and Tees estuaries. Environ Sci Technol 33:1009-1014

Maguire RJ (1999) Review of the Persistence of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Aquatic Environments. Water Quality Research Journal of Canada 34:79-122

Marcomini A, Capel PD, Lichtensteiger T, Brunner PH, Giger W (1989) Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills. Journal of Environmental Quality 18:523-528

Marcomini A, Capri S, Giger W (1987) Determination of linear alkylbenzenesulphonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsilica. Journal of Chromatography A 403: 243-252

Marcomini A, Pavoni B, Sfriso A, Orio AA (1990) Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment. Marine Chemistry 29 (0):307-323

Martin-Ruel S, Esperanza M, Choubert JM, Valor I, Budzinski H, Coquery M (2010) On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondarty processes for the removal of 60 organic micropollutants. Water Sci Technol 62 (12):2970-2978

Mayer T, Bennie D, Rosa F, Rekas G, Palabrica V, Schachtschneider J (2007) Occurrence of alkylphenolic substances in a Great Lakes coastal marsh, Cootes Paradise, ON, Canada. Environmental Pollution 147 (3):683-690

Mcadam EJ, Bagnall JP, Soares A, Koh YKK, Chiu TY, Scrimshaw MD, Lester JN, Cartmell E (2010) Fate of Alkylphenolis Compounds during Activated Sludge Treatment: Impact of Loading and Organic Composition. Environ Sci Technol 45:248-254

Melcer h, Monteith H, Staples C, Klecka G (2006) Wastewater Treatment of Alkylphenols and their ethoxylates. Water Environment Federation. Water Environment Foundation, Washington, DC

Mibu K, Wada J, Okayasu Y, Tsumori J, Komori K, Tanaka H, Li JH, Sasaki M, Sato C (2004) Distribution of estrogen, nonylphenol and its derivatives in the sediments of a shallow lake. Water Sci Technol 50 (5):173-179

Michalowicz J, Duda W (2007) Phenols - Sources and Toxicity. Polish Journal of Environmental Studies 16 (3):347-362

Micic V, Hofmann T (2009) Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River. Environmental Pollution 157 (10):2759-2768

Minamiyama M, Ochi S, Suzuki Y (2006) Fate of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenoxy acetic acids in an anaerobic digestion process for sewage sludge treatment. Water Sci Technol 53 (11):221-226

Montgomery-Brown J, Reinhard M (2003) Occurrence and behavior of alkylphenol polyethoxylates in the environment. Environment Engineering Science 20:471-486

Moon HB, Choi M, Choi HG, Ok G, Kannan K (2009) Historical trends of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and nonylphenols in dated sediment cores from a semi-enclosed bay in Korea: Tracking the sources. Chemosphere 75:565-571

Musolff A, Leschik S, Reinstorf F, Strauch G, Schirmer M (2010) Micropollutant Loads in the Urban Water Cycle. Environ Sci Technol 44 (13):4877-4883. doi:10.1021/es903823a

Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, Kiri K, Takada H (2006) Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. Water Research 40 (17):3297-3303

Navarro Ac, Endo S, Gocht T, Barth JAC, Lacorte Sl, Barcelo D, Grathwohl P (2009) Sorption of alkylphenols on Ebro River sediments: Comparing isotherms with field observations in river water and sediments. Environmental Pollution 157 (2):698-703

Naylor CG (1998) Environmental fate and safety of alkylphenol ethoxylates. Textile Chemist colorist (27):29-31

Naylor CG, Mieure JP, Adams WJ, Weeks JA, Castaldi FJ, Ogle LD, Romano RR (1992) Alkylphenol ethoxylates in the environment. Journal of the American Oil Chemist' Society 69 (695-703)

Ney RE (1990) Where did a chemical go: a practical guide to chemical fate and transport in the environment., vol viii. Van Nostrand Reinhold-Verlag, New York

Okayasu Y, Suzuki Y, Komori K, Yasojima M (2003) Occurrence of estrogen-like substances in wastewater in Japan. Technical Note of National Institute for Land and Infrastructure Management 264:324-338

OSPAR (2001) Nonylphenol/Nonylphenolethoxylates. Hazardous Substances Series. OSPAR (convention for the protection of the marine environment of the north-east Atlantic), London

Patrolecco L, Capri S, De Angelis S, Pagnotta R, Polesello S, Valsecchi S (2006) Partition of nonylphenol and related compounds among different aquatic compartments in Tiber River (Central Italy). Water Air Soil Pollut 172 (1-4):151-166. doi:10.1007/s11270-005-9067-9

Peng XZ, Wang ZD, Mai BX, Chen FR, Chen SJ, Tan JH, Yu YY, Tang CM, Li KC, Zhang G, Yang C (2007) Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores. Science of the Total Environment 384 (1-3):393-400. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.05.043

Petrovic M, Barcelo D (2000) Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry. Anal Chem 72:45-60

Petrovic M, Barcelo D (2004) Analysis and fate of surfactants in sludge and sludge-amended soils. TrAC Trends in Analytical Chemistry 23 (10-11):762-771

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 (24):5886-5895. doi:10.1021/ac010677k

Petrovic M, Tavazzi S, Barcelo D (2002) Column-switching system with restricted access pre-column packing for an integrated sample cleanup and liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of alkylphenolic compounds and steroid sex hormones in sediment. Journal of Chromatography A 971 (1-2):37-45

Prieto A, Zuloaga O, Usobiaga A, Etxebarria N, Fernandez LA (2007) Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectromectry method for the simulteous determination of several persistent organic pollutants in water samples. Journal of Chromatography A 1174:40-49

Pryor SW, Hay AG, Walker LP (2002) Nonylphenol in anaerobically digested sewage sludge from New York state. Environ Sci Technol 36:3678-3682

Quednow K, Puettmann W (2009) Temporal concentration changes of DEET, TCEP, terbutryn, and nonylphenols in freshwater streams of Hesse, Germany: possible influence of mandatory regulations and voluntary environmental agreements. Environmental Science and Pollution Research 16 (6):630-640. doi:10.1007/s11356-009-0169-6

Quenea K, Abarnou A (2005) Distribution et devenir des contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux; comparaison Manche Ouest-Manche Est. AESN,

Quiros L, Cespedes R, Lacorte S, Viana P, Raldua D, Barcelo D, Pina B (2005) Direction and evaluation of endocrine-disruption activity in water samples from Portuguese rivers. Envirionmental toxicology and Chemistry 24 (2):389-395

Renner R (1997) European bans on surfactant trigger trans-atlantic debate. Environ Sci Technol 31:316-320

Rice CP, Schmitz-Afonso I, Loyo-Rosales JE, Link E, Thoma R, Fay L, Altfater D, Camp MJ (2003) Alkylphenol and alkylphenol-ethoxylates in carp, water, and sediment from the Cuyahoga River, Ohio. Environ Sci Technol 37 (17):3747-3754. doi:10.1021/es034105o

Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, Korn LR, Brody JG (2003) Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. Environ Sci Technol 37:4543-4553

Rudel RA, Melly SJ, Geno PW, Sun G, Brody JG (1998) Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. Environ Sci Technol 32:861-869

Rule KL, Ciomber SDW, Ross D, Thornton A, Makropoulos CK, Rautiu R (2006) Sources of priority substances enterinig an urban wastewater catchment - trace organic chemicals. Chemosphere 63 (4):581-591

Saito I, Onuki A, Seto H (2004) Indoor air pollution by alkylphenols in Tokyo. Indoor Air 14 (5):325-332

Salapasidou M, Samara C, Voutsa D (2011) Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. Atmospheric Environment 45 (22):3720-3729

Sanchez-Avila J, Bonet J, Velasco G, Lacorte S (2009) Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. Science of The Total Environment 407 (13):4157-4167

Schaecke B, Kape E (2003) Discussion of new pollution limits for sewage sludge recycling to agricultural (in german). Paper presented at the WABKA, Rostock, October

Sekela M, Brewer R, Moyle G, Tuominen T (1999) Occurrence of an environmental strogen (4-nonylphenol) in sewage treatment plant effluent and the aquatic receiving environment. Water Sci Technol 39 (10-11):217-220

Seriki K, Gasperi J, Castillo L, Scholes L, Eriksson E, Revitt M, Meinhold J, Atanasova N (2008) Priority pollutants behaviour in end of pipe wastewater treatment plants. ScorePP,

Shang DY, Macdonald RW, Ikonomou MG (1999) Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their degradation products in sediments from near a municipal outfall in the strait of Georgia, British Columbia, Canada. Environ Sci Technol 33:1366-1372

Shao B, Hu J, Yang M (2003) Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 70:527-532

Sjöström AE, Collins CD, Smith SR, Shaw G (2008) Degradation and plant uptake of nonylphenol (NP) and nonylphenol-12-ethoxylate (NP12EO) in four contrasting agricultural soils. Environmental Pollution 156 (3):1284-1289

Snyder SA, Keith TL, Verbrugge DA, Snyder EM, Gross TS, Kannan K, Giesy JP (1999) Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. Environ Sci Technol 33 (16):2814-2820

Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester JN (2008) Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. Environment International 34 (7):1033-1049

Sole M, Lopez de Alda MJ, Castillo M, Porte C, Ladegaard-Pedersen K, Barcelo D (2000) Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalonian Area (NE Spain). Environ Sci Technol 24:5076-5083

Spengler P, Korner W, Metzger JW (2001) Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis. Envirionmental toxicology and Chemistry 20 (2133-2141)

Stasinakis AS, Mamais D, Thomaidis NS, Danika E, Gatidou G, Lekkas TD (2008) Inhibitory effect of triclosan and nonylphenol on respiration rates and ammonia removal in activated sludge systems. Ecotoxicology and Environmental Safety 70:199-206

Sternbeck J, Brorström-Lundén E, Remberger M, Kaj L, Palm A, Junedahl E, Cato I (2003) WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL, vol B1538. IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd., Stockholm

Tan BLL, Hawker DW, Müller JF, Leusch FdrDL, Tremblay LA, Chapman HF (2007) Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. Chemosphere 69 (4):644-654

Terzic S, Senta I, Ahel M, Gros M, Petrovic M, Barcelo D, Müller J, Knepper T, Marti I, Ventura F, Jovancic P, Jabucar D (2008) Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. Science of The Total Environment 399 (1-3):66-77

Thiele B, Gunther K, Schwuger MJ (1997) Alkylphenol ethoxylates: trace analysis and environmental behavior. Chemical Review 97:3247-3272

Torslov J, Samsoe-Petersen L, Rasmussen JO, Kristensen P (1997) Use of waste products in agriculture. contamination level, environmental risk assessment and recommendations for quality criteria. Environmental Project No. 366. Danish Environmental Protection Agency,

Trocme M, Tarradellas J, Vedy JC (1988) Biotoxicity and persistence of nonylphenol during incubation in a compost-sandstone mixture. Biology and Fertility of Soils 5:299-303

Tsuda T, Takino A, Kojima M, Harada H, Muraki K, Tsuji M (2000) 4-Nonylphenols and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa. Chemosphere 41 (5):757-762

UBA (1999) Report BE-150: Endocrine Disrupting Compounds in surface waters (in german).

USEPA (2010, August) Nonylphenol (NP) and nonylphenol ethoxylate (NPEs) action plan. US Environmental Protection Agency,

Van Ry DA, Dachs J, Gigliotti CL, Brunciak PA, Nelson ED, Eisenreich SJ (2000) Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary. Environ Sci Technol 34:2410-2417

Vega-Morales T, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ (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 (1-3):701-711

Vethaak A, Lahr J, Kuiper RV, Grinwis GCM, Rankouhi TR, Giesy JP, Gerritsen A (2002) Estrogenic effects in fish in The Netherlands: some preliminary results. Toxicology 181-182 (0):147-150

Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AlC, Rijs GBJ, Gerritsen A, de Boer J, Bulder AS, Grinwis GCM, Kuiper RV, Legler J, Murk TAJ, Peijnenburg W, Verhaar HJM, de Voogt P (2005) An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. Chemosphere 59 (4):511-524

Vikelsoe J, Thomsen M, Johansen E, Carlsen L (1999) Phthalates and nonylphenols in soil. A field study of different soil profiles. National Environmental Research Institute, Rocksilde, Denmark

Vitali M, Ensabella F, Stella D, Guidotti M (2004) Nonylphenols in freshwaters of the hydrologic system of an Italian district: association with human activities and evaluation of human exposure. Chemosphere 57 (11):1637-1647

Voutsa D, Hartmann P, Schaffner C, Giger W (2006) Benzotriazoles, alkylphenols and bisphenol a in municipal wastewaters and in the Glatt River, Switzerland. Environmental Science and Pollution Research 13 (5):333-341. doi:10.1065/espr2006.01.295

Wang J, Shim W-j, Yim U-h, Kannan N, Li D (2010) Nonylphenol in bivalves and sediments in the northeast coast of China. Journal of Environmental Sciences 22 (11):1735-1740

Warhurst AM (1995) An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols.

Weltin D, Gehring M, Tennhardy L, Vogel D, Bilitewski B (2002) Mobility and fate of endocrine disrupting compounds (EDC) in soil. Extended abstract of a poster. Paper presented at the GRACOS worshop, Tuebingen, Germany, February 21

Wilson NK, Chuang JC, Luyu C (2001) Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 11:449-458

Xie Z, Lakaschus S, Ebinghaus R, Caba A, Ruck W (2006) Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of nonylphenol, tertiary octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in the North Sea. Environmental Pollution 142 (1):170-180

Xie Z, Le Calve S, Feigenbrugel V, Preub T, Vinken R, Ebinghaus R, Ruck W (2004) Henry's Law Constant measurements of the nonylphenol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and Y-hexachlorocyclohexane between 278 and 298 K. Atmospheric Environment 38:4859-4868

Xu Y, Luo F, Pal A, Gin KY-H, Reinhard M (2011) Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. Chemosphere 83 (7):963-969

Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, Villeneuve DL, Hasimoto S, Miyazaki A (2000) Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes, biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan. Environ Sci Technol 34:3560-3567

Ying G-G (2006) Fate, behaviour and effects of surfactants and their degradation products in the environment - a review. Environment International 32:417-431

Ying G-G, Kookana RS, Dillon P (2003) Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. Water Research 37 (15):3785-3791

Ying G-G, Williams B, Kookana R (2002) Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates: a review. Environment International 28 (3):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):1-7

2. Meta-analysis of Environmental Contamination by Phthalates.

(ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, SOUMIS)

Alexandre Bergé[1,2], Mathieu Cladière[2], Johnny Gasperi[2], Annie Coursimault[1], Bruno Tassin[3] and Régis Moilleron[2]

[1]: *Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis rue de Dantzig, 75015 Paris, France*
[2]: *Université Paris-Est, LEESU, UMR-MA 102-AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*
[3]: *Université Paris-Est, LEESU, UMR-MA 102-AgroParisTech, 6-8 avenue Blaise Pascal Cité Descartes, 77455 Champs-sur-Marne, France*
+33(0) 1.55.76.22.37
+33(0) 1.45.17.16.22
+33(0) 1.55.76.27.17
moilleron@u-pec.fr

Abstract

Phthalate Acid Esters (PAE), commonly named Phthalates, are toxics classified as endocrine-disrupting compounds; they are mainly used as additives to improve the flexibility in polyvinyl chloride. Many studies have reported the occurrence of phthalates in different environmental matrices, though none of these studies have yet to establish a comprehensive overview of such compounds in the water cycle within an urban environment. This review summarizes PAE concentrations for all environmental media throughout the water cycle, from atmosphere to receiving waters. Once the occurrence of compounds has been assessed for each environmental compartment (urban wastewater, wastewater treatment plants, atmosphere and the natural environment), data are examined in order to understand the fate of PAE in the environment and establish their geographical and historical trends. Geographical and historical trends appear between Europe and other countries as USA/Canada and China. Their concentrations and trends in most compartments however remain location-dependent. This study aimed at identifying both the correlations existing between environmental compartments and the processes that influence the fate and transport of these contaminants in the environment. In Europe, the concentrations measured in waterways now represent the background level of contamination, which provides evidence of a past diffuse pollution in these countries; moreover, an increasing trend has actually been observed for developing countries, especially for Chinese media.

Key words: phthalates, DEHP, review, state-of-the-art.

2.1.Introduction

Most of studies, published since the last three decades, have reported several categories of man-made chemicals, classified as “endocrine-disrupting compounds” (EDCs). Among the most frequently cited EDCs, phthalates are of particular concern due to their ubiquity and generally higher levels found in environment comparatively to other EDC (Fatoki &Mathabatha 2001, Fauser et al. 2003, Sanchez-Avila et al. 2009, Staples et al. 1997). The predominant use of PAE is for improving flexibility in polyvinyl chloride (PVC) (Giam et al. 1984). Moreover, their applications extend to industrial and/or domestic sectors, depending on their molecular weight (Table 32). Low molecular weight, especially Dimethyl phthalate (DMP) and Diethyl phthalate (DEP) have therefore been incorporated into cosmetics, fragrance and other personal care-products. Besides, Di-n-butyl phthalate (DnBP) is also used in epoxy resins, cellulose esters and special adhesive formulations. Additionally, high molecular weight and branching alkyl chain PAEs, primarily butylbenzyl phthalate (BBP), di-n-octyl phthalate (DnOP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) are being incorporated into food-packaging, building materials, home furnishing, clothing and medical products (Cespedes et al. 2004, Jackson &Sutton 2008, Liu et al. 2010, Staples et al. 1997). Despite their various uses, PAE have in recent studies leveled off in American, Canadian and European production, mainly as a result of highly

restrictive regulations (EU 2004, 2005a, 2007, 2008a), while worldwide output has been stagnating to 6,000,000 tons in 2006 (Peijnenburg &Struijs 2006). This difference may stem from the increase in consumption from emerging nations, such as Brazil, Russia, India and China. The European and North American productions have however evolved because of the replacement of DEHP by heavier and more stable phthalates (Di-iso-nonyl phthalate and di-iso-decyl phthalate) and therefore less subject to release into the environment.

Despite their societal and economical benefits, PAE consumption has lead to the release of PAE into the environment, where they are now ubiquitous and can be found in air, water, sediments and soils. This study focuses more specifically on 6 most commonly studied congeners of this family (Table 1): Dimethyl phthalate (DMP), Diethyl phthalate (DEP), Di-n-butyl phthalate (DnBP), Butylbenzyl phthalate (BBP), Di-n-octyl phthalate (DnOP) and Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). Most studies in the literature examine the occurrence and behavior of these six compounds in various environmental matrices (surface water, wastewater, atmosphere and treated water) given that those compounds are regularly found in urban and environmental compartments at significant levels (tens or more $\mu g.l^{-1}$) (Abb et al. 2009, Cespedes et al. 2004, Fauser et al. 2003, Peijnenburg &Struijs 2006, Vethaak et al. 2005).

Table 32: Physicochemical properties of PAE

Compound	Formula	MW (g/mol)	Water solubility at 20 °C (mg/l)	Log K_{ow}	Log K_{oc}	Log Kd	H ($Atm.m^3/mol$)
DMP	$C_{10}H_{10}O_4$	194.2[c]	4,20[c]	1.61[c]	1.74[c] 1.90-2.56[b]		1.22 E^{-07c}
DEP	$C_{12}H_{14}O_4$	222.2[c]	1,10[c]	2.42[c] 2.47-2.51[b]	1.84[c] 2.85-3.24[b]		2.66 E^{-07c} 7.80 E^{-07b}
DnBP	$C_{16}H_{22}O_4$	278.4[c]	11.2[c]	4.57[c]	3.14[c] 4.17[b]		8.83 E^{-07c}
BBP	$C_{19}H_{20}O_4$	312.4[c]	2.70[c]	4.84[c]	4.23[c] 3.95[b]	3.55[c]	7.61 E^{-07c}
DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	390.6[c]	0.003[c]	7.50[c]		4.12[c] 4.18[a]	1.71 E^{-05c}
DnOP	$C_{24}H_{38}O_4$	390.6[c]	0.0005[c]	8.06[c]	4.94[c] 5.68[b] 5.71[a]	4.46[c]	1.03 E^{-04c}

a: (Lützhoft et al. 2008); b: (IPCS 2003); c: (Staples et al. 1997)

2.2.Strategy of this review

Most of the literature on PAEs in the environment, as published since 1990 (Deblonde et al. 2011, Staples et al. 1997, Vethaak et al. 2005) has been concerned with one or more compartments, primarily downstream compartments such as WWTP effluent and receiving waters, but none of these works have dealt with all environmental compartments, in particular urban wastewater, nor with PAE behavior throughout the whole water cycle. As similarly done for the meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols (Bergé et al. 2012a), the purpose of this review is to collect a substantial dataset for all compartments (Figure 10) from the atmosphere (gaseous phase and rain water) and extending to urban areas (industrial, residential and man-made wastewater, WWTP influent and effluent, WWTP sludge and stormwater) and the natural environment (surface water, sediments and soils). Unfortunately, the set of congeners reported in the various papers has not been consistent and equivalent between compartments. Some papers have reported on as few as one or two congeners (DEHP, DnBP or DEP), while others have reported on four or six (DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP and DnOP). In this review, PAE refers systematically to the sum of these six congeners. From the database we built, statistical calculations have been derived for certain sample sets. The year of sample extraction was not specified in all papers, so it was assumed that the

samples were extracted on the paper's publication date. It was also decided that the review was to focus exclusively on environmental contamination and not on biota or bioaccumulation processes. Moreover, the concentration ranges reported in all tables correspond to minimal and maximal concentrations of each compound for each compartment. The other values represent median concentrations calculated by authors. This review is also aimed at determining whether temporal and/or geographical trends can be observed in PAE contamination as mentioned for alkylphenols (Bergé et al. 2012a). To achieve this objective, the data were examined from geographical perspective. Recommendations for further research will also be provided.

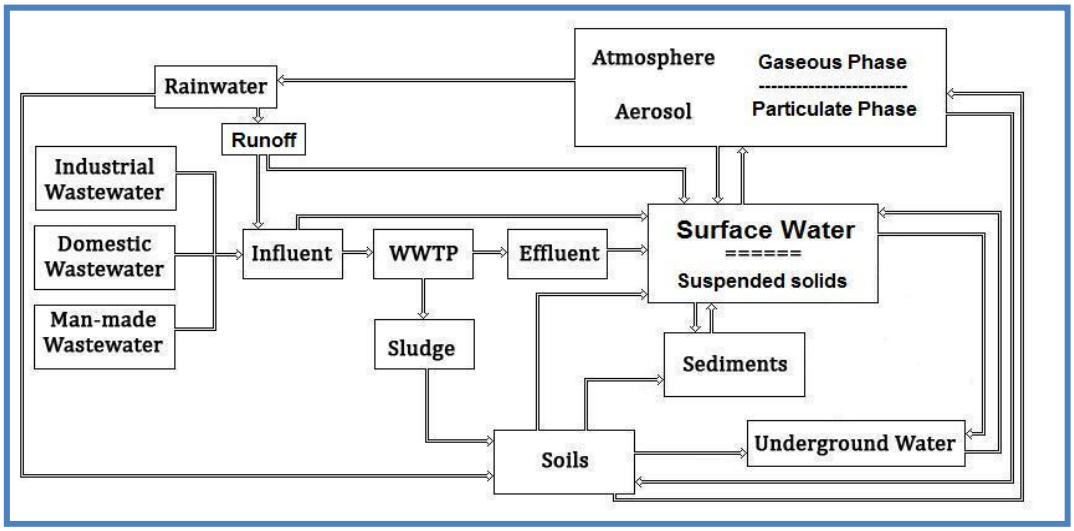


Figure 10: Interactions between the various environmental compartments – Cited from Bergé et al. (2012a)

2.3.ATMOSPHERE

2.3.1. Air contamination

PAE in the atmosphere or in urban areas are generated by various emission sources, including volatilization from materials, industrial processes, waste combustion and wastewater treatment processes (Salapasidou et al. 2011). DEHP was indeed detected in aerosols emitted from the aeration tank of a WWTP ranging from 71.1 to 228 ng/m^3 (Lepri et al. 2000). As shown in Table 33, a small number of air samples (10 references in all) have been reported for PAEs. From data collected, PAE contamination globally lies in the 1-50 ng.m^{-3} range for all congeners, except for DEHP presenting higher levels (up to 3,640 ng.m^{-3}). The analysis of this database reveals that European samples were consistently above the values reported in the world (USA, China, etc.), and DEHP was the most abundant phthalate in air, with concentrations ranging from 0.08 to 3,640 ng/m^3 (Müller et al. 2003). Recent studies conducted by Tlili et al. (2010) and Teil et al. (2006), in the Parisian area (France), underscored that phthalates are preferentially associated with the gaseous phase more so than aerosols. For instance, Tlili et al. (2010) reported that between 60%-70% vs 40%-30%, respectively. In addition, the same authors reported that the phthalates exhibiting short alkyl chains and high vapor pressures (especially, DMP and DEP) are predominant in the gaseous phase and inversely for the others compounds. Study conducted by Xie et al. (2005) showed that the air-sea exchange was preferentially dominated by the deposition, especially for DnBP (-60 to -686 ng/m²/d) and BBP (-4 to -28 ng/m²/d). Additionally to this latter point, the fluxes calculated for DEHP (-95 to 686 ng/m²/d) highlighted a more complicated mechanism. Moreover, DnBP and DEHP total (dry and wet) depositions, to the Great Lakes (Canada), provided by Eisenreich et al. (1981) were estimated at 3.7 and 16 tons per year, respectively. This indicates that the atmosphere could be one of the major contamination sources of PAEs. However, according to Staples et al. (1997) and, more recently to Xie

et al. (2007), phthalates are subject to photo-degradation, and therefore generally do not persist in the atmosphere. Authors reported photo-degradation half-lives of common phthalates ranging from 0.3 to 15 days. Study led by Salapasidou et al. (2011) underlined that concentrations of DEHP were significantly higher on urban-traffic areas (4.63 to 45.0 ng/m^3; median 19.4 ng/m^3) than on urban-industrial site (up to 6.50 ng/m^3; median 2.80 ng/m^3) implying generally an input from vehicular emissions. Similarly, Wang et al. (2008) reported that concentrations were about 3.5 higher above urban sites than above suburban sites. These authors attributed this difference both to many point-sources and environmental recycling. Additionally, Dargnat (2008) underlined the presence of seasonal variability above the Parisian area, with smaller concentrations for spring and during summer. This was previously observed by Guidotti et al. (2000) and Teil et al. (2006) in Italy and above the same area in France, respectively. Due to the limited number of studies available, no distinct temporal or geographical trend could therefore be drawn.

Table 33: Atmospheric contamination by PAE (in ng.m^{-3})

Location	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA			0.60-5.00				(Atlas &Giam 1988)
Sweden			0.23-49.9		0.28-77.7		(Thüren &Larsson 1990)
China		56.0	32.0	1,910	550		(Wang et al. 2002)
China			224		56.0		(Wang et al. 2002)
USA					5.00-132		(Clark et al. 2003)
Denmark			1.50-2,480		5.30-3,640		(Müller et al. 2003)
France	0.10-21.2	1.70-24.6	2.90-59.3	0.50-12.2	3.40-25.7	<loq-1.10	(Teil et al. 2006)
Netherlands			2.00-70.0		0.70-333		(Peijnenburg &Struijs 2006)
Norwegian Sea	0.01-0.22	0.18-0.90	0.16-0.43	0.02-0.07	0.08-0.46		(Xie et al. 2007)
France	1.11	3.53	1.09	0.21	1.66	0.08	(Tlili et al. 2010)
Greece			1.20-3.36	0.11-0.80	<loq-6.50	<loq-0.11	(Salapasidou et al. 2011)
Greece			0.43-2.40	0.04-0.98	4.63-45.0		(Salapasidou et al. 2011)
Min	0.01	0.18	0.16	0.02	0.08	0.08	
Max	21.2	56.0	2,480	1,910	3,640	1.10	n = 10
Med	2.93	8.70	2.50	0.48	19.7	0.24	

2.3.2. Rain water

A few measurements of PAEs in rain water have been undertaken (see Table 34, 10 references in all). Outdoor levels of DEHP lie on the order of 0.02 to 39.0 µg.l^{-1} and 0.03 to 11.0 µg.l^{-1} for DnBP.

Table 34: Rain water concentrations of PAE (in µg.l^{-1})

Location	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA		0.02-0.10	0.03-0.06	0.02-0.07	0.02-0.10		(Ligocki et al. 1985)
Sweden			<loq-0.50		0.01-0.43		(Thüren &Larsson 1990)
Canada			0.50-11.0		7.00-39.0		(Makepeace et al. 1995)
Denmark			1.30		32.0		(Kjohlholt et al. 1997)
Denmark			<loq-1.60		1.30-30.0		(Boutrup &Plesner 2001)
Netherlands	0.01-0.02	0.24-0.43	0.28-0.88	0.14-0.26	0.69-1.70	0.04-0.25	(Vethaak et al. 2005)
France	0.12	0.33	0.59	0.08	0.42	0.01	(Teil et al. 2006)
France	0.07-0.11	0.14-0.25	0.10-0.16	0.02-0.06	0.36-0.85	<loq-0.03	(Dargnat 2008)
Norway					5.00		(Björklund et al. 2009)
Min	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	
Max	0.12	0.43	11.0	0.26	39.0	0.25	n = 9
Med	0.06	0.33	0.61	0.16	0.77	0.05	

At the scale of Europe, data have shown that PAE concentrations in rain water seem to decline, which implies that the environment in European countries is exposed to decreasing contamination. In addition, data show that PAE concentrations in rain water are more important in Northern European countries than Southern European countries, which implies that the fate of PAE in the atmosphere could be governed by atmospheric currents. A similar phenomenon has been observed

for alkylphenols (Bergé et al. 2012a). Dargnat (2008) emphasized that passive volatilization from buildings, in urban areas, was the prevailing source of phthalate in rain water. Author therefore concluded that phthalate uses in building materials constitutes a significant source of contamination. Finally, Vethaak et al. (2005), in the Netherlands, reported that most of phthalates present in rain water were at concentrations comparable to those in surface water.

2.4.URBAN AREAS

2.4.1. Sewer contamination

2.4.1.1. Industrial, man-made and residential wastewater

As reported in Table 35 and Figure 11, only a few measurements of PAEs have been performed in wastewater (4-5 references for each type of wastewater). Industrial DEHP levels were in the 0.01 to 4,400 µg.l^{-1} range (median: 34.6 µg.l^{-1}), i.e. twice as low as levels in residential wastewater (3.30-160 µg.l^{-1}; median: 61.3 µg.l^{-1}) and in man-made wastewater (0.60-470 µg.l^{-1}; median: 66.0 µg.l^{-1}). In Europe and North America, it has been reported that high DEHP and other phthalate concentrations were measured in industrial wastewater.

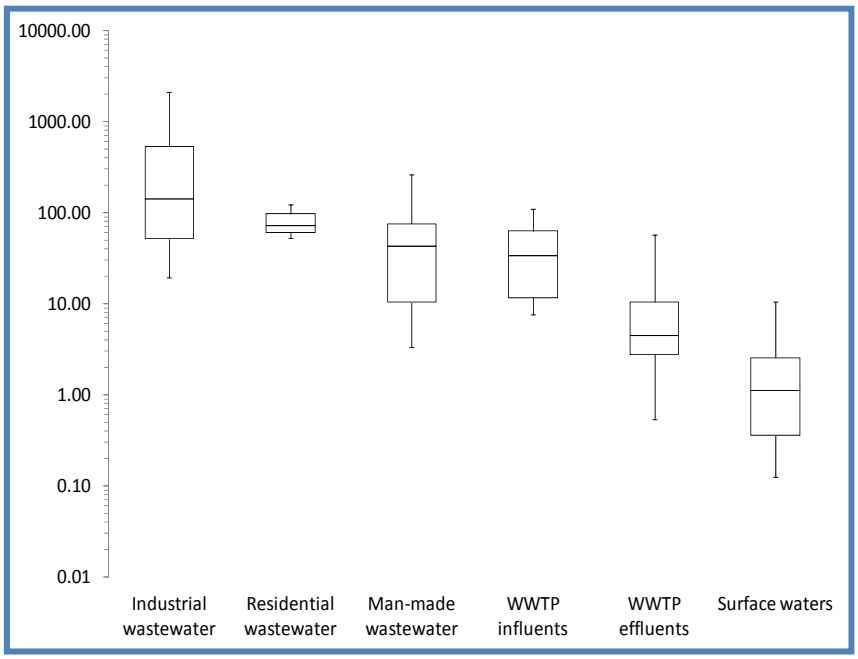


Figure 11: Total PAE (DMP + DEP + DnBP + BBP + DEHP + DnOP) concentrations (in µg.l^{-1}) in liquid matrices (WWTP: Wastewater Treatment Plant - global scale)

In the USA for instance, DEHP levels of 4,400 µg.l^{-1} were measured in untreated industrial wastewater (Clark et al. 2003). Similarly, Jackson and Sutton (2008) quoted DEHP, DEP and DnBP levels reaching 2,700, 100 and 120 µg.l^{-1} in industrial laundry and adhesive manufacturer wastewaters in the USA. Both studies led by Vethaak et al. (2005) and Sanchez-Avila et al. (2009) showed that levels between 45-100 µg.l^{-1} have also been measured in residential wastewater in the Netherlands and Spain. Some authors mentioned that the high concentrations measured in Maresme wastewater (Catalonia, Spain) and Parisian sewer network (France) would point out that PAE are still being produced and used in industrial, household and agricultural formulations despite the implementation of European regulations (EU 2004, 2005a, 2007) restricting their use within the EU to levels < 0.1% (Bergé et al. 2012c, Sanchez-Avila et al. 2009).

Table 35: Industrial, man-made and residential wastewater concentrations (in µg.l^{-1})

Location	Type	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA	Textile		3.20					(IPCS 2003)
France	Textile					282		(INERIS 2007)
France	Laundry					470		(INERIS 2007)
USA	Diaper service		<loq-1.00	12.0	0.20	0.63	<loq-0.15	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Pet wash		1.30	0.76	2.30	6.50	1.60	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Veterinary clinic		<loq-51.0	<loq-18.0	<loq-7.10	<loq-11.0	<loq-7.70	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Hospital		<loq-1.00	<loq-0.36	0.82	2.70	<loq-0.15	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Medical clinic		<loq-0.98	0.66	0.74	1.00	<loq-0.15	(Jackson &Sutton 2008)
Spain	Industrial-Residential	0.28-4.94	27.5-192	<loq-33.6	<loq-5.70	9.88-287		(Sanchez-Avila et al. 2009)
Netherlands	Residential	0.39-6.20	4.10-44.0	0.38-51.0	0.56-4.90	13.0-100	0.26-2.40	(Vethaak et al. 2005)
USA	Residential		4.00	<loq-0.36	0.76	9.10	0.60	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Residential		9.10	<loq-0.34	1.00	3.30	<loq-0.14	(Jackson &Sutton 2008)
Spain	Residential	0.45-1.12	44.0-45.9		0.23-0.29	19.5-20.2		(Sanchez-Avila et al. 2009)
France	Sewer network		5.23-17.7	0.60-3.31	0.46-3.91	39.48-161		(Bergé et al. 2012c)
USA	Industrial activities					0.01-4,400		(Clark et al. 2003)
USA	Manufactured factory		60.0					(IPCS 2003)
Netherlands	Industrial efluents	<loq-1.30	0.35-5.20	0.69-21.0	0.17-1.30	1.00-150	0.01-2.80	(Vethaak et al. 2005)
France	Paper pulp					61.0		(INERIS 2007)
France	Dyeing					41.0		(INERIS 2007)
France	Leather					68.0		(INERIS 2007)
France	Painting					1,300		(INERIS 2007)
France	Chemistry					280		(INERIS 2007)
USA	Plastic manufacturer		<loq-1.00	0.36	2.30	49.0	10.0	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Paper manufacturer		<loq-1.00	<loq-0.36	0.14	6.80	<loq-0.15	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Beverage manufacturer		<loq-20.0	<loq-7.1	<loq-2.70	<loq-4.10	<loq-2.90	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Adhesive manufacturer		<loq-100	120	39.0	47.0	<loq-15.0	(Jackson &Sutton 2008)
USA	Industrial laundry		<loq-24.0	86.0	95.0	2,700		(Jackson &Sutton 2008)
USA	Residential laundry		16.0	<loq-3.6	<loq-1.40	66.0	13.0	(Jackson &Sutton 2008)
Spain	Industrial effluents	0.15-7.05	22.2-53.6		<loq-10.0	8.00-36.4		(Jackson &Sutton 2008)
Man-made wastewater	Min	0.28	1.30	0.76	0.20	0.63	0.15	
	Max	4.94	192	33.6	5.70	470	7.70	n = 4
	Med	2.61	3.20	6.90	1.50	66.0	1.60	
Residential wastewater	Min	1.00	0.35	0.34	0.23	3.30	0.07	
	Max	1.12	45.0	51.0	4.90	161	2.40	n = 4
	Med	1.06	9.48	1.29	1.57	61.3	0.60	
Industrial wastewtaer	Min	0.15	0.35	0.36	0.14	0.01	0.01	
	Max	7.05	100	120	95.0	4,400	15.0	n = 5
	Med	1.96	10.0	2.20	1.83	34.6	0.80	

2.4.1.2. Wastewater Treatment Plant Influent

As opposed to industrial, man-made and residential wastewater, a large number of WWTP samples have been analyzed for PAEs (see Table 36, i.e. 16 references). Moreover, according to these concentrations, the PAE median levels reported for WWTP influent were in the same order of magnitude than residential and man-made wastewater but in the lower range of industrial wastewater (PAE: 50.7 µg.l^{-1} in WWTP influent vs 72.6, 42.8 and 139.9 µg.l^{-1} in these types of wastewater, respectively, Figure 11) (Bergé et al. 2012b, Jackson &Sutton 2008, Sanchez-Avila et al. 2009). The variations in PAE concentrations among WWTP influent has been further investigated using published data, which have provided sufficient data collected for geographical areas including Europe and North America (Figure 12). Surprisingly, no data was available for Chinese plants. This figure also points out the 10th and 90th percentiles (i.e. "the whiskers") as well as the 25th and 75th percentiles ("boxes"); the medians are also highlighted. PAE median concentrations in samples from North America and Europe were quite similar: 49.5 and 51.8 µg.l^{-1}, respectively. It is also interesting to note that European countries display only a few outliers to the high side. In Spain and France, these outlier concentrations typically exceed 160 and 100 µg.l^{-1}, i.e. 2-3 times the average level, respectively. These outliers are not yet explained, although the presence of heavily loaded industrial effluent could be hypothesized. Additionally, the database analysis indicates that the PAE concentrations measured in French influent were quite similar to those measured in Europe except

in Spain, where DEHP concentrations in influent were significantly lower; i.e. 5 times the average level. This difference could be due to the lower DEHP's consumptions in Spain where this congener was found in lower levels than in other European countries.

Table 36: WWTP influent concentrations of PAE (in µg.l^{-1})

Location	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
Finland	<loq-1.00	6.00-11.0	6.00-8.00	3.00-5.00	28.0-66.0	<loq-1.00	(Marttinen et al. 2003)
Finland	<loq-1.00	5.00-74.0	3.00-9.00	<loq-3.00	28.0-122	<loq-2.00	(Marttinen et al. 2003)
Finland		<loq-10.0	4.00-6.00	<loq-2.00	83.0	<loq-1.00	(Marttinen et al. 2003)
Denmark			<loq-1.03	0.05-0.97	13.1-44.3	0.22-0.79	(Fauser et al. 2003)
Sweden		0.19	0.15		0.27		(Bendz et al. 2005)
Australia		0.39	0.14	0.06	20.3		(Tan et al. 2007)
France					55.0		(INERIS 2007)
Spain		0.68	0.62		1.90		(Regueiro et al. 2008)
USA		<loq-10.0	<loq-3.60	14.0	33.0	4.20	(Jackson &Sutton 2008)
USA		<loq-10.0	<loq-3.60	1.90	9.20	<loq-1.5	(Jackson &Sutton 2008)
Denmark					8.10-31.0		(Seriki et al. 2008)
Canada					70.0		(Barnabé et al. 2008)
Canada					41.0		(Barnabé et al. 2008)
France	0.82	7.71	1.10	1.12	22.5	0.10	(Dargnat et al. 2009)
Spain	0.60	50.7	46.8	0.67	47.9		(Sanchez-Avila et al. 2009)
Austria	<loq-2.40	0.77-9.20	<loq-8.70	0.31-3.20	3.40-34.0	<loq-1.10	(Clara et al. 2010)
Austria	0.26-0.41	1.20-2.00	<loq-0.47	<loq-0.11	4.40-8.80		(Clara et al. 2010)
Austria	0.43-0.81	2.20-2.70	0.15-0.41	0.11-0.26	4.10-13.0	<loq-0.10	(Clara et al. 2010)
France					52.8		(Martin-Ruel et al. 2010)
Spain		1.05-2.59	0.20-0.55		4.23-4.65		(Reyes-Contreras et al. 2011)
Spain		1.90-3.98	0.12-0.20		7.50-9.91		(Reyes-Contreras et al. 2011)
Spain	<loq-7.47	2.11-5.76	0.23-1.99	0.25-0.31		0.24-5.91	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	0.31-9.13	0.14-5.91	<loq-0.76			0.27	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	0.36-93.3	0.12-4.34	0.59-2.24			0.22-0.25	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	3.94-10.6	<loq-0.96	0.23-1.54			<loq-3.54	(Bizkarguenaga et al. 2012)
France		7.00-36.0	1.86-6.01	0.97-2.29	32.4-71.9		(Bergé et al. 2012b)
Min	0.26	0.19	0.14	0.06	0.27	0.10	
Max	93.3	74.0	46.8	14.0	122	5.91	n = 16
Med	0.89	9.81	1.86	1.29	38.10	0.50	

2.4.1.3. Wastewater Treatment Plant Effluent

Understanding the biodegradation processes of phthalic compounds proves to be a critical factor in predicting the fate of these compounds in the environment. From an overall standpoint, the removal of PAE at conventional activated sludge WWTPs has been well documented (Barnabé et al. 2008, Dargnat et al. 2009, Marttinen et al. 2003, Tan et al. 2007). Most of studies reported removal up to 90%. Additionally, recent study conducted by Bergé et al. (2012b) and Gasperi et al. (2010) explained that biofiltration coupled to physicochemical lamellar clarification could be an alternative to activated sludge tanks for today plant built in large urbanized areas where the building pressure makes available land scarce. A large number of samples from WWTP effluent have been analyzed with respect to PAEs (see Table 37). Generally speaking, effluent concentrations lie in the range of 0.02-49.9 µg.l^{-1} (mean: 0.80 µg.l^{-1}) for DEP and 0.02-69.0 µg.l^{-1} (mean: 2.44 µg.l^{-1}) for DEHP, with PAE ranges extending from 0.07 to 108 µg.l^{-1}. As the same way of WWTP influent, no clear difference has been observed for PAE concentrations in final effluent anywhere in the world (Figure 12). Median PAE concentrations in the samples from North America and Europe were quite similar, lying in the 4.85-5.35 µg.l^{-1} range. As previously mentioned for WWTP influent, European effluent has exhibited a few high outliers. In Spain, these outlier concentrations typically exceeded 50 µg.l^{-1}; i.e. 10 times the average level. The little availability of phthalate data's before 2000 does not allow defining a trend of these compounds in the discharges of WWTP. Surprisingly, the PAE median concentration measured in Spanish WWTP effluent exceeded that in WWTP influent. However, no explanation was able to be brought by those authors to elucidate this difference, but the WWTP's efficiency could however be subject to questioning.

Table 37: WWTP effluent concentrations of PAE (in µg.l^{-1})

Location	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
Finland			2.00		2.00	<loq-1.00	(Marttinen et al. 2003)
Finland	<loq-1.00	<loq-4.00	<loq-6.00	<loq-1.00	2.00-8.00		(Marttinen et al. 2003)
Finland					4.00		(Marttinen et al. 2003)
Denmark			0.18-2.50	0.06-0.27	0.11-2.65	0.01-0.03	(Fauser et al. 2003)
Netherlands	<loq-032	0.30-0.93	0.42-0.84	0.07-0.29	0.47-2.40	<loq-0.02	(Vethaak et al. 2005)
Sweden		0.02	0.03		0.02		(Bendz et al. 2005)
Norway		7.90-9.90			0.50		(Vogelsang et al. 2006)
Australia		0.02	0.05	0.02	0.36		(Tan et al. 2007)
France		0.43			0.55		(INERIS 2007)
Spain		<loq-1.0	<loq-0.36	0.84	2.90		(Regueiro et al. 2008)
USA		<loq-1.0	0.57	0.74	1.00		(Jackson &Sutton 2008)
USA		<loq-1.0	5.50	<loq-0.14	0.21		(Jackson &Sutton 2008)
Denmark					0.30-6.10		(Seriki et al. 2008)
Canada					54.0		(Barnabé et al. 2008)
France	0.08	0.78	0.15	0.30	5.42	0.02	(Dargnat et al. 2009)
Spain	0.13	49.8		0.01	9.43		(Sanchez-Avila et al. 2009)
Austria	<loq-0.19	<loq-1.10	<loq-2.40	0.09-1.40	0.08-6.60	<loq-0.26	(Clara et al. 2010)
Austria		<loq-0.10			<loq-0.28		(Clara et al. 2010)
Austria					<loq-1.30		(Clara et al. 2010)
France					4.20		(Martin-Ruel et al. 2010)
Spain	<loq-7.18	0.23-0.40	0.22-7.92		0.39-0.41	0.21-30.8	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	6.25-11.7	0.20-1.02	<loq-10.9			0.22-0.27	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	2.07-11.2	0.36-1.06	0.21-1.34		0.31	0.23-0.29	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	7.97-13.4	0.15-0.51	0.20-1.90	1.14		3.26-9.06	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Austria					<loq-6.60		(Clara et al. 2012)
Spain		15.7-40.9	3.33-58.9		4.17-69.0		(de los Rios et al. 2012)
Spain		0.03-3.21			1.72-9.22		(Sanchez-Avila et al. 2012)
France		0.46-6.77	0.01-0.93	0.01-0.21	0.95-6.43		(Bergé et al. 2012b)
Min	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	
Max	13.4	49.8	58.9	1.40	69.0	30.8	n = 20
Med	0.34	0.80	0.57	0.18	2.44	0.24	

According to our review, PAE can display moderate (50%) to high (94%) removal rates. In addition, a study conducted by Vogelsang et al. (2006) explained that chemical and biological treatment eliminate from 50-60% of phthalates in a Norwegian WWTP. In Spain, Sanchez-Avila et al. (2009) reported PAE removal efficiency of 68%. Finally, a study led by Marttinen et al. (2003) explained that DEHP has been removed from wastewater with the efficiency of 94%. In addition, both studies conducted by Fauser et al. (2003) and in EU (2008a) reported similar removal efficiencies for DEHP. Ordinary, phthalates are removed by different processes occurring within WWTP, including solid settlement, sorption to sludge, volatilization, biodegradation, hydrolysis and/or photolysis (Rogers 1996). Sorption on sludge is considered to be one of the major pathways for PAE removal in WWTP. Moreover, even if DEHP may be considered in herently biodegradable under aerobic conditions (Staples et al. 1997), it was not removed by the biological pathway. A study conducted by Gavala et al. (2004) showed that enzymatic pretreatment increased DEHP biodegradation rate in secondary sludge. Furthermore, it showed that recirculating sludge and thus retaining specific micro-organisms could stabilize removal capacity up to 86% whereas continuous flow had a varying removal of 77-88% (Oliver et al. 2005, 2007). Alternatively, Vogelsang et al. (2006) and Staples et al. (1997) reported that DEP, a soluble and biodegradable compound's under aerobic conditions, has been removed during biological treatment process, although it has not been significantly eliminated by sedimentation at any of chemical or mechanical processes. As a general rule, in WWTP effluent, DEHP is expected to be the most abundant congener. Phthalates' distribution is however lightly different with a higher proportion of DnBP and DEP (Figure 13).

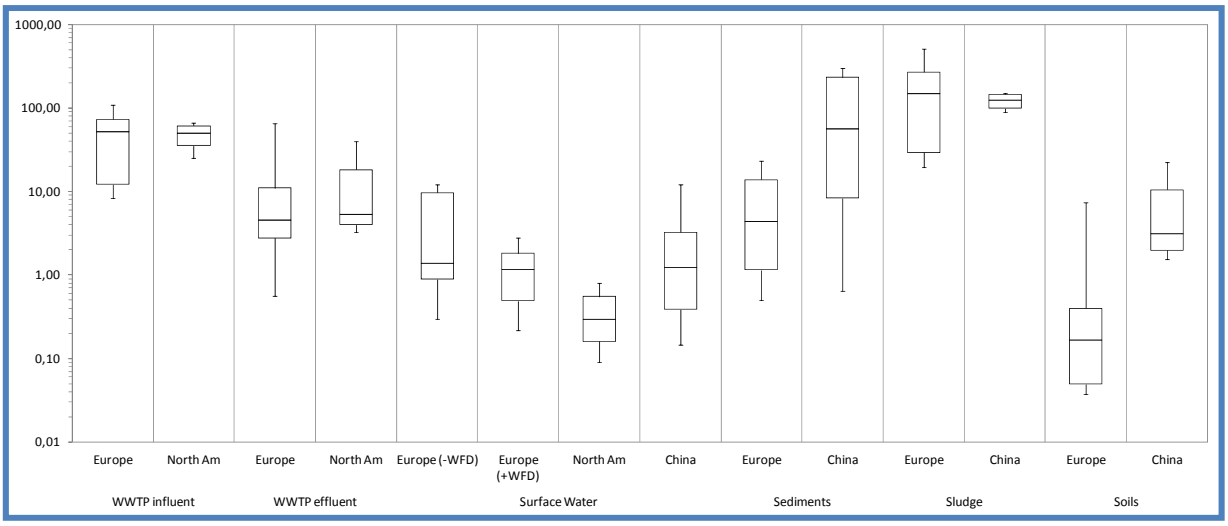


Figure 12: Distributions of total PAE (DMP + DEP + DnBP + BBP + DEHP + DnOP) concentrations (µg.l^{-1}) and contents (mg/kg.dw) in WWTP influent and effluent, surface water, sediments, sludge and soils from various locations (WFD: Water Framework Directive; North Am: North America)

2.4.2. Wastewater Treatment Plant Sludge

As mentioned above, sorption on sludge is considered to be one of the major pathways for PAE removal in WWTP (Barnabé et al. 2008, Cai et al. 2007, Clara et al. 2010, Kinney et al. 2006) (Figure 13). A large number of samples have been analyzed for PAEs (see Table 38, i.e. 30 references). In accordance with his predominance in wastewater, Harrison et al. (2006) and Tan et al. (2007) showed that DEHP was the most abundant phthalate in sludge (Figure 13). In addition, most studies have reported significant DEHP levels in sludge, i.e. in the range of 150-600 mg/kg.dw. For example, levels up to 3,514 mg/kg.dw in digested sludge from Spain (Abad et al. 2005), 661 mg/kg.dw in digested sludge from Sweden (Sweetman 1994) and 578 mg/kg.dw in digested sludge from USA (Staples et al. 1997) have been recorded.

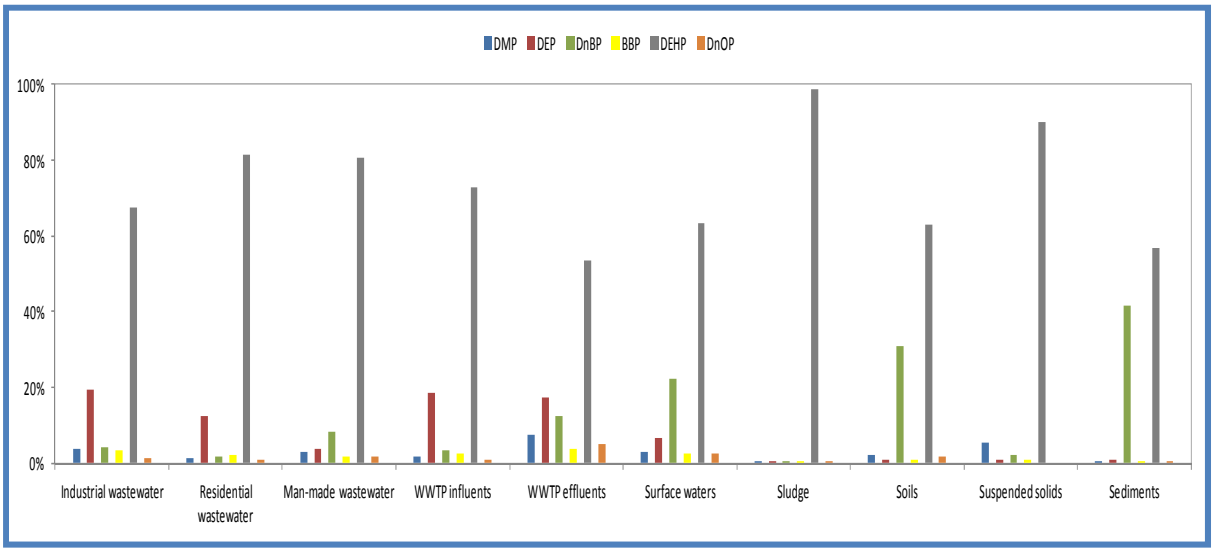


Figure 13: Evolution in the distribution of DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP and DnOP through the environmental cycle (WWTP: Wastewater Treatment Plant)

Table 38: PAE contents in WWTP sludge (in mg/kg.dw)

Location	Type	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
Canada	Final					3.00-176		(Webber &Lesage 1989)
Canada	Final					1.60-245		(Webber &Nichols 1995)
Germany	Final			9.70		8.00		(Petrovic &Barcelo 2000)
Austria	Final			<loq-0.69		<loq-47.0		(Gangl et al. 2001)
China	Final	0.02-2.00	0.01-11.0	0.04-3.70	0.02-35.0	<loq-108	<loq-6.60	(Cai et al. 2007)
Norway	Final					27.0-115		(Jaganyi 2007)
Sweden	Final					25.0-661		(Jaganyi 2007)
Denmark	Final					3.90-170		(Jaganyi 2007)
Denmark	Final					3.46-40.6		(Seriki et al. 2008)
Australia	Primary					134		(Tan et al. 2007)
Austria	Primary	0.07-0.09	0.04-0.09	0.27-0.85	0.14-0.38	20.0-27.0	0.13-0.26	(Clara et al. 2010)
USA	Secondary					3.46-31.7		(Kinney et al. 2006)
Sweden	Digested					25.0-661		(Sweetman 1994)
Finland	Digested					163		(Marttinen et al. 2003)
USA	Digested					3.33		(Kinney et al. 2008)
USA	Amended					163-578		(Staples et al. 1997)
Denmark	Amended			0.02-260		3.00-170		(Torslov et al. 1997)
Germany	Amended					170		(Schnaak et al. 1997)
Germany	Amended					1.50-5.10		(Schaecke &Kape 2003)
UK	Amended	0.30	0.02	0.39	0.20	0.32-0.55	0.57	(Gibson et al. 2005)
Spain	Amended					2.00-3,514		(Abad et al. 2005)
Denmark	Amended		1.52	1.30	1.17		1.24	(Laturnus &Gron 2007)
Denmark	Amended		0.91	0.56				(Laturnus &Gron 2007)
Spain	Amended					13.0-345		(Aparicio et al. 2009)
Norway	Compost					1.00-140		(Paulsrud et al. 2000)
Taiwan	Aerobically					143		(Cheng et al. 2001)
Taiwan	Anaerobically					105-153		(Cheng et al. 2001)
Germany	Spin-dried			0.20-1.70		28.0-154		(Fromme et al. 2002)
France	Spin-dried					72.1		(Dargnat et al. 2009)
Austria	Excess	<loq-0.06	0.06-0.13	0.64-1.20	0.12-0.25	22.0-29.0	0.06-0.12	(Clara et al. 2010)
Canada	Press-filtered					80.0-90.0		(Barnabé et al. 2008)
USA						<loq-58.3		(Clark et al. 2003)
Germany						0.90-110		(Fragermann 2003)
USA						<loq-310		(EPA 2009)
	Min	0.02	0.01	0.04	0.02	0.32	0.08	
	Max	2.00	11.0	260	35.0	3,514	6.60	n = 29
	Med	0.19	0.45	0.53	0.23	60.3	0.20	

Additionally, recent study conducted by Clara et al. (2010) explained that PAE sorption importance and phthalate removals via sludge increased with the molecular weight, and is therefore depending on the molecular weight (Table 32). As a complement, authors reported that proportional mass fraction removed with the sludge amounts to 3% for DMP, 1% for DEP, 76% for DnBP, 21% for BBP and 78% for DEHP. Generally speaking, sludge contents lie in the range of 0.02-2.00 mg/kg.dw (mean: 0.19 mg/kg.dw) for DMP, 0.01-11.0 mg/kg.dw (mean: 0.45 mg/kg.dw) for DEP and 0.32-3,514 mg/kg.dw (mean: 60.3 mg/kg.dw) for DEHP. It is interesting to note that certain phthalates display only a few outliers to the high side. For DnBP and DnBP and BBP, these outlier contents typically exceed 260 and 35 mg/kg.dw, respectively, i.e., 490 and 150 times the average level (0.53 and 0.23 mg/kg.dw, respectively). The little availability of phthalate removal efficiencies' in biosolids suggested that heat drying and anaerobic digestion were less effective at reducing phthalates, particularly DEHP, than composting. As a complement, both studies conducted by Gibson et al. (2005) and Williams (2007) reported that composting removes between 64 and 70% of DEHP, respectively. Based on our database, PAE contents are statistically close regardless of the location considered, especially between European and Chinese samples, and moreover DEHP contents have been decreasing in both anaerobically-digested sludge and final sludge.

2.4.3. Stormwater

Although it has been established that stormwater is responsible for the spread of pollutants, especially in urban areas, data concerning the emission, occurrence and fate of PAE in stormwater

remains poorly reported (Björklund et al. 2009, Clara et al. 2010, Makepeace et al. 1995, Pitt et al. 1999, Rule et al. 2006, Zgheib et al. 2012). According to these authors, phthalates in stormwater originated from plasticizers in PVC, paints, building materials, etc. Interestingly, PAE are not chemically bound to the material and may migrate from products during use and disposal (Cadogan et al. 1993). DEHP has been measured at concentrations between 0.45 and 24.0 $\mu g.l^{-1}$ in urban stormwater in Austria (Clara et al. 2010). DEHP was also measured in all urban and suburban samples between 3 and 58 $\mu g.l^{-1}$ (Zgheib et al. 2012). Such levels were higher to those previously reported for stormwater in Sweden (5 $\mu g.l^{-1}$, (Björklund et al. 2009) and in London (0.75 to 1.25 $\mu g.l^{-1}$, (Rule et al. 2006)). Finally, screening performed in the 1990s revealed higher concentrations of phthalates in stormwater compared to results from studies performed in 2000s, from less than ten times higher for DnOP and DEHP (Makepeace et al. 1995) up to 140 times higher for BBP (Björklund et al. 2009, Pitt et al. 1999). The higher concentrations measured in older studies may be explained by the difference between phthalates uses a decade ago and the current situation.

2.5.NATURAL ENVIRONMENT

2.5.1. Surface water

Surface water is commonly considered as the natural compartment most affected by human pressures, since this water is subjected to the discharges of treated and/or untreated wastewater and/or stormwater (Lin et al. 2009). Throughout the world therefore, the occurrence and fate of PAE in surface water have been well documented, as demonstrated by the 28 references pertaining to surface water contamination (see Table 39).

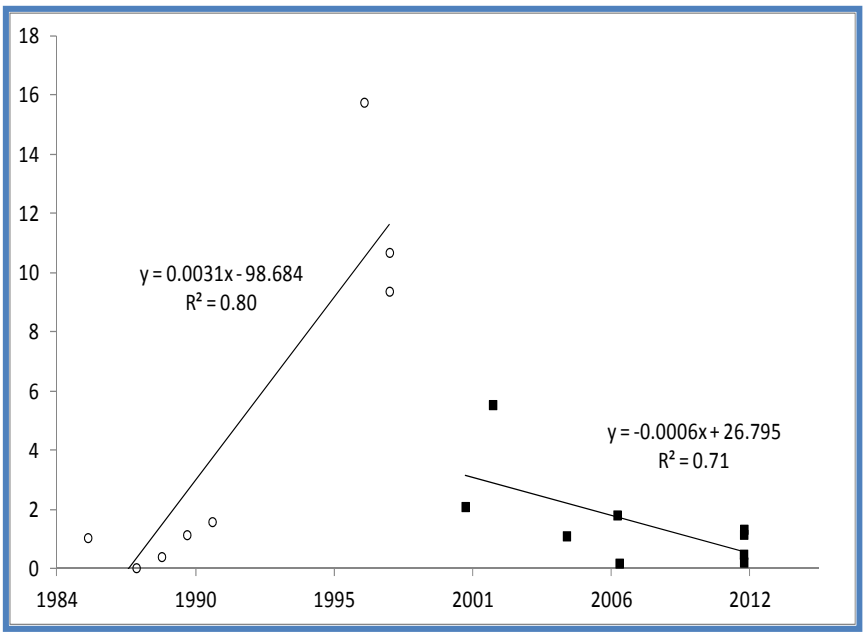


Figure 14: Historical trend lines for the median total PAE (DMP + DEP + DnBP + BBP + DEHP + DnOP) concentrations (in $\mu g.l^{-1}$) in European surface water. The dots represent samples collected before implementation of the Water Framework Directive, whereas the squares depict samples collected after its implementation

First, close attention must be paid when comparing concentrations reported in the literature, since industrialized and urbanized watershed have been monitored (Long et al. 1998, Sha et al. 2007, Tan 1995, Vitali et al. 1997, Yuan et al. 2002, Zhu &Qiu 2011). Globally and at the world scale, PAE

contamination in surface water vary from few µg.l^{-1} to several decade of µg.l^{-1}. The variations in PAE concentrations in surface water can be examined using published data, which provide sufficient details for determining the statistical distribution of concentrations. Figure 12 summarizes data for three geographical areas, namely Europe, North America and China. The median DEHP concentrations for Europe and China are very similar, i.e. 1.05 and 1.11 µg.l^{-1}, respectively; the median concentration in the North American samples is relatively lower (0.27 µg.l^{-1}). Moreover, median PAE concentrations in the North American samples (0.29 µg.l^{-1}) are notably lower than the Chinese (1.24 µg.l^{-1}) and European samples (1.18 µg.l^{-1}).

Table 39: Surface water concentrations of PAE (in µg.l^{-1})

Location	Type	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA	River					0.50-1.00		(Sheldon &Hites 1979)
USA	Estuary					0.21-0.77		(Ray et al. 1983)
USA	River					0.01-0.70		(DeLeon et al. 1986)
Sweden	River					0.30-1.80		(Thüren 1986)
Germany	River					0.03-0.04		(Ernst et al. 1988)
UK	River					0.40-1.90		(Fatoki &Vernon 1990)
UK	Bay					0.98-2.20		(Law et al. 1991)
Malaysia	Estuary					3.10-64.3		(Tan 1995)
Italy	River					0.30-31.2		(Vitali et al. 1997)
UK	River					0.74-18.0		(Long et al. 1998)
Netherlands	Estuary				<loq-0.50	0.04-1.90		(Belfroid et al. 1999)
Spain	River		0.60	0.40		1.10		(Penalver et al. 2001)
Spain	Fishing port	1.60	1.40	1.30	0.50	2.10		(Penalver et al. 2001)
Spain	Industrial port	2.10	1.80	1.90	1.10	3.20		(Penalver et al. 2001)
Japan	Bay	0.01-0.09	<loq-0.31	0.01-0.54	<loq-0.06			(Suzuki et al. 2001)
Taiwan	Bay		<loq-2.50	1.00-13.5		<loq-18.5		(Yuan et al. 2002)
Germany	River			0.50		0.08-10.0		(Fromme et al. 2002)
Netherlands	River				0.01-1.00			(Vethaak et al. 2002)
Netherlands	Sea				0.01-1.80			(Vethaak et al. 2002)
China	River			3.39-12.6		<loq-1.90		(Zhang &Chen 2003)
Netherlands	River	0.01-0.19	0.07-2.30	0.07-3.10	0.01-1.80	0.90-5.00	<loq-0.08	(Vethaak et al. 2005)
Sweden	River		0.01-0.03	0.02-0.06		0.01-0.04		(Bendz et al. 2005)
China	River	<loq-1.40	0.26-1.28	0.05-3.91			0.10-0.80	(Li et al. 2006)
Spain	Estuaries	0.01-0.18	0.31-1.31	0.25-0.58	0.01-0.03	0.32-0.46	0.08-0.09	(Prieto et al. 2007)
Spain	Sea	0.01	0.03	0.08	0.01	0.06		(Prieto et al. 2007)
China	River	0.10-0.25	0.16-0.44	4.28-21.0		0.34-24.0	<loq-0.79	(Sha et al. 2007)
China	Tributaries	<loq-0.58	0.01-1.09	9.24-26.0		3.91-31.8	<loq-7.10	(Sha et al. 2007)
USA	River			0.14-4.14	0.04-0.35			(Solis et al. 2007)
USA	River			0.16-1.36	0.07-0.14			(Solis et al. 2007)
Spain	Estuary	0.21-0.28	0.07	1.25-1.26	0.05	0.22	0.03	(Prieto et al. 2008)
Spain	Sea	0.22-0.25	0.04	0.25-0.40	0.06	0.17	0.03	(Prieto et al. 2008)
China	River	<loq-0.09	0.02-0.32	0.94-3.60				(Zeng et al. 2008)
France	River		0.07-0.18	0.07-0.32		0.16-0.31		(Dargnat et al. 2009)
China	River					0.62-15.2	0.04-0.21	(Zhu &Qiu 2011)
Iran	River	0.87	0.67					(Hadjmohammadi et al. 2011)
Iran	Sea	0.49	0.52					(Hadjmohammadi et al. 2011)
Canada	Sea			0.18-3.00		0.01-0.95		(Keil et al. 2011)
USA	Sea					0.06-0.64		(Keil et al. 2011)
China	River			0.11-0.29		<loq-0.84		(He et al. 2011)
Spain	Sea	<loq-0.14	0.02-0.48		<loq-0.10	0.03-0.62		(Sanchez-Avila et al. 2012)
Spain	Port	<loq-0.01	0.02-0.87		<loq-0.80	0.06-5.97		(Sanchez-Avila et al. 2012)
Spain	River-sea		0.07-0.16		<loq-0.08	0.02-0.21		(Sanchez-Avila et al. 2012)
Spain	River		0.05-0.28		<loq-0.02	0.12-4.98		(Sanchez-Avila et al. 2012)
China	River	0.03-1.45	0.03-0.71	0.02-1.35	0.01-0.86	0.02-5.58	0.04-0.12	(Shi et al. 2012)
China	River	0.02-0.13	0.01-0.09	0.06-7.19	0.02-0.07	0.23-28.4	0.01-0.34	(Zhang et al. 2012)
Min		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
Max		2.10	2.50	26.0	1.80	64.3	7.10	n = 33
Med		0.05	0.11	0.37	0.04	1.00	0.04	

It is also interesting to note that all geographical areas displayed a few high outliers. In United Kingdom (Long et al. 1998), these outlier concentrations typically exceeded 15 µg.l^{-1}; i.e. 12 times the average level. In addition, in China (Sha et al. 2007), these outlier concentrations typically exceeded

28 µg.l^{-1}; i.e. 20 times the average level. It is obvious from the database that PAE concentrations in European surface water first increased before undergoing a decrease due to the tighter regulations (EU 2004, 2005a, 2007). It would be appropriate to treat these datasets as two separate time series (Figure 14). The first series contains the samples from European countries before adoption of the Water Framework Directive (Belfroid et al. 1999, Ernst et al. 1988, Fatoki &Vernon 1990, Law et al. 1991, Long et al. 1998, Thüren 1986, Vitali et al. 1997), all of them exhibit PAE concentrations from 0.04 to 15.8 µg.l^{-1}. The second series is composed of samples from European countries after the WFD implementation (Bendz et al. 2005, Fromme et al. 2002, Penalver et al. 2001, Prieto et al. 2007, Sanchez-Avila et al. 2012, Vethaak et al. 2005), revealing lower concentrations, i.e. of about 1.16 µg.l^{-1} for the sum of PAE. The PAE concentrations plotted as a function of time for these two series are shown in Figure 14. In contrast, concentrations measured in the Chinese surface water are increasing since the last decade (see Table 39). This is the result of the constant increase of industrialization, consumptions of phthalates and absence of regulation in China and more generally in developing countries (Chen et al. 2012, Li et al. 2006, Sha et al. 2007, Zeng et al. 2008, Zhu &Qiu 2011).

Most studies focusing on surface water analyze only the dissolved phase, hence only a few results are available for suspended solids (Table 40; four references available). According to these four studies, levels of phthalates in suspended solids range from a few to 630 mg/kg.dw (Table 40). Such contamination levels may be explained by the high hydrophobicity of DEHP and DnBP (with respect to their Log K_{ow}; see Table 32), which leads to sorption and accumulation of these compounds on suspended solids (Gounaris et al. 1993, Sha et al. 2007). For lower hydrophobic compounds, contents are lower, i.e. about between 0.05 and 0.20 mg/kg for all compounds, except DEHP (0.70-630 mg/kg). Finally, suspended solids may, however, play a key role in aquatic systems since, under low-flow conditions, particles can settle and contribute to sediment formation, thus yielding contaminant stocks (Figure 10 and Figure 15). This phenomenon has been demonstrated for some heavy metals, pesticides and PCBs by Zgheib et al. (2012).

Table 40: PAE contents in suspended solids (in mg/kg.dw)

Location	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
Netherlands	<loq-16.0	<loq-2.69	<loq-4.10	<loq-3.00	<loq-19.0		(Vethaak et al. 2005)
Netherlands					0.79-11.4		(Peijnenburg &Struijs 2006)
Netherlands					0.70-14.6		(Peijnenburg &Struijs 2006)
Netherlands					0.97-19.3		(Peijnenburg &Struijs 2006)
China	0.49-3.01	<loq-0.13	17.6-57.8		5.40-630		(Sha et al. 2007)
France					0.91-25.1		(Gasperi et al. 2008)
Min					0.70		
Max	16.0	2.69	57.8	3.00	630		n = 4
Med	0.22	0.04	0.09	0.02	4.23		

2.5.2. Sediments

Several sediment samples have been collected from rivers and lakes across Europe, North America and developing countries (particularly China and India) (Fromme et al. 2002, Liu et al. 2010, Sha et al. 2007, Vethaak et al. 2005, Vitali et al. 1997, Yuan et al. 2002, Zeng et al. 2008). The amount of DnBP and DEHP measured in these samples (see Table 41; 23 references) varied from 0.01 to 115 mg/kg.dw (median, 0.44 and 1.90 mg/kg.dw, respectively).

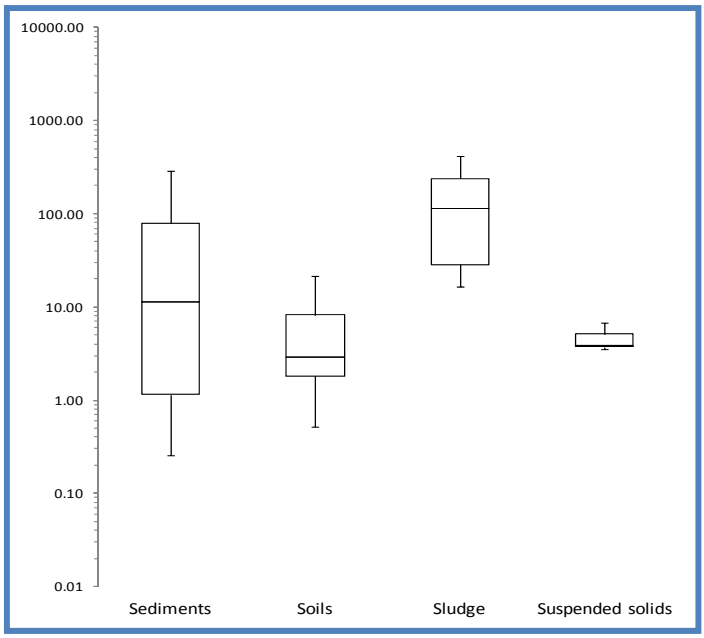


Figure 15: Total PAE (DMP + DEP + DnBP + BBP + DEHP + DnOP) contents (in mg/kg.dw) in solids matrices - global scale

Table 41: PAE contents in sediments (in mg/kg.dw)

Location	Type	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA	River					0.04-16.0		(Ray et al. 1983)
UK	River					1.20		(Preston &Al-Omran 1989)
Malaysia	River			0.25		0.49-15.0		(Tan 1995)
Singapore	Bay					0.89-2.79		(Chee et al. 1996)
Italy	River			<loq-0.03		0.06-0.49		(Vitali et al. 1997)
UK	River					0.84-115		(Long et al. 1998)
Germany	River			0.45		0.21-8.44		(Fromme et al. 2002)
Taiwan	River		0.10-1.10	0.30-30.3	<loq-1.80	0.50-23.9		(Yuan et al. 2002)
China	River			0.02-0.05		0.03-0.05		(Zhang &Chen 2003)
Netherlands	River	<loq-2.50	0.07-1.20	0.03-1.00	<loq-0.06	0.10-7.60	<loq-0.55	(Vethaak et al. 2005)
Spain	River		<loq-0.24	0.02-0.79	0.50-0.95	10.1-16.8		(Cortazar et al. 2005)
France	River					0.55		(Quenea &Abarnou 2005b)
Taiwan	River					<loq-8.25		(Huang et al. 2005)
Japan	River					1.00-2.00		(Yuwatini et al. 2006)
Netherlands	River			0.09		4.30		(Peijnenburg &Struijs 2006)
China	River	0.14-0.42		18.1-34.1		9.29-50.7		(Sha et al. 2007)
China	Tributaries	<loq-1.04	<loq-0.01	3.63-72.2		5.35-259		(Sha et al. 2007)
China	Urban lake	0.04	0.13	0.28	0.03	1.30	0.02	(Zeng et al. 2008)
Taiwan	River		0.60	0.40		<loq-46.5		(Huang et al. 2008)
Taiwan	River			0.04-1.88				(Huang et al. 2008)
China	River	0.01-0.41	0.55-6.81	0.50-155		0.40-324	0.01-1.19	(Wang et al. 2008)
India	Urban River	<loq-0.02		<loq-0.02		<loq-0.02		(Srivastava et al. 2009)
India	Rural River	<loq-0.01	<loq-0.01	<loq-0.02		<loq-0.01		(Srivastava et al. 2009)
India	Urban River	<loq-0.05	<loq-0.04	<loq-0.04		<loq-0.32	<loq-0.05	(Srivastava et al. 2009)
Taiwan	River					0.10-20.2		(Lin et al. 2009)
France	River					0.91-26.6		(Gasperi et al. 2009)
China	River	0.02	0.18	0.10	0.02	0.39		(Liu et al. 2010)
China	River	0.03	0.26	0.04	0.01	0.22		(Liu et al. 2010)
Min		0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	
Max		2.50	1.20	72.2	1.80	115	0.55	n = 23
Med		0.02	0.20	7.45	0.02	10.2	0.04	

Generally speaking, DMP and DEP were not detected in sediments (Figure 13), mainly due to their low hydrophobicity. In addition, recent study led by Liu et al. (2010) reported that DEP is easily degraded in top material and cannot be eluted in deep sediments. Moreover, under anaerobic conditions, DnBP and BBP are easily degraded whereas DEP and DEHP were poorly removed (Yuan et

al. 2002). From the exhaustive data in the literature, it is apparent that PAE are often present in sediment regardless of the location (Figure 11). The variation in phthalate contents among sediments was examined using published data, which provided sufficient details for determining the statistical distribution of these concentrations. Huang et al. (2005) examined the evolution of DEHP sediment content along a river transects densely populated. They revealed the existence of dynamic processes occurring in surface water, such as sorption to settleable particles and atmospheric volatilization governing the fate of phthalates in the environment and could lead to the formation of sinks in sediments and atmospheric compartment.

A comparison between Table 40 and Table 41 indicates that the PAE contents found in sediments are close to those found in suspended solids (Figure 15). As previously mentioned and highlighted in Figure 10, sediments and suspended solids are linked through sedimentation during low-flow periods and through re-suspension during high-flow periods (Mitsunobu &Takahashi 2006). Presumably, the high K_{ow} of certain phthalates explains their sorption to particles in water, which in turn sink to form sediment (Staples et al. 1997). Additionally, this phthalate accumulation in sediments is fed and promoted by anthropogenic suspended solids, such as particles released by municipal WWTP and untreated water (Huang et al. 2005, Srivastava et al. 2009).

2.5.3. Soils

Several measurements of phthalates in soils have been undertaken (see Table 42, 12 references); these have mainly concerned agricultural and urban soils. DEHP and DnBP levels ranged, respectively, from 0.02 to 264 mg/kg.dw (median: 3.33 mg/kg.dw) and 0.01 to 30.1 mg/kg.dw (median: 0.96 mg/kg.dw) for both types of soils. A study performed by Michael et al. (1984) highlighted that these two compounds could enter soils via irrigation and pesticides' application. In addition, both studies conducted by Wang et al. (2003) and Dolgen et al. (2007) reported that sewage sludge's application could also led to soil contamination, phytotoxicity, and could cause the accumulation of phthalates in the food supply. Some studies have observed high biodegradation rates of DnBP and DEHP in soils (DiGennaro et al. 2005, Juneson et al. 2001). Biodegradation however is not the only pathway for eliminating DEHP and DnBP in soils. Other processes, such as hydrolysis and photolysis may affect DEHP and DnBP concentrations and occurrence rates. These processes however are recognized to be less important than biodegradation (Yan et al. 1995). A study led by Chang et al. (2004) explained that optimal PAE's degradation is enhanced when DnBP and DEHP were present simultaneously. It may be due to the large carbon source and energy provided by both compounds. In addition, in specific physicochemical conditions, DEP's biodegradation can lead to the formation of DMP and its monoester (Cartwright et al. 2000). Interestingly and according to the available literature on soils (Table 42), similar contents for agricultural and urban soils have been observed. This homogeneity is quite surprising but could be explained by a global contamination through atmospheric deposits (Figure 10). Nonetheless, a direct comparison of soil contamination is rather difficult and subtle, since various processes may be occurring. The differences or homogeneity observed can in fact reflect different inputs, environmental factors, including oxygen availability and nutrient amounts in soil, and sources or either different dynamic pollutants in the soils (Namkoong et al. 2002, Semple et al. 2001). Compost particle sizes have been investigated by several studies (Amellal et al. 2001, Chang et al. 2009, Delhomenie et al. 2002). Authors explained that the more the particle is small, the more the specific surface is high and more the porosity is low. This favored the microorganism's settlement and therefore promoted microbial degradation activity. Finally, the use of straw compost in remediating contaminated soil by phthalates is therefore effective to solid wastes recycling. The variation in PAE contents among soils was examined using published data, which provided sufficient details for determining the statistical distribution of these contents. Figure 12 shows the data from Europe and China. Soils in China (3.09 mg/kg.dw) seem to be slightly more contaminated than European soils (0.17 mg/kg.dw). This difference may be tied to several factors: i) greater use or

consumption of phthalates-containing goods in China; ii) a higher contamination in air in China, and iii) an absence of pertinent regulations on sludge amendment.

Table 42: PAE contents in soils (in mg/kg.dw)

Location	Type	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA	Urban					nd-1.20		(Russel &Mc Duffie 1986)
Denmark	Amended					0.03-0.04		(Vikelsoe et al. 2002)
China	Urban	<loq-0.20	<loq-2.61	<loq-1.66		0.20-7.11		(Hu et al. 2003)
China	Urban	<loq-0.02	<loq-0.05	0.34-1.66		0.22-0.74	0.09	(Ma et al. 2003)
UK	Rural			0.01		0.02-0.08	0.01	(Gibson et al. 2005)
UK	Amended			0.01		0.32-0.55		(Gibson et al. 2005)
China	Vegetable	<loq-0.07	<loq-1.77	<loq-20.6	<loq-1.48	2.82-25.1	<loq-0.92	(Cai et al. 2005)
Netherlands				0.01		0.03		(Peijnenburg &Struijs 2006)
China	Urban	<loq-0.07	<loq-0.25	0.28-3.82	<loq-0.06	0.17-6.49	<loq-0.17	(Li et al. 2006)
Denmark	Agricultural		0.01	0.07		0.18		(Laturnus &Gron 2007)
Denmark	Compost		0.46	0.29		12.2	1.24	(Laturnus &Gron 2007)
China	Agricultural			2.75-29.4		0.49-7.99		(Xu et al. 2008)
China	Agricultural	<loq-0.16	<loq-0.18	<loq-2.74	<loq-1.58	0.11-29.4	<loq-0.08	(Zeng et al. 2008)
China	Roadsides	0.02-0.35	0.01-0.20	0.29-30.1	<loq-1.58	1.41-264	<loq-2.31	(Zeng et al. 2009)
China	Resident	0.01-0.13	0.01-0.10	0.21-7.49	<loq-0.16	1.40-97.2	<loq-0.08	(Zeng et al. 2009)
China	Parks	0.02-0.10	0.01-0.07	0.21-7.49	<loq-0.16	0.89-154	<loq-0.03	(Zeng et al. 2009)
China	Urban					0.04		(Zhou &Liu 2010)
Min		0.01	0.01	0.01		0.02	0.01	
Max		0.35	2.61	30.1	1.58	264	2.31	n = 13
Med		0.08	0.09	0.96	0.05	3.33	0.09	

2.6.DISCUSSION AND RECOMMENDATIONS FOR FURTHER STUDY

It is now evident from the concentrations and contents measured in the diverse environmental compartments that phthalates are ubiquitous environmental contaminants. Their concentrations and trends in most environmental compartments however remain location-dependent. This review has highlighted some geographical disparities, especially between Europe, North America and China. In Europe, historical trends were also highlighted. In pursuit of the WFD implementation, more specific data for most congeners are needed in upstream compartments to enable source elucidation and to elaborate potential source control action. It is naturally important to measure all industrially-significant phthalates across all samples. It is also important to evaluate the replacement of all phthalates used after the different implementations, such as di-iso-nonyl phthalate (DiNP) and di-iso-decyl phthalate (DiDP).

As mentioned above, di-(2-ethylhexyl) phthalate is always present in all environmental compartments. DEHP is moreover the abundant phthalate in all matrices, particularly in solid matrices, such as sludge and suspended solids (Fig. 4). This compound is left over from many industrial and commercial products, which contaminated the wastewater of urban areas.

In Europe, regulations banning products containing certain phthalates (DEHP, DnBP and BBP) have been taken effect since 2000. It is therefore relevant to evaluate the effectiveness of these regulations by means of reliable and accurate measurements of the PAE contamination level for sediments, soils and surface water as a function of time. Recent observations in Europe have shown that PAE concentrations have not been increasing; moreover, a decreasing trend has actually been observed just over the last few years. Nevertheless, it is important to track these changes closely. As previously noted however, sediments and atmosphere behave like major sinks for PAE in the environment. The role of atmosphere has to be better understood since atmosphere seems to play a key role in PAE widespread. Recent measurements in Chinese media have indicated increasing phthalate contents and concentrations. In addition, the environmental data exhibit a large spatial variability, reflecting differences in phthalate contaminations in various areas of China, which might

be caused by uneven development of heavy industry, the imbalance of enforcement or the specific geographical location. Finally, even if trends show decreases across industrialized countries, especially in Europe and North America, the levels being recovered are still significant (up to 100 $\mu g.l^{-1}$) and contribute to build the background level. A similar trend has been observed for alkylphenols (Bergé et al. 2012a). In addition, and based on the data collected, there are a few samples with very high levels as compared to the average (see the high outliers in all environmental media). Attention needs to be paid to these data – why are these few samples so highly contaminated? Is it related to industrial activities or to unknown diffuse sources? Understanding these outliers may contribute to elucidate the mechanisms by which these samples have become contaminated.

The mechanisms involving these contaminants between the environmental compartments cannot be easily distinguished; possibilities include: biodegradation, volatilization, sorption to biomass, and particle sedimentation. The three latter mechanisms may be important in explaining the distribution changes throughout the whole water cycle from wastewater to the natural environment. This change is featured by an increase of DnBP and a decrease of DEHP and DEP (Figure 13). Research on these mechanisms, particularly the processes acting in a WWTP, is required in order to improve better understanding and quantify how much is being volatilized into the atmospheric compartment and how much is adsorbed to biomass. The latest research on WWTP has shown high efficiency of the processes acting on sewage treatment plants as well as an insignificant contribution from discharges (Bergé et al. 2012b, Dargnat et al. 2009, Martin-Ruel et al. 2010). Additionally, latest research showed that DEHP removal was dependent on various parameters, but that the type of biomass could significantly enhance removal (Oliver et al. 2005, 2007). The removal of phthalates from wastewater can, however, be improved by adding tertiary treatment such as nanofiltration, reverse osmosis, ozone oxidation, UV irradiation or activated carbon filters to existing processes, despite these processes being expensive (Agenson et al. 2003, Bodzek et al. 2004, Oh et al. 2006, Verliefde et al. 2007).

A serious element dictating the fate of micro-pollutants in urban areas is their release into the environment during storms. During wet-weather periods, the operations of wastewater treatment plants are modified and may influence the quality of effluent discharged into the environment (Bergé et al. 2012a, Gilbert et al. 2011). Additionally, combined sewer overflow discharges can happen. During wet-weather events, the re-suspension of in-sewer deposits provides for additional pollution at the WWTP; this additional contamination can then increase the load of phthalates and disturb usual plant operations. Finally, nowadays, no able information is available to evaluate the runoff contribution to wastewater.

2.7.REFERENCES

Abad E, Martinez K, Planas C, Palacios O, Caixach J, Rivera J (2005) Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. Chemosphere 61 (9):1358-1369

Abb M, Heinrich T, Sorkau E, Lorenz W (2009) Phthalates in house dust. Environment International 35 (6):965-970

Agenson KO, Oh JI, Urase T (2003) Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membrane: Controlling parameters of process. Journal of Membrane Science 225 (1-2):91-103

Amellal N, Portal JM, Vogel T, Berthelin J (2001) Distribution and location of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH-degrading bacteria within polluted soil aggragates. Biodegradation 12:49-57

Aparicio I, Santos JL, Alonso E (2009) Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain. Waste Management 29 (5):1747-1753

Atlas E, Giam CS (1988) Ambient concentrations and precipitation scavenging of atmospheric organic pollutants. Water Air and Soil Pollutions 38:19-36

Barnabé S, Beauchesne I, Cooper DG, Nicell JA (2008) Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. Water Research 42 (1-2):153-162

Belfroid CA, Van der Horst A, Vethaak AD, Schafer AJ, Rijs GBJ, Wegener J (1999) Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands. Science of The Total Environment 225:101-108

Bendz D, PaxÃ©us NA, Ginn TR, Loge FJ (2005) Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. Journal of Hazardous Materials 122 (3):195-204

Bergé A, Cladière M, Gasperi J, Coursimault A, Tassin B, Moilleron R (2012a) Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. Environmental Science and Pollution Research:1-22. doi:10.1007/s11356-012-1094-7

Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Coursimault A, Moilleron R Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration. In: Institute W (ed) Water Pollution XI, New Forest, United Kingdom, 2012b. Weissex Institute,

Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Coursimault A, Moilleron R (2012c) Occurrence and fate of phthalate in urban area: case of Parisian sewer network and wastewater treatment plant (in French). Technics, Sciences and methods 4:21-29

Bizkarguenaga E, Ros O, Iparraguirre A, Navarro P, Vallejo A, Usobiaga A, Zuloaga O (2012) Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization/gas chromatography-mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater. Journal of Chromatography A 1247 :104-117

Björklund K, Cousins AP, Strömvall A-M, Malmqvist P-A (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. Science of The Total Environment 407 (16):4665-4672

Bodzek M, Dudziak M, Luks-Betlej K (2004) Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. Desalination 162 (121-128)

Boutrup S, Plesner T (2001) Anthropogneic substances in Arhus County 1998-2001. Wastewater, runoff from impervious surfaces and atmospheric deposition. Arhus Amt, Natur-og Miljokontoret, Hojbjerg, Denmark

Cadogan DF, Papez M, Poppe AC, Pugh DM, Scheubel J An assessment of the release, occurrence and possible effects of plasticizers in the environment. In: PVC 93: The Future, Brighton, UK, 1993.

Cai Q-Y, Mo C-H, Li YH (2005) The study of PAEs in soils from typical vegetable fields in areas of Guanzhou and Shenzhen, South China. Acta ecologica sinica 25 (2):283-288

Cai Q-Y, Mo C-H, Wu Q-T, Zeng Q-Y, Katsoyiannis A (2007) Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. Chemosphere 68 (9):1751-1762

Cartwright CD, Owen SA, Thompson IP, Burns RG (2000) Biodegradation of diethyl phthalate in soil by a novel pathway. FEMS Microbiology Letters 186 (1):27-34

Cespedes R, Petrovic M, Raldua D, Saura U, Pina B, Lacorte S, Viana P, Barcelo D (2004) Integrated procedure for determination of endocrine-disrupting activity in surface waters and sediments by use of the biological technique recombinant yeast assay and chemical analysis by LC-ESI-MS. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378:697-708

Chang BV, Chang CM, Cheng CH, Yuan SY (2004) Biodegradation of phthalate esters by two bacteria strains. Chemosphere 55:533-538

Chang BV, Lu YS, Yuan SY, Tsao TM, Wang MK (2009) Biodegradation of phthalate esters in compost-amended soil. Chemosphere 74:873-877

Chee KK, Wong MK, Lee HK (1996) Microwave extraction of phthalate esters from marine sediment and soil. Chromatographia 42:378-384

Chen L, Zhao Y, Li L, Chen B, Zhang Y (2012) Exposure assessment of phthalates in non-occupational populations in China. Science of The Total Environment 427-428 :60-69

Cheng HF, Chen SY, Lin JG (2001) Hazardous organic matters in municipal sewage sludge in Taiwan. Water Science and Technology 44 (10):65-70

Clara M, Windhofer G, Hartl W, Braun K, Simon M, Gans O, Scheffknecht C, Chovanec A (2010) Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. Chemosphere 78 (9):1078-1084

Clara M, Windhofer G, Weilgony P, Gans O, Denner M, Chovanec A, Zessner M (2012) Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. Chemosphere 87 (11):1265-1272

Clark K, Cousins I, MacKay D (2003) Assessment of critical exposure pathways. In: Staples CA (ed) The Handbook of Environmental Chemistry. Springer, New York,

Cortazar E, Bartolomé L, Delgado A, Etxebarria N, Fernandez LA, Usobiaga A, Zuloaga O (2005) Optimisation of microwave-assisted extraction for the determination of nonylphenols and phthalate esters in sediment samples and comparison with pressurised solvent extraction. Analytica Chimica Acta 534 (2):247-254

Dargnat C (2008) Sources, transfer and fate of phthalate esters in the Seine river basin. Characterization of hazards to the environment and ecosystems. Paris VI - Pierre and Marie Curie, Paris

Dargnat C, Teil M-J, Chevreuil M, Blanchard M (2009) Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: Case study of Marne Aval station (France). Science of The Total Environment 407 (4):1235-1244

de los Rios A, Juanes JA, Ortiz-Zarragoitia M, Lopez de Alda M, Barcelo D, Cajaraville MP (2012) Assessment of the effects of a marine urban outfall discharge on caged mussels using chemical and biomarker analysis. Marine Pollution Bulletin 64 (3):563-573

Deblonde T, Cossu-Leguille C, Hartemann P (2011) Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214:442-448

DeLeon I, Byrne CJ, Peuler EA, Antoine SR, Schaeffer J, Murphy RC (1986) Trace organic and heavy metal pollutants in the Mississippi River. Chemosphere 15:795-805

Delhomenie M-C, Bibeau L, Heitz M (2002) A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter. Chemical Engineering Science 57 (24):4999-5010

DiGennaro P, Collina E, Franzetti A, Lasagni M, Luridiana A, Pitea D, Bestetti G (2005) Bioremediation of diethylhexyl phthalate contaminated soil: a feasability study in slurry- and soild-phase reactors. Environmental Science & Technology 39 (1):325-330

Dolgen D, Necdet Alpaslan M, Delen N (2007) Agricultural recycling of treatment-plant sludge: A case study for a vegetable-processing factory. Journal of Environmental Management 84 (3):274-281

Eisenreich SJ, Looney BB, David JB (1981) Airborne organic contaminants in the Great Lakes Ecosystem. Environmental Science & Technology 15:30-38

EPA (2009) U.S. Environmental Protection Agency. Toxics Release Inventory (TRI) Program: Get TRI Data and Tools. 2007 Public Data Release, Released March 14, 2009. http://www.epa.gov/tri/tridata/index.htm#pdr. (assessed Dec 9, 2009).

Ernst W, Boon JP, Weber K (1988) Occurrence and fate of oranic micropollutants in the North Sea. In: Salomons W, Baynes, B.L., Duursma, E.K., Förstner, U. (ed) Pollution of the North Sea: an assessment. Springer, Berlin, pp 284-299

EU (2004) Directive 2004/93/CEE restricting the use of phthalate. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (2005) Directive 2005/84/CEE limiting the use of phthalates in toys. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (2007) Directive 2007/19/CEE restricting the use of phthalate in plstics for food packaging. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (2008) Summary risk assessment report for DEHP, Final Report, European Commission, EUR 23384EN. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg
Fatoki OS, Mathabatha S (2001) An assessment of heavy metal pollution in the East London and Port Elizabeth harbours. Water South Africa 27 (2):233-240
Fatoki OS, Vernon F (1990) Phthalate esters in rivers of the greater Manchester area, U.K. Science of The Total Environment 95 (0):227-232
Fauser P, Vikelsöe Jr, Sörensen PB, Carlsen L (2003) Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant-fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. Water Research 37 (6):1288-1295
Fragermann HJ (2003) Contamination of sewage sludge with organic pollutants - Results of an investigation program in NRW (in german). Paper presented at the Uses of waste in/on floors, Duisburg, June
Fromme H, KÃ¼chler T, Otto T, Pilz K, Müller J, Wenzel A (2002) Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. Water Research 36 (6):1429-1438
Gangl M, Sattelberger R, Kreuzinger N (2001) Endocrine Disrupting Compounds in sewage sludge (in austrian). Federal Environmental Agency office of Austria. Vienna
Gasperi J, Garnaud S, Rocher V, Moilleron R (2008) Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. Science of The Total Environment 407 (1):263-272
Gasperi J, Garnaud S, Rocher V, Moilleron R (2009) Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). Science of The Total Environment 407 (8):2900-2908
Gasperi J, Rocher V, Gilbert S, Azimi S, Chebbo G (2010) Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. Water Research 44:3065-3076
Gavala HN, Yenal U, Ahring BK (2004) Thermal and enzymatic pre-treatment of sludge containing phthalate esters prior to mesophilic anaerobic digestion. Biotechnology and Bioengineering 85 (5):561-567
Giam CS, Atlas E, Powers MA, Leonard JE (1984) Phthalic acid esters, vol 3. The Handbook of Environmental Chemistry, vol part C. Springer-Verlag, Berlin
Gibson R, Wang M-J, Padgett E, Beck AJ (2005) Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. Chemosphere 61 (9):1336-1344
Gilbert S, Gasperi J, Rocher V, Lorgeoux C, Chebbo G (2011) Removal of alkylphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods. Water Science and Technology:8
Gounaris V, Andersen PR, Holson TM (1993) Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate. Environmental Science & Technology 27:1381-1387
Guidotti M, Giovinazzo R, Cedrone O, Vitali M (2000) Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment. Environment International 26:23-28
Hadjmohammadi MR, Fatemi MH, Taneh T (2011) Coacervative extraction of phthalates from water and their determination by high performance liquid chromatography. Journal of Iranian Chemistry and Society 8 (1):100-106
Harrison EZ, Oakes SR, Hysell M, Hay A (2006) Organic chemicals in sewage sludges. Science of The Total Environment 367:481-497

He H, Hu G-J, Sun C, Chen SL, Yang MN, Li J (2011) Trace analysis of persistent toxic substances in the main stream of Jiangsu sction of the Yangtze River, China. Environmental Science and Pollution Research 18 (4):638-648

Hu XY, Wen B, Shan XQ (2003) Survey of phthalate pollution in arable soils in China. Journal of Environmental Monitoring 5:649-653

Huang PC, Hsieh CY, Tsai YT, Peng KC, Lee CC The distribution of di-(2-ethyl-hexyl) phthalate (DEHP) in major rivers in Taiwan. In: Accreditation NIoE (ed) The Annual Conference of Environmental Analytical Chemistry, Zhongli City, Taiwan, R.O.C., 2005.

Huang PC, Tien CJ, Sun YM, Hsieh CY, Lee CC (2008) Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biots-sediment accumulation factor. Chemosphere 73:539-544

INERIS (2007) Regional action of search and reduction discharges of dangerous substances in water by the classified installations and the urban wastewater treatment plants (in French). INERIS. INERIS, Verneuil-en-Halatte, Oise, France

IPCS (2003) International Chemical Safety Card - Diethyl phthalate. World Health Organization, International Program on Chemical Safety (ISCS 0258), Geneva

Jackson J, Sutton R (2008) Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. Science of The Total Environment 405 (1-3):153-160

Jaganyi D (2007) Methodology and survey of organic pollutants in South African sewage sludges, volume 1. Report to the Water Research Comission on the project "Survey and Methodology for Analysing Organic Pollutants in South African Sewage Sludges".

Juneson C, Ward OP, Singh A (2001) Biodegradation of bis(2-ethylhexyl)phthalate in a soil slurry-sequencing batch reactor. Process Biochemistry 37 (3):305-313

Keil R, Salemme K, Forrest B, Neibauer J, Logsdon M (2011) Differential presence of anthropogenic compounds dissolved in the marine waters of Puget Sound, WA and Barkley Sound, BC. Marine Pollution Bulletin 62 (11):2404-2411

Kinney CA, Furlong ET, Kolpin DW, Burkhardt MR, Zaugg SD, Werner SL, Bossio JP, Benotti MJ (2008) Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in Earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. Environmental Science & Technology 42 (6):1863-1870

Kinney CA, Furlong ET, Zaugg SD, Burkhardt MR, Werner SL, Cahill JD, Jorgensen GR (2006) Survey of Organic Wastewater Contaminants in Biosolids Destinated for Land Application. Environmental Science & Technology 40:7207-7215

Kjohlholt J, Poll C, Kofoed JF (1997) Anthropogenic sustances in runoff from impervious surfaces. Literature review and measurements. vol 355. The Danish EPA, Kobenhavn, Denmark

Laturnus F, Gron C (2007) Organic waste products in agriculture - Monitoring the waste constituents phthalate esters in soil-crop system by gas chromatography and ion trap tandem spectrometry. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management 15:252-260

Law RJ, Fileman TW, Matthiessen P (1991) Phthalate esters and other industrial organic chemicals in the North and Irish Seas. Water Science and Technology 14:127-134

Lepri L, Del Bubba M, Masi F, Udisti R, Cini R (2000) Particle size distribution of organic compounds in aqueous aerosols collected from above sewage aeration tanks. Aerosol Science and Technology 32 (5)

Li XH, Ma LL, Liu XF, Fu S, Cheng HX, Xu XB (2006) Phthalate ester pollution in urban oil of Beijing, People's Republic of China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 77:252-259

Ligocki MP, Leuenberger C, Pankow JF (1985) Trace organic compounds in rainâ€”II. Gas scavenging of neutral organic compounds. Atmospheric Environment (1967) 19 (10):1609-1617

Lin C, Lee C-J, Mao W-M, Nadim F (2009) Identifying the potential sources of di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan. Journal of Hazardous Materials 161 (1):270-275

Liu H, Liang H, Liang Y, Zhang D, Wang C, Cai H, Shvartsev SL (2010) Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, Central China. Chemosphere 78 (4):382-388

Long JLA, House WA, Parker A, Rae JE (1998) Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers. Science of The Total Environment 210-211: 229-253

Lützhoft HCH, Eriksson E, Donner E, Wickman T, Lecloux A, Ledin A (2008) Database presenting basic information about EU WFD Priority Substances. ScorePP project deliverable D3.1. Available at http://www.scorepp.eu.

Ma LL, Chu SG, Xu XB (2003) Phthalate residues in greenhouse soil from Beijing suburbs, People's Republic of China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 71:394-399

Makepeace DK, Smith DW, Stanley SJ (1995) Urban stormwater quality: Summary of contaminant data. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 25 (2):93-139

Martin-Ruel S, Esperanza M, Choubert JM, Valor I, Budzinski H, Coquery M (2010) On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondarty processes for the removal of 60 organic micropollutants. Water Science and Technology 62 (12):2970-2978

Marttinen SK, Kettunen RH, Rintala JA (2003) Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. Science of The Total Environment 301 (1â€“3):1-12

Michael PR, Adams WJ, Werner AF, Hicks O (1984) Surveillance of phthalate esters in surface waters and sediments in the US. Environmental Toxicology and Chemistry 3:377-389

Mitsunobu S, Takahashi Y (2006) Study of the water solubility and sorption on particulate mattes of phthalate in the presence of humic acid using 14C labeled di-(2-ethylhexyl) phthalate. Water Air and Soil Pollutions 175:99-115

Müller AK, Nielsen E, Ladefoged O (2003) Human exposure to selected phthalates in Denmark by the Danish Veterinary and Food administration. Available: http://www.food.dtu.dk/Default.aspx?=ID22630 [accessed 12 May 2010].

Namkoong W, Hwang E-Y, Park J-S, Choi J-Y (2002) Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. Environmental Pollution 119 (1):23-31

Oh S, Oh BS, Jung YJ, Oh YJ, Yoo YS, Kang JW (2006) Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity. Science of The Total Environment 367 (2-3):681-693

Oliver R, May E, Williams J (2005) The occurrence and removal of phthalates in a trickle filter STW. Water Research 39 (18):4436-4444

Oliver R, May E, Williams J (2007) Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms. Science of The Total Environment 372:605-614

Paulsrud B, Wien A, Nedland T (2000) A survey of toxic organics in Norwegian sewage sludge, compost and manure. Norwegian Water Technology Centre ASOSLO. Aquateam,

Peijnenburg WJGM, Struijs J (2006) Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. Ecotoxicology and Environmental Safety 63 (2):204-215

Penalver A, Pocurull E, Borrull F, Marcé RM (2001) Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water. Journal of Chromatography A 922 (1-2):377-384

Petrovic M, Barcelo D (2000) Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry. Analytical Chemistry 72:45-60

Pitt R, Clark S, Field R (1999) Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. Urban Water 1 (3):217-236

Preston MR, Al-Omran LA (1989) Phthalate esters speciation in estuarine water, suspended particulates and sediments. Environmental Pollution 62:183-193

Prieto A, Telleria O, Etxebarria N, Fernandez LA, Usobiaga A, Zuloaga O (2008) Simultaneous preconcentration of a wide variety of organic pollutants in water samples: Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction. Journal of Chromatography A 1214 (1-2):1-10

Prieto A, Zuloaga O, Usobiaga A, Etxebarria N, FernÃ¡ndez LA (2007) Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples. Journal of Chromatography A 1174 (1-2):40-49

Quenea K, Derenne S, Gonzalez-Vila FJ, Mariotti A, Rouzaud JN, Largeau C (2005) Study of the composition of the macromolecular refractory fraction from an acidic sandy forest soil (Landes de Gascogne, France) using chemical degradation and electron microscopy. Organic Geochemistry 36 (8):1151-1162

Ray LE, Murray HE, Giam CS (1983) Organic pollutants in marine samples from Portland, Maine. Chemosphere 12 (7-8):1031-1038

Regueiro J, Llompart M, Garcia-Jares C, Garcia-Monteagudo JC, Cela R (2008) Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. Journal of Chromatography A 1190 (1-2):27-38

Reyes-Contreras C, Matamoros V, Ruiz I, Soto M, Bayona JM (2011) Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater. Chemosphere 84 (9):1200-1207

Rogers HR (1996) Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. Science of The Total Environment 185 (1-3):3-26

Rule KL, Comber SDW, Ross D, Thornton A, Makropoulos CK, Rautiu R (2006) Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment-trace organic chemicals. Chemosphere 63 (4):581-591

Russel DJ, Mc Duffie B (1986) Chemodynamic properties of phthalate esters: partitioning and soil migration. Chemosphere 15:1003-1021

Salapasidou M, Samara C, Voutsa D (2011) Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. Atmospheric Environment 45 (22):3720-3729

Sanchez-Avila J, Bonet J, Velasco G, Lacorte S (2009) Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. Science of The Total Environment 407 (13):4157-4167

Sanchez-Avila J, Tauler R, Lacorte S (2012) Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk. Environment International 46: 50-62

Schaecke B, Kape E (2003) Discussion of new pollution limits for sewage sludge recycling to agricultural (in german). Paper presented at the WABKA, Rostock, October

Schnaak W, Küchler T, Kujawa M, Henschel KP, Subenbach D, Donau R (1997) Organic contaminants in sewage sludge and their ecotoxicological significance in the agricultural utilization of sewage sludge. Chemosphere 35 (1-2):5-11

Semple KT, Reid BJ, Fermor TR (2001) Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. Environmental Pollution 112 (2):269-283

Seriki K, Gasperi J, Castillo L, Scholes L, Eriksson E, Revitt M, Meinhold J, Atanasova N (2008) Priority pollutants behaviour in end of pipe wastewater treatment plants. ScorePP,

Sha Y, Xia X, Yang Z, Huang GH (2007) Distribution of PAE in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. Environmental Monitoring and Assessment 124:277-287

Sheldon LS, Hites RA (1979) Environmental occurrence and mass spectral identification of ethylene glycol derivatives. Science of The Total Environment 11 (3):279-286

Shi W, Zhang F-X, Hu G-J, Hao Y-Q, Zhang X-W, Liu H-L, Wei S, Wang X-R, Giesy JP, Yu H-X (2012) Thyroid hormone disrupting activities associated with phthalate esters in water sources from Yangtze River Delta. Environment International 42 (0):117-123

Solis ME, Liu CC, Nam P, Niyogi DK, Bandeff JM, Huang YW (2007) Occurrence of organic chemicals in two rivers inhabited by Ozark Hellbenders (Cryptobranchus alleganiensis bishopi). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 53:426-434

Srivastava A, Sharma VP, Tripathi R, Kumar R, Patel DK, Mathur PK (2009) Occurrence of phthalic acid esters in Gomti River Sediment, India. Environmental Monitoring and Assessment:10. doi:10.1007/s10661-009-1182-4

Staples CA, Peterson DR, Parterton TF, Adams WJ (1997) The environmental fate of phthalate esters: a literature review. Chemosphere 25:667-749

Suzuki Y, Yamaguchi Y, Suzuki S, HIrata S, Aihara M, Hiraki K (2001) Characteristics of aquatic humic substances in natural waters by synchronous and derivative synchronous fluorescence spectrum. Analytical Science 17:1605-1607

Sweetman AJ (1994) Development and application of a multi-residue anlytical method for the determination of n-alkanes, linear alkylbenzenes, polynuclear aromatic hydrocarbons and 4-nonylphenol in digested sewage sludges. Water Research 28:343-353

Tan BLL, Hawker DW, MÃ¼ller JF, Leusch FdrDL, Tremblay LA, Chapman HF (2007) Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. Chemosphere 69 (4):644-654

Tan GH (1995) Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River Basin. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 54:171-176

Teil MJ, Blanchard M, Chevreuil M (2006) Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). Science of The Total Environment 354 (2-3):212-223

Thüren A (1986) Determination of phthalates in aquatic environments. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 36:33-40

Thüren A, Larsson P (1990) Phthalate esters in the Sweedish atmosphere. Environmental Science and Technology 24:554-559

Tlili K, Labadie P, Blanchard M, Teil MJ, Desportes A, Bourges C, Alliot F, Chevreuil M (2010) Presence of phthalates and PBDE in the air, the atmospheric deposits and sludge from Parisian connurbation (in French). Paper presented at the PIREN-SEINE, Paris,

Torslov J, Samsoe-Petersen L, Rasmussen JO, Kristensen P (1997) Use of waste products in agriculture. contamination level, environmental risk assessment and recommendations for quality criteria. Environmental Project No. 366. Danish Environmental Protection Agency,

Verliefde A, Cornelissen E, Amy G, Van der Bruggen B, Van Dijk H (2007) Priority organic micropollutants in water sources in flanders and the netherlands and assessment to removal possibilities with nanofiltration. Environmental Pollution 146

Vethaak A, Lahr J, Kuiper RV, Grinwis GCM, Rankouhi TR, Giesy JP, Gerritsen A (2002) Estrogenic effects in fish in The Netherlands: some preliminary results. Toxicology 181â€“182 (0):147-150

Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AlC, Rijs GBJ, Gerritsen A, de Boer J, Bulder AS, Grinwis GCM, Kuiper RV, Legler J, Murk TAJ, Peijnenburg W, Verhaar HJM, de Voogt P (2005) An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. Chemosphere 59 (4):511-524

Vikelsoe J, Thomsen M, Carlsen L (2002) Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. Science of The Total Environment 296 (1-3):105-116

Vitali M, Guidotti M, Macilenti G, Cremisini C (1997) Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources-A site study in Italy. Environment International 23 (3):337-347

Vogelsang C, Grung M, Jantsch TG, Tollefsen KE, Liltved H (2006) Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. Water Research 40 (19):3559-3570

Wang GH, Huang LM, Gao SX, Gao ST, Wang LS (2002) Measurements of PM10 and PM2.5 in urban area of Nanjing, China and the assessment of pulmonary deposition of particle mass. Chemosphere 48:689-695

Wang P, Wang SL, Fan CQ (2008) Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. Chemosphere 72 (10):1567-1572

Wang Y, Fan Y, Gu JD (2003) Microbial degradation of the endocrine-disrupting chemicals phthalic acid and dimethyl phthalate ester under aerobic conditions. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 71:810-818

Webber MD, Lesage S (1989) Organic contaminants in canadian municipal sludges. Waste Management & Research 7 (1):63-82

Webber MD, Nichols JA (1995) Organic and metal contaminants in Canadian Municipal sludges and a sludge compost. Wastewater Technology Centre, Burlington, ON

Williams Occurrence of microconstituents in biosolids. In: Water Environment Federation Annual Conference and Technical Exposition, San Diego, CA, USA, 2007.

Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, Caba A, Ruck W (2005) Atmospheric concentrations and airâ€"sea exchanges of phthalates in the North Sea (German Bight). Atmospheric Environment 39 (18):3209-3219

Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, Lohmann R, Caba A, Ruck W (2007) Occurrence ans Air-Sea exchange of phthalates in the Arctic. Environmental Science & Technology 41 (13):4555-4560

Xu G, Li FS, Wang QH (2008) Occurrence and degrade-action characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China. Science of The Total Environment 393:333-340

Yan H, Ye C, Yin C (1995) Kinetics of phthalate ester biodegradation by Chlorella pyrenoidosa. Environmental Toxicology and Chemistry 14 (6):931-938

Yuan SY, Liu C, Liao CS, Chang BV (2002) Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. Chemosphere 49 (10):1295-1299

Yuwatini E, Hata N, Taguchi S (2006) Behavior of di(2-ethylhexyl) phthalate discharged from domestic waste water into aquatic environment. Journal of Environmental Monitoring 8:191-196

Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Liu M, Sun G, Lin Y, Luo D, Zeng Z (2008) Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. Environmental Pollution 156 (2):425-434

Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Luo D, Chen L, Lin Y, Liu M, Sun G (2009) Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China. Journal of Hazardous Materials 164:1171-1178

Zgheib S, Moilleron R, Chebbo G (2012) Priority pollutants in urban stormawater: Part 1 - Case of separate storm sewers. Water Research. doi:10.1016/j.watres.2011.12.012

Zhang L, Dong L, Ren l, Shi S, Zhou L, Zhang T, Huang Y (2012) Concentration and source identification of polycylic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the surface water of the Yangtze River Delta, China. Journal of Environmental Sciences 24 (2):335-342

Zhang YH, Chen BH (2003) Determination of phthalates in environmental samples. Journal of Environmental Health 20 (5):283-286

Zhou I, Liu YS (2010) Study on soil organic pollution in agro-ecosystem of Zhenjiang city. Sci Tech Inf 17:1008-1009

Zhu XJ, Qiu YY (2011) Measuring the Phthalates of Xiangjiang River using liquid liquid extraction gas chromatography. Advanced Materials Research 301-303:752-755

3. Processus de dégradation

Les alkylphénols et les phtalates sont considérés comme des micropolluants prioritaires, ubiquistes et persistants dans l'environnement. Malgré de fortes concentrations résiduelles mesurées dans les compartiments situés en aval du cheminement de l'eau (du rejet industriel/domestique au sédiment et au biotope), ces composés sont susceptibles de subir plusieurs types de dégradation limitant ainsi leur niveau de contamination.

3.1.Dégradation des phtalates

3.1.1. Dégradations abiotiques

3.1.1.1. Hydrolyse

La réaction d'hydrolyse est susceptible de s'effectuer à faible cinétique. D'autre part, elle est une voie métabolique négligeable dans les solutions neutres pour l'élimination des phtalates. Néanmoins, cette réaction s'effectue en milieu basique, acide et en présence de certains ions ou catalyseurs organiques (Harris 1982). La réaction d'hydrolyse des esters phtaliques peut être considérée comme une réaction en deux temps, produisant d'abord le mono-ester et un alcool libre et dans un second temps, en créant l'acide phtalique et un deuxième alcool libre (Staples et al. 1997). L'hydrolyse aura d'autant plus de difficultés à s'effectuer que la longueur des chaînes carbonées sera importante. En considérant un pH à 7,2, le temps de demi-vie est de 3,2 ans pour le DMP et de 2 000 ans pour le DEHP (Staples et al. 1997). Il est donc judicieux de conclure que l'hydrolyse ne sera pas une voie métabolique importante dans les processus de dégradation des phtalates (Schwarzenbach et al. 1992).

3.1.1.2. Oxydation par les radicaux libres

En milieu aqueux, la réaction d'oxydation peut s'effectuer, soit par action directe du rayonnement ultra-violet (λ de 280 à 400 nm) par le mécanisme d'absorption, soit par action indirecte en utilisant des molécules intermédiaires (superoxydes). Dans ces conditions, la demi-vie maximale s'étend de 2,4 à 12 ans pour le DEP et de 0,12 à 1,5 ans pour le DEHP (Wolfe et al. 1980) (Tableau 43). En revanche, la réaction de photolyse est une voie métabolique très importante dans l'atmosphère, où le processus indirect par action de radicaux libres prédomine (Kelly et al. 1994). Dans ces conditions, la demi-vie du DMP s'étend de 9,3 à 93 jours et de 0,2 à 2 jours pour le DEHP. Il est important de noter que les valeurs indiquées prennent en compte les variations de concentration de radicaux libres dans l'atmosphère (Behnke et al. 1987). D'autres part, et contrairement aux autres processus de dégradation où les molécules les plus petites sont dégradées en premier, plus la chaîne carbonée sera grande, plus le processus de photolyse sera efficace.

Tableau 43 : Demi-vie des phtalates pour l'hydrolyse et la photolyse

Substance	Demi-vie par hydrolyse aqueuse (années)	Demi-vie par oxydation atmosphérique (jours)
DMP	3,2	9,3 – 93
DEP	8,8	1,8 – 18
DBP	22	0,6 – 6,0
BBP	> 0,3	0,5 – 5,0
DEHP	2 000	0,2 – 2,0
DnOP	107	0,3 – 3,0

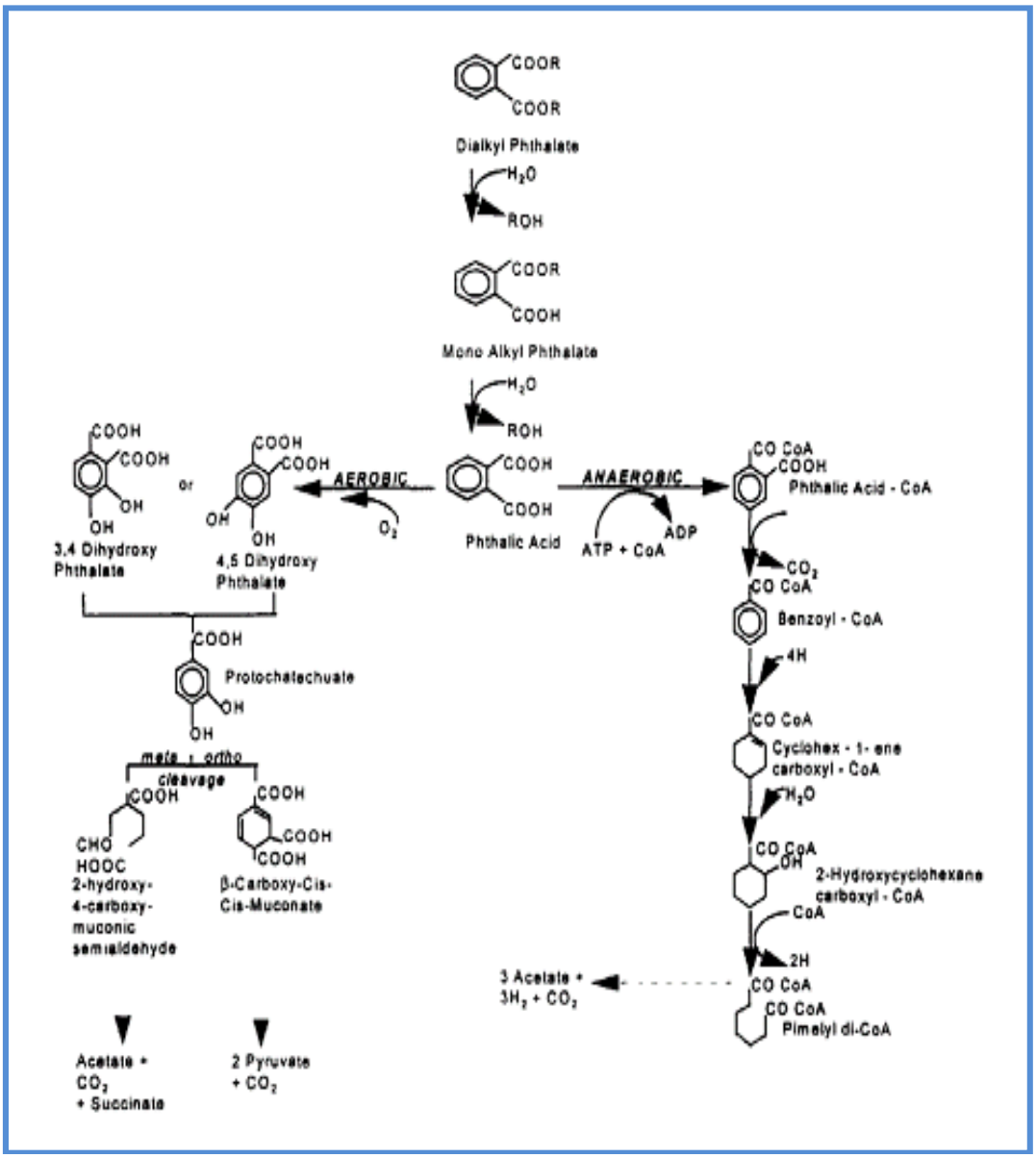
3.1.2. Dégradations biotiques

3.1.2.1. Microorganismes

La biodégradation est un processus critique affectant le devenir environnemental des esters phtaliques. De nombreuses recherches ont été conduites sur la biodégradabilité de cette classe de produits chimiques durant ces dernières décennies. Il a été montré que des microorganismes provenant de divers habitats pouvaient dégrader ces esters phtaliques et leurs intermédiaires de dégradation (Nomura et al. 1989, Yan et al. 1995). Les phtalates peuvent être dégradés soit par des microorganismes aérobies, soit par des microorganismes anaérobies incluant des bactéries gram positifs et négatifs ainsi que des actinomycètes (Ejlertsson &Svensson 1995) (Figure 16). De plus, les microorganismes sont les agents primaires de la dégradation des contaminants organiques dans les sols. Une technique permet d'augmenter et de faciliter la densité microbienne. Elle consiste à mélanger du compost au sol (Antizar-Ladislao et al. 2007, Chang et al. 2009). Le compost ajoute des nutriments et du carbone dans le sol contaminé, composants nécessaires à la croissance microbienne (Namkoong et al. 2002, Semple et al. 2001). Néanmoins, une quantité trop importante de substrat peut inhiber l'activité microbienne (Thomas 2000). D'autre part, la taille des particules de compost est un paramètre fondamental dans le fonctionnement de cet apport. En effet, une taille de particule trop faible engendre une surface spécifique de contact trop importante. A contrario, une taille trop élevée diminuera la surface spécifique et donc le nombre de sites potentiels pour l'activité microbienne (Chang et al. 2009).

Les propriétés des esters phtaliques dépendent grandement de la structure de ces composés. Une augmentation de la masse molaire ou de la longueur de la chaîne alkyle de la molécule fera décroître grandement leur biodégradabilité. Dans la nature, les conditions environnementales telles que la température, la composition des nutriments et la présence de microorganismes capables de dégrader ces contaminants affecteront les vitesses de dégradation et leurs mécanismes associés (Staples et al. 1997). A des concentrations supérieurs à 1 mg/g, le DEP a un effet significatif sur les communautés microbiennes et des conséquences potentiellement importantes pour les processus environnementaux (Kapanen et al. 2007). Plusieurs recherches suggèrent que la voie métabolique utilisant les microorganismes débuterait par une hydrolyse. Elle consiste à couper le diester phtalique en un alcool et un mono-ester par action des molécules d'eau. En aérobie, le mono-ester est dégradé en acide phtalique. Cet acide phtalique formé est alors transformé en dihydroxyphtalate conduisant au procatéchuate pour finalement aboutir, après rupture du cycle aromatique, au pyruvate et à l'oxaloacétate si les hydroxyles sont en ortho ou à l'acétyle CoA et au succinate si les hydroxyles sont en méta (Kohli et al. 1989, Nomura et al. 1989). En anaérobie, le mono-ester formé est dégradé en acide phtalique qui finalement suit la voie catabolique du benzoate pour aboutir, après rupture du cycle aromatique, à l'acétate (Ejlertsson &Svensson 1995).

Figure 16 : Processus de dégradation des phtalates par des microorganismes (aérobies/anaérobies)



D'après Staples *et al*. (1997)

3.1.2.2. Eucaryotes

La dégradation directe des phtalates est un processus restreint. En effet, plusieurs réactions sont nécessaires pour une élimination complète des composés initiaux. La capacité de dégradation des phtalates augmente avec le degré de différenciation des organismes et limite l'importance de la bioaccumulation. La première étape qui a lieu dans le tube digestif chez les Mammifères et dans les branchies chez les poissons est la réaction d'hydrolyse. Cette hydrolyse conduit au mono-ester et à un alcool libre. Ce produit de dégradation est appelé métabolite. Les premiers métabolites, issus de la dégradation primaire des phtalates par des eucaryotes sont le MEHP pour le DEHP, le MnBP pour le DBP ou encore le MBzP pour le BBP. La suite des transformations a lieu après absorption, essentiellement dans les tissus hépatiques et rénaux. L'alcool libre est oxydé en acétate et en dioxyde de carbone par β-oxydation. Le mono-ester résultant est quant à lui soit éliminé directement par l'organisme, soit éliminé en suivant une suite de dégradations de phase I. Ces dégradations de phase I consistent en une oxydation de la chaîne carbonée à différents niveaux possibles, soit par la

voie du cytochrome P-450 microsomal (CYP 4A1), soit par des oxydases mitochondriales (palmitate CoA) ou soit par des peroxysomes (un peroxysome est un organite cellulaire entouré par une membrane simple et ne contenant pas de matériel génétique. Par opposition à la mitochondrie, toutes les protéines qui le constituent sont donc codées par des gènes nucléaires et proviennent du cytosol). Ensuite, surviennent des réactions de phase II consistant en une conjugaison, notamment avec l'acide glucuronique, qui représente la phase ultime de la biodégradation (Barron et al. 1995). Les principaux métabolites produits lors de la dégradation secondaire du DEHP sont le 5OH-MEHP, le 5oxo-MEHP, le 5cx-MEPP et enfin le 2cx-MMHP (Wittassek et al. 2007). L'acide phtalique est un métabolite mineur et contrairement à ce qui survient chez les microorganismes, le cycle phtalique n'est pas oxydé. De plus, il existe des particularités de catabolisme selon les classes zoologiques considérées. Par ailleurs, la variété de métabolites oxydés en phase I est plus importante chez les Mammifères que chez les poissons. Chez le rat, le DEHP est rapidement absorbé par le système gastro-intestinal après une administration orale. Ensuite, il est hydrolysé, pour une grande majorité (90 %), en MEHP avec un relargage de 2-ethylhexanol (EH) avant l'absorption intestinale (Kluwe 1982). Il est important de noter que le phénomène d'absorption est faible chez l'Homme et les Primates. Chez le rat, plus de 90 % est excrété par les urines après administration diététique, alors que seulement 0,9 % est excrété dans les urines par le ouistiti (Albro 1986). Chez l'Homme, entre 11 et 25 % d'une dose ingérée est retrouvée dans les urines (Schmid &Schlater 1985).

3.2.Dégradation des alkylphénols

La biodégradation primaire des NP_nEO dans les stations d'épuration est une réaction à haut rendement. Cependant, la biodégradation générale semble être plus compliquée avec la formation, par raccourcissements des chaînes éthoxylées, de plusieurs métabolites différents tels que les NP_2EO, NP_1EO, NP, NP_1EC et NP_2EC, et, par des oxydations non-spécifiques, à des métabolites qui possèdent des alkyles oxydés et des chaînes éthoxylées (CAPnEC) (Di Corcia et al. 1998). La transformation des NP_nEO en métabolites des NP_2EO et NP_1EO est bien un processus bien établi et les bactéries capable de proliférer en utilisant les NP_nEO comme source de carbone sont bien isolées (John &White 1998, Maki et al. 1994). Quelques bactéries dégradent les NP_nEO par exo-scission de simples unités de glycol avec une accumulation de NP_2EO et NP_1EO comme produits finaux majeurs de dégradation. Le mécanisme proposé implique un changement de l'hydroxyle de la réaction oxygéno-indépendante du dernier vers l'avant-dernier carbone de l'unité ethoxylée terminale des NP_nEO ainsi qu'une dissociation de l'hémiacétal pour relâcher de l'acétaldéhyde de classe inférieure. Ce métabolite $NP_{(n-1)}EO$ subit plusieurs cycles de cette même réaction jusqu'à ce que la chaîne éthoxylée soit réduite à une ou deux unités éthoxylées (John &White 1998). Dans la majorité des cas, c'est la forte sorption des alkylphénols et non l'activité microbienne qui limitera les vitesses de biodégradation de ces contaminants (Bosma et al. 1997). En effet, le NP se lie fortement aux acides humiques de la matière organique dissoute au travers des interactions lipophiles non-spécifiques du sol (Höllrigl-Rosta et al. 2003, Soares et al. 2008).

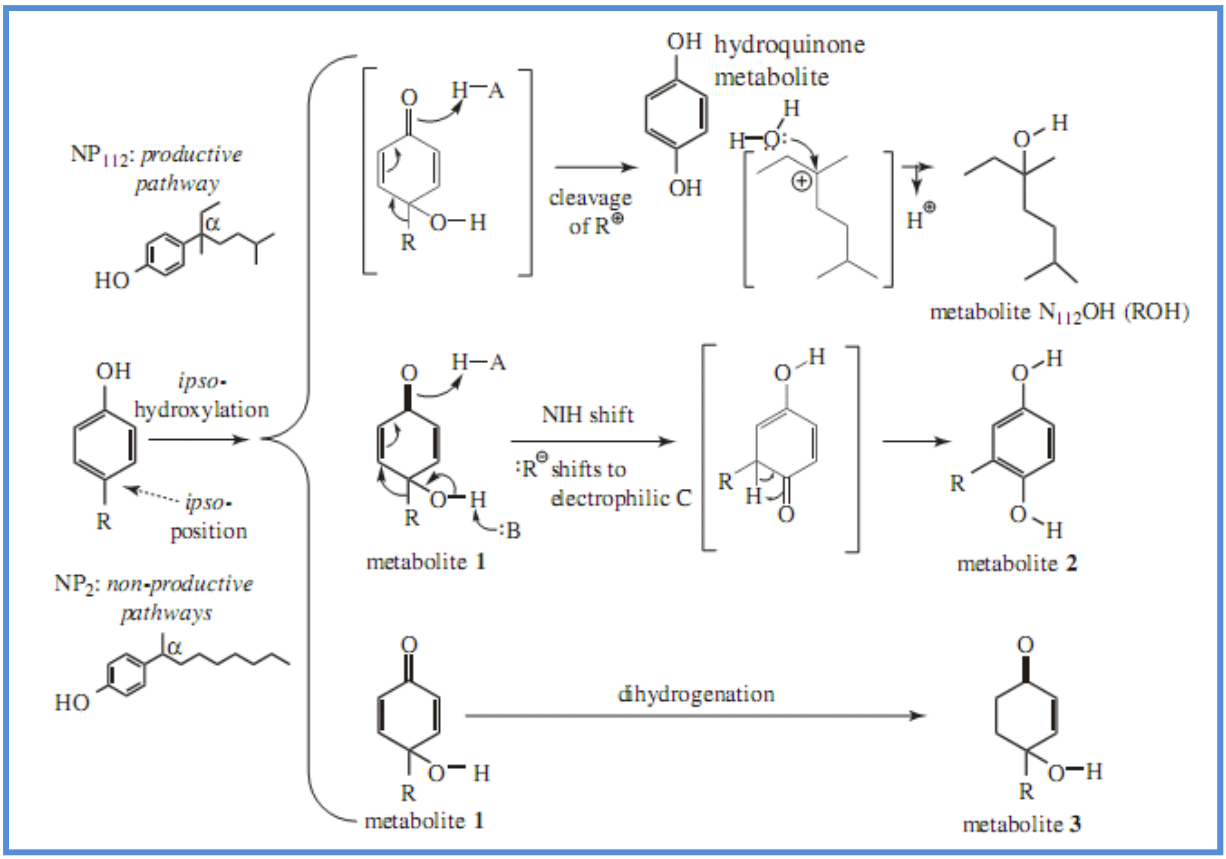
3.2.1. Biotransformation des isomères du NP

La première suggestion que les microorganismes capables de métaboliser les alkylphénols tels que le NP, l'OP et les acides octylphenoxy acétiques dans des conditions aérobies vient des études dans lesquelles le 2,4,4-trimethyl-2-pentanol a été détecté comme métabolite de l'OP (Tanghe et al. 1998) et de l'acide octylphenoxy acétique (Fujita et Reinhard, 1997) par l'action de *Sphingomonas* TTNP3. De plus, il a été montré que plusieurs souches de *Shingomonas* étaient capables d'utiliser le NP comme source unique de carbone et énergétique (Fujii et al. 2001, Gabriel et al. 2005a, Tanghe et al. 1998). Dans le milieu aquatique, une rapide diminution de la concentration en nonylphénol est observée dans les cours d'eau, les eaux statiques et l'eau de mer. Ce phénomène est dû à la dilution

avec le courant, l'évaporation de surface, la codistillation et la dégradation (Ekelund et al. 1993, Liber et al. 1999a, Liber et al. 1999b). Cependant, la dissipation du NP est le plus souvent dû à la sorption de ce composé dans les sédiments où il peut s'accumuler dans le *biota* et la faune ou subir la biodégradation (Ekelund et al. 1993, Hesselsoe et al. 2001, Staples et al. 2001). Un total de 37 souches de bactéries pouvant dégrader le NP a été isolé dans des conditions aérobies et anaérobies (*Acinetobacter baumannii, Arthrobacter nicotianae, Bacillus sphaericus, Bacillus cereus, Sphingomonas sp*., …) (Chang et al. 2005, Chang et al. 2004, Yuan et al. 2004). De toutes les souches bactériennes isolées, *Sphingommonas* apparaît comme celle qui possède la capacité de dégradation la plus importante avec un taux de dégradation moyen de 100 mg/l/jour (Corvini et al. 2004, Gabriel et al. 2005b). Gabriel *et al* (2005b), ont également observé une corrélation entre la dégradation du nonylphénol et la turbidité, l'augmentation de la biomasse totale et l'activité respiratoire de *Sphingomonas species*. De plus, une étude s'intéressant à *Sphingomonas species* TTNP3 a fourni la preuve que l'hydroquinone est le métabolite central de la dégradation des isomères du NP (Corvini et al. 2006). Cette réaction est une réaction de type II nécessitant un groupe hydroxy libre en position *para*. D'autres parts, les nonylphénols peuvent être dégradés par des champignons (Corvini et al. 2006). En effet, plusieurs souches de champignons filamenteux du sol ont été isolés (*Bjerkandera sp., Phanerochaete chysosporium, Pleurotus ostreatus et Trametes versicolor*) (Dubroca et al. 2003, Soares et al. 2005, Soares et al. 2006). Par exemple, en présence de cosubstrat tel que le glucose, *Bjerkandera sp.* et *Trametes versicolor* éliminent respectivement approximativement 99 et 97 % de 100 mg/l de *t*NP en seulement 25 jours (Soares et al. 2005). Plusieurs études rapportent que la dégradation du *p*-NP débute par la fission du cycle aromatique (De Vries et al. 2001, Fujii et al. 2001). L'élimination initiale de la chaîne alkyle et la division ultérieure de tous les atomes de carbone, couplée à une possible décarboxylation, a été proposée comme processus alternatif à l'attaque du cycle aromatique. Cette voie métabolique implique l'oxydation du carbone tétravalent de la chaîne nonyle (Corvini et al. 2004).

Dans une autre étude de Giger *et al*. (2009), le même processus de dégradation que chez *Sphingomonas species* a été observé chez *Sphingobium xenophagum*. Les structures des métabolites 1 à 3 (Figure 17), avec un substituant hydroxyle additionnel en position 4 dans le cycle, sont de forts indicateurs de la réaction initiale sur l'atome de carbone de l'alkyle substituant. Cette réaction est appelée hydroxylation (Giger et al. 2009). La dégradation du NP dans les sédiments et les boues d'épuration sous conditions anaérobies a été récemment rapportée par (Chang et al. 2005, Chang et al. 2004). Dans ces études, les bactéries sulfato-réductrices pourraient être le composant microbien majeur pour la dégradation anaérobie du NP dans n'importe quel environnement, mais les populations méthanogènes et eubactériennes seraient également impliquées. Néanmoins, des doutes à propos de l'utilisation du 4-*t*-NP subsistent. En effet, dans les tests de dégradation du NP_1EO, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, il y a accumulation de NP et aucune information n'a été fournie concernant une future dégradation de ce composé. La facile dégradation des alkyls linéaires tel que l'alkylbenzene sulfonate dans les conditions anaérobies fournirait une explication rationnelle de ces cas isolés de dégradation anaérobie du NP (Mogensen et al. 2003).

Figure 17 : Processus de dégradation des NP par Sphingobium xenophagum

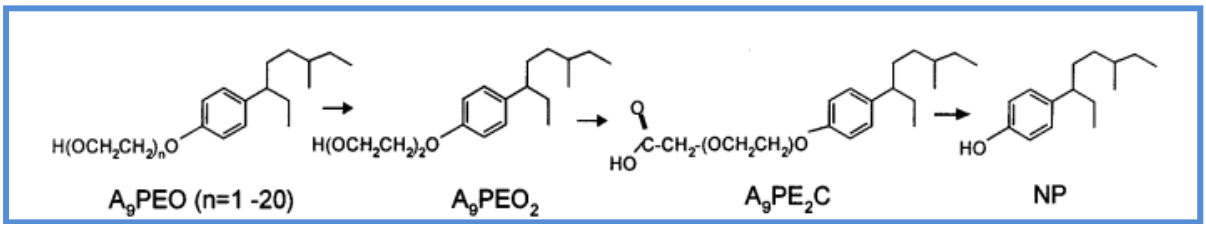


D'après Giger *et al*. (2009)

3.2.2. Biotransformation des acides nonylphénoxy acétiques

Les rapports sur la dégradation des NPE dans des conditions anaérobies sont peu abondants. Cependant, il apparaît que le NP est le produit final de la dégradation. Il ne subit pas de nouvelles transformations et est fortement absorbé sur les particules solides (Ejlertsson &Svensson 1995, Soares et al. 2005). La principale source de nonylphénol dans l'environnement n'est pas sa production industrielle mais sa production due à la dégradation des nonylphénols éthoxylés (Langford &Lester 2002). La biodégradation aérobie des NPEO débute par une diminution de la chaîne éthoxylée, conduisant à la formation de nonylphénol à courtes chaînes éthoxylées contenant seulement une ou deux unités. Des transformations supplémentaires suivent via l'oxydation des chaînes éthoxylées produisant des acides nonylphénoxy acétiques (NP_1EC et NP_2EC) (Jonkers et al. 2001) (Figure 18).

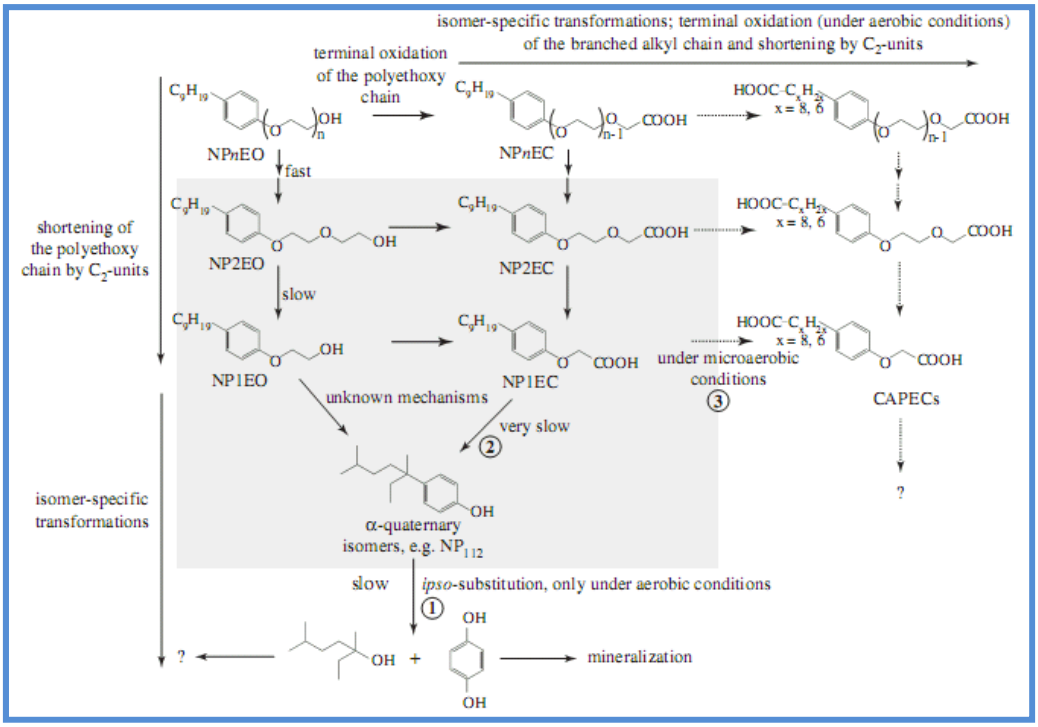
Figure 18 : Processus général de dégradation des NPnEO



D'après Jonkers *et al*. (2001)

Dans une étude, les auteurs ont effectué des expériences dans des conditions aérobies et microaérobies, dans lesquelles ils ont incubé du NP_1EC avec des sols pauvres en carbone organique provenant de l'Arizona ainsi que dans des sédiments riches en carbone organique provenant de Californie (Montgomery-Brown et al. 2008). Les résultats suggèrent que la quantité d'oxygène du milieu détermine le processus de biodégradation dominant. Dans des conditions aérobies (sols d'Arizona), aucune des voies de formation et de dégradation n'est favorisée, tandis que dans des conditions microaérobies (sédiments de Californie) l'oxydation de la chaîne alkyle, avec formation de CAP_nEC, est favorisée. Les auteurs ont clairement montré que dans les microcosmes des sols d'Arizona (forte quantité d'oxygène) le *para*-NP_1EC est transformé en *para*-NP, avant de vite être dégradé en nonylalcools par *ipso*-hydroxylation (Montgomery-Brown et al. 2008).Dans une seconde étude, des expériences de dégradation avec des boues activées, provenant d'une station d'épuration municipale en Suisse, ont été effectuées dans des conditions aérobies (Wettstein 2004). A la fin de l'expérience, aussi bien le NP que le NP_1EC ont été complètement métabolisés. Le fait que l'accumulation de NP ne soit pas prononcée indique que dans de telles conditions le facteur limitant du processus est la transformation du NP_1EC en NP. Cela peut également expliquer pourquoi la formation de NP à partir des NP_nEC dans des conditions aérobies n'a pas été observée précédemment dans des études sur le devenir environnemental des NPnEC (Fujita &Reinhard 1997, Potter et al. 1999, Wild &Reinhard 1999).

Figure 19 : Schéma récapitulatif de la dégradation des NP et NPnE (EO et EC)



D'après Giger *et al*. (2009)

Pour résumer, la Figure 19 permet de constater que la transformation microbienne des NP_nEO comprend un réseau de réactions de transformation, chacune étant sélective à un certain degré et dépendante de certaines conditions environnementales. Pour un composé nonylphénolique spécifique, le processus de dégradation dominant et, par conséquent, le devenir ultime de ce composé dépendra de la structure isomérique du composé et de ses propriétés chimiques. La disponibilité en oxygène est spécifiquement un paramètre environnemental significatif dans la sélection des processus de dégradation des alkylphénols. Dans des conditions anaérobies strictes, le NP sera considéré comme le produit final de la réaction de dégradation des NP_nEO (Ahel et al. 1994a, Ahel et al. 1994b, Montgomery-Brown &Reinhard 2003, Wettstein 2004). Dans des conditions aérobies, plusieurs transformations de certains isomères du NP et la formation de CAP_nEC à partir de NP_nEC sont possibles (Gabriel et al. 2008, Gabriel et al. 2007a, Gabriel et al. 2007b). De plus, la quantité d'oxygène semble également être un facteur important de détermination du processus de dégradation des NP_nEC. Dans des conditions à faible tension d'oxygène, la formation de CAP_nEC est significative tandis que dans des conditions saturées en oxygène, la réaction d'*ipso*-substitution sera favorisée (Montgomery-Brown et al. 2008).

Conclusion

L'activité humaine est responsable de l'accumulation des phtalates et des alkylphénols dans l'environnement et plus précisément dans le milieu naturel aquatique. La problématique majeure de l'introduction de ces substances dans l'environnement vient de leur persistance dans le milieu récepteur. C'est dans ce contexte que plusieurs textes réglementaires au niveau européen ont été fixés à partir des années 1970 afin de limiter l'usage et le relargage de ces substances dangereuses vers le milieu naturel.

L'objectif de cette étude était de présenter la situation environnementale des phtalates et des alkylphénols. Le contexte de réglementation européen sur le devenir de la santé humaine ainsi que la situation dans l'environnement est devenu un point essentiel, notamment avec la mise en application des différentes directives européennes visant au bon retour écologique des milieux aquatiques à l'horizon 2015. Malgré les différentes interdictions d'utilisation de certains phtalates et des nonylphénols dans les jouets, les objets de puériculture et les films plastiques utilisés dans les denrées alimentaires, les productions et consommations mondiales restent croissantes depuis la fin des années 1970 contribuant à maintenir des niveaux élevés de contamination du milieu. Il est important de nuancer ces consommations croissantes car ces dernières stagnent, voire diminuent dans les pays développés, notamment en Europe et en Amérique du Nord.

Bien que plusieurs études aient été effectuées dans divers pays (Pays-Bas, Suisse, Chine, …), les études restent isolées et majoritairement dirigées vers les niveaux de concentrations en station d'épuration et dans les sédiments. Ce fait vient de la prise en considération tardive de ces familles de polluants vis-à-vis des autres polluants majeurs tels que les PCB, les PBDE et les HAP. De part leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi que leurs niveaux de productions, les phtalates et les alkylphénols sont des composés ubiquistes dans l'environnement. Le manque de données sur les niveaux de concentrations de ces molécules dans les rejets industriels, domestiques et artisanaux est un fait récurent mentionné dans la littérature (Bergé et al., 2012a). Ce constat est d'autant plus avéré en France pour l'analyse des alkylphénols où seules les études de Cailleaud *et al*. (2007) et Cladière (2010) font état de concentrations mesurées en NP dans la partie aval de la Seine.

Enfin, durant cette étude bibliographique des niveaux de contamination en phtalates et alkylphénols, des disparités géographiques et temporelles ont été mises en évidence entre la Chine, l'Europe et l'Amérique du Nord. En effet, si pour les pays développés (Europe, USA et Canada), les

concentrations dans le milieu naturel (eaux de surface, sédiments et sols) ont montré des tendances à la baisse, notamment dûes à la mise en place d'une régelementation, des tendances opposées ont été rapportées dans les pays émergents, notammment la Chine. Ces tendances peuvent être expliquées par une augmentation constante de l'industrialisation de ces pays, une consommation accrue des ces composés et une absence de réglementation.

Chapitre 3 : Synthèse bibliographique des méthodes d'analyses pour le dosage des phtalates et des alkylphénols

1. Préparation des échantillons

1.1. Préparation pour les phtalates

Pour l'échantillonnage de la matrice eau, un volume compris entre 1 et 10 litres est nécessaire, suivant la méthode d'extraction qui suivra (Ballesteros et al. 2006, Fromme et al. 2002, Vogelsang et al. 2006). La verrerie employée pour l'échantillonnage aura préalablement été nettoyée à l'acide nitrique (1 : 1/v : v) (Ballesteros et al. 2006) ou à l'acétone et l'hexane (Teil *et al.,* 2005 ; Garcia-Prieto *et al.,* 2006). De la même façon que pour les alkylphénols, les échantillons seront collectés dans des flacons en verre ambré. Cependant, afin d'éviter la dégradation des phtalates par photolyse, des feuilles d'aluminium, préalablement chauffées à 400°C dans un four à moufle, seront ajoutées autour des flacons (Cai et al. 2007, Fromme et al. 2002). Dans le cas de l'échantillonnage des eaux résiduaires urbaines (ERU), une étape de centrifugation (3000 rpm pendant 10 minutes) et une étape de filtration (à 0,22 µm sur disques en acétate de cellulose) seront nécessaires (Ballesteros et al. 2006). Enfin, l'ajout d'acide sulfurique à 3 % jusqu'à pH 3 est préconisé par plusieurs études pour conserver les échantillons et éviter la biodégradation des phtalates par les microorganismes (Huang et al. 2008, Penalver et al. 2002, Vogelsang et al. 2006).

L'échantillonnage des sols et sédiments nécessite le recours à un système de prélèvement de type Van Veen (Cai et al. 2007, Huang et al. 2008, Zeng et al. 2008, Zeng et al. 2009). Afin d'obtenir un échantillon homogène représentant idéalement la zone étudiée, plusieurs points de prélèvements sont effectués et un mélange de ces points est alors réalisé (Zeng et al. 2008). Il est important de noter que les prélèvements seront effectués au maximum dans les 20 premiers centimètres du sol ou du sédiment du fond de la rivière (Huang et al. 2008, Zeng et al. 2008). De la même façon que pour les échantillons d'eau, la verrerie sera rincée à l'eau, à l'acétone et à l'hexane avant d'être chauffée à 400°C dans un four à moufle (Zeng et al. 2008). D'autre part, les échantillons seront collectés dans des bocaux en verre ambré entouré de feuilles d'aluminium, afin d'éviter la photo-dégradation (Zeng et al. 2008) et ils seront stockés dans des enceintes en aluminium pendant le transport. Enfin, les échantillons seront conservés, soit par congélation à –20°C (Huang et al. 2008, Penalver et al. 2002, Zeng et al. 2008, Zeng et al. 2009), soit par réfrigération à 4°C (Cai et al. 2007) avant analyse. Enfin, les échantillons seront lyophilisés, sous vide et à faible température, afin d'éliminer les traces d'eau résiduelles (Huang et al. 2008).

1.2. Préparation pour les alkylphénols

De la même façon que pour les phtalates, les techniques de prélèvement pour les matrices eau et sol diffèrent. Pour l'échantillonnage des échantillons d'eaux de surface, d'eaux usées et d'eaux souterraines, un volume compris entre 1 et 4 litres a été récolté dans des bouteilles en verre ambré (Bennie et al. 1997, Berryman et al. 2003, Gasperi et al. 2009, Loyo-Rosales et al. 2007). Avant le prélèvement, le flacon en verre sera rincé trois fois avec l'échantillon (Belfroid et al. 1999, Bennie et al. 1997). La verrerie aura été préalablement lavée à l'eau, puis rincée à l'acétone et à l'hexane avant d'être séchée entre 300 et 400°C pendant 3 à 4 heures minimums dans un four à moufle. Cette étape de grillage de la verrerie est importante car elle permet de s'assurer de l'élimination de

contaminations organiques (Berryman et al. 2003, Garcia-Prieto et al. 2006). L'ajout de formaldéhyde à 37 % (10 ml) ou d'acide sulfurique (jusqu'à pH=2) est recommandé afin de stabiliser les échantillons et ainsi éviter les dégradations microbiennes pendant le transport des échantillons jusqu'au laboratoire (Berryman et al. 2003). Pour les ERU, une étape de filtration est nécessaire avant de débuter l'analyse, afin d'éliminer les MES. La porosité des filtres utilisés pour l'étape de filtration varie entre 0,45 et 2,7 µm (filtres Whatman GF/F, GF/D, GF/A et filtres Schleicher et Schnell), et deux filtrations à forte et faible porosité sont généralement utilisées (Belfroid et al. 1999, Gasperi et al. 2009, Loyo-Rosales et al. 2007). Il est important de noter que l'élimination des MES de l'échantillon peut induire un biais dans la concentration obtenue. En effet, si on désire obtenir la concentration totale du contaminant analysé, il faudra effectuer l'addition des résultats obtenus sur les phases dissoute (eau filtrée) et particulaire (filtrat).

L'échantillonnage des alkylphénols dans les sols et sédiments nécessite, comme pour les phtalates, l'utilisation d'un système de saisie de type Van Veen est nécessaire (Blackburn et al. 1999, Chen et al. 2005, Loyo-Rosales et al. 2007, Loyo-Rosales et al. 2003). Le prélèvement est effectué en plusieurs points de la zone d'étude dans les trente premiers centimètres de l'horizon du sol. Un échantillonnage moyen est réalisé en mélangeant tous les points dans un seul récipient afin d'obtenir une représentation globale du site (Chen et al. 2005, Loyo-Rosales et al. 2007, Wang et al. 2006). La verrerie utilisée, des jarres de 250 à 500 ml, sera préalablement nettoyée à l'eau et rincée à l'acétone et à l'hexane (Chen et al. 2005, Loyo-Rosales et al. 2007). Les échantillons seront, soit réfrigérés à 4°C, soit congelés à –20°C, et conservés à l'obscurité (Loyo-Rosales et al. 2003).

2. Méthodes d'extraction

2.1. Matrice eau

2.1.1. Extraction liquide-liquide (LLE).

L'extraction liquide-liquide est une application commune pour extraire les composés du type nonylphénol (NP), octylphénol (OP) et phtalates de la matrice eau (Lehotay &Schenck 2000). L'extraction liquide-liquide est réalisée en extrayant, au moyen d'un solvant (Tableau 44), les composés étudiés par une double ou triple extraction (volumes allant de 50 à 100 ml) et en regroupant les extraits en une seule phase (Marttinen et al. 2003). Globalement, les volumes d'échantillons nécessaires à l'extraction sont importants (de 500 à 1 000 ml), quelle que soit la famille analysée. D'autre part, seulement une étude par famille recourt à l'acidification de l'échantillon afin de le stabiliser (Li et al. 2004, Marttinen et al. 2003). L'extraction est réalisée dans une bouteille en verre ambré, agitée pendant 15 à 20 minutes sur un système de « va-et-vient » avant décantation dans une ampoule à décanter (Basheer et al. 2004). Certaines études ont montré que le meilleur solvant d'extraction était le dichlorométhane (DCM) avec des rendements allant de 87 à 98 % (Wahlberg et al. 1990). En effet, le DCM est faiblement miscible dans l'eau, il extrait dans une large gamme de polarité, il possède une faible température d'ébullition, ce qui a pour effet d'augmenter la rapidité de son évaporation et, enfin, il est plus dense que l'eau et se retrouve donc dans la phase inférieure lors de l'extraction en ampoules à décanter (Lehotay &Schenck 2000). Toutefois, en raison de sa toxicité et de sa volatilité importante, l'utilisation du dichlorométhane est à éviter, donc d'autres solvants d'extraction ont été testés lors du développement de la norme NF EN ISO 18857-1 de novembre 2006 (hexane, cyclohexane, méthyl tert-buttyl éther, acétate d'éthyle et toluène). Avec un rendement de 87 %, le toluène a finalement été retenu comme solvant d'extraction pour les alkylphénols (norme ISO NF EN 18857-1). L'utilisation de sulfate de sodium anhydre dans la phase organique, après l'étape d'extraction, permet l'élimination des gouttes d'eau restantes (Basheer et al. 2004, Li et al. 2004).

Tableau 44 : Principaux solvants utilisés pour l'extraction liquide-liquide (LLE)

Composés	Solvant	Nombre d'extraction	Volume échantillon (ml)	Volume solvant (ml)	Référence bibliographique
Phtalates	Dichlorométhane	2	1 000	50 + acidification à pH=2 par H_2SO_4	(Marttinen et al. 2003)
Phtalates	Dichlorométhane/hexane (15/85 : v/v)	3	1 000	100	(Dargnat et al. 2009)
Phtalates	Cyclohexane	1	1 000	50	(Schiedek 1995)
Phtalates	Dichlorométhane	3	500	50, 30 et 30	(Vitali et al. 1997)
Alkylphénols	Dichlorométhane	2	200	50	(Basheer et al. 2004)
Alkylphénols	Dichlorométhane	1	500 – 1 000	60 + acidification par HCl	(Li et al. 2004)
Alkylphénols	Chlorure de méthylène	2	4 000	100	(Ferguson et al. 2001a)
Alkylphénols	Dichlorométhane	2	1 000	60	(Fu et al. 2007)

2.1.2. Extraction sur phase solide (SPE).

Contrairement à l'extraction liquide-liquide (LLE), l'extraction sur phase solide (SPE) ne nécessite que peu de solvant et peut être automatisée. Préalablement, l'échantillon doit être filtré sur un filtre en fibre de verre de porosité comprise entre 0,45 et 2,7 µm, dans le but d'éliminer la phase particulaire pour éviter le colmatage des cartouches SPE.

Tableau 45 : Principales méthodes utilisées pour l'extraction sur phase solide (SPE)

Composés	Cartouche	Volume échantillon (ml)	Solvant	Volume solvant (ml)	Référence bibliographique
Phtalates	C18 500 mg 3 ml	500	Méthanol/diethyl ether (10/90 : v/v)	6	(Ballesteros et al. 2006)
Phtalates	C18 500 mg 3 ml	-	Méthanol	5	(Shen et al. 2007)
Phtalates	Oasis HLB 200 mg 6 ml	600	Méthanol/ether (10/90 : v/v)	6 + acidification à pH = 3 par H_2SO_4	(Huang et al. 2008)
Phtalates	Oasis HLB 200 mg 6 ml	100 - 200	Méthanol/MTBE (10/90 : v/v)	6	(Young &Phillips 1999)
Alkylphénols	500 mg C18 RP 500 mg C18 RP EC 300 mg Lichrolut EN	100	Méthanol	10 + acidification à pH = 2 par HCl (3,5 M)	(Jonkers et al. 2001)
Alkylphénols	500 mg C18 RP	500	Acétate d'éthyle[1] Méthylène chloride[2]	3[1] 5[2]	(Diaz et al. 2004)
Alkylphénols	C18 200 mg 6 ml	-	Dichlorométhane	2 x 2	(Yang &Ding 2005)
Alkylphénols	tC18 500 mg 3 ml	100 - 250	Acétate d'éthyle[1] Dichlorométhane[2] Méthanol/acide acétique (90/10 : v/v)[3]	10[1] 10[2] 5[3]	(Koh et al. 2008)

Le volume d'échantillon à passer sur les colonnes d'extraction varie entre 100 ml (Boitsov et al. 2004), 200 ml (Ding &Wu 2001), 250 ml (Jeannot et al. 2002) et 1 000 ml (Loos et al. 2008). Plusieurs types de colonnes sont disponibles, dont les plus utilisées sont :

- **Carbone graphite** : ce type de cartouche permet de préconcentrer les NP et OP ainsi que les phtalates. L'élution est réalisée à l'aide d'un mélange dichlorométhane/méthanol (v/v : 7/3) (Di Corcia et al. 1994).

- **Octadecylsilane C18 (ODS)** : ce type de cartouche permet de préconcentrer les NP, les OP et les phtalates. Avant l'extraction, 1 g d'ODS est préconditionné par 5 ml d'acétonitrile, 5 ml de méthanol et 10 ml d'eau (Blackburn &Waldock 1995).

- **Styrène-divinyl benzène copolymère (SDR)** : ce type de cartouche permet de préconcentrer les NP (Norme ISO 24293).

Cependant, il est important de noter que l'élimination de la phase particulaire lors de la filtration préalable engendre un biais dans la concentration totale de l'échantillon. D'après Isobe *et al.* (2001), ce biais représenterait pas moins de 20 %. Plusieurs types de solvant peuvent être utilisés pour réaliser l'élution des composés fixés sur la cartouche d'extraction (Tableau 45). Le dichlorométhane est le plus couramment employé mais en raison de sa dangerosité, déjà evoquée, d'autres solvants, ou combinaisons de solvants, peuvent être utilisés : acétate d'éthyle, méthanol, toluène, méthanol/dichlorométhane, acétate d'éthyle/dichlorométhane… (Ding &Wu 2001, Jeannot et al. 2002, Loos et al. 2008, Shao et al. 2005). Plusieurs études utilisent des successions d'élution avec plusieurs solvants afin de maximiser l'élution des composés nonylphénoliques. Ces différentes étapes d'élution sont ensuite regroupées dans un seul extrait et évaporés à sec avant d'être repris dans un unique solvant (Diaz et al. 2004) ou dans la phase mobile de la chromatographie liquide (Koh et al. 2008).

2.1.3. Stir bar sorptive extraction (SBSE).

La SBSE est une méthode d'extraction peu employée pour extraire les alkylphénols et les phtalates des matrices aqueuses basée sur l'extraction par sorption de molécules dissoutes, le plus souvent en phase aqueuse, par un barreau magnétique recouvert d'un polymère (PDMS : polydiméthylsiloxane). Ce barreau est plongé directement dans le milieu à analyser. La SBSE s'effectue à température ambiante, pendant une à plusieurs heures, à une agitation de 500 rpm (Kawaguchi et al. 2005, Tan et al. 2008). Cependant, une étude de Tan *et al.* (2008) fait mention de l'application d'une température et d'une agitation plus élevée (50°C et 1200rpm) (Tableau 46). Un avantage de l'utilisation de la SBSE comme technique d'extraction est le faible volume d'échantillon nécessaire à l'analyse (de 2 à 10 ml) (Kawaguchi et al. 2004, Kawaguchi et al. 2005, Penalver et al. 2003). Les composés de faible polarité, qui ont plus d'affinité pour le PDMS que pour l'eau, se concentrent alors sur le barreau. Les molécules ciblées par cette technique sont apolaires, notion exprimée par le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). Il est important de noter que la procédure SBSE pour l'extraction des phtalates est très proche de celle des alkylphénols, ce qui tend à montrer la possibilité de combiner les méthodes en une seule extraction (Kawaguchi et al. 2005, Tan et al. 2008), ce qui en ferait un avantage indéniable vis-à-vis des autres méthodes d'extraction.

Tableau 46 : conditions générales pour l'extraction par SBSE

Composés	Volume échantillon (ml)	Conditions SBSE	Solvant de désorption	Conditions de désorption	Référence bibliographique
Phtalates	10	60 min, 50°C, 1 200 rpm	Isooctane	1 ml, 1200 rpm, 30 min, T ambiante	(Penalver et al. 2003)
Phtalates	10	5 h, T ambiante, 500 rpm	-	Système TD dans le GC/MS	(Tan et al. 2008)
Alkylphénols	2	60 min, 500 rpm, T ambiante	-	Système TD dans le GC/MS	(Kawaguchi et al. 2005)

2.1.4. Micro-extraction sur phase solide (SPME).

Le support est une fibre en silice fondue, placée à l'intérieur d'une aiguille creuse amovible. Sur cette fibre est greffée une phase stationnaire qui détermine la capacité d'extraction. La SPME est utilisée afin de déterminer des NP à courte chaîne éthoxylée. Elle est basée sur la distribution de l'analyte entre la phase extractante immobilisée sur la fibre en silice et l'espace de tête ou entre la fibre et la phase liquide (Kayali et al. 2006). La SPME implique l'utilisation d'une désorption thermique dans l'injecteur en chromatographie gazeuse pour les composés les plus volatils (Hill et al. 2003). Dans le cas du recours à la désorption thermique, la fibre SPME nécessite, préalablement à l'extraction, une étape de conditionnement consistant à chauffer la fibre à haute température, entre 200 et 300°C pendant plusieurs heures sous courant d'azote (0,2 bars) (Kayali et al. 2006, Li et al. 2006).

Les phases disponibles sont :

- Le polydiméthylsiloxane (PDMS)
- Le polyacrylate (PA), plus polaire
- Le polydiméthylsiloxane-divinylbenzène (PDMS-DVB)
- Le carbowax-divinylbenzène (CWX-DVB)
- Le Carboxen-divinylbenzène- polydiméthylsiloxane (CAR-DVB-PDMS)

Il est important de noter que le PDMS est utilisé pour l'extraction des molécules non-polaires tandis que le PDMS-DVD et le PA sont utilisés pour l'extraction des molécules polaires (Pan *et al.,* 2008). Enfin, les mêmes auteurs nous indiquent que la force ionique est un facteur influent du comportement des molécules organiques dans l'eau. En effet, plus la force ionique augmente, plus la solubilité aqueuse des composés diminue (Pawliszyn 1997). Enfin, les deux avantages principaux de la SPME sont sa capacité à obtenir des limites de détection (LD) beaucoup plus basses que pour les autres techniques d'extraction utilisées (Díaz *et al.,* 2003) ainsi que sa facilité d'utilisation (Lehotay &Schenck 2000). Penalver *et al.* (2001) (Tableau 47) nous informent dans leur étude que la fibre en PDMS-DVB est celle qui obtient les meilleurs résultats (au niveau de la sensibilité et de l'intensité de la réponse pour chaque composé) pour l'extraction des phtalates. Ces mêmes auteurs rapportent qu'un temps de 30 minutes et une température de 80°C sont suffisants pour obtenir une réponse significative des composés. Enfin, il est conseillé d'avoir une température de désorption élevée (de 250 à 260°C) pour favoriser la désorption des phtalates (Cui et al. 2009, Penalver et al. 2001) tandis qu'une température plus faible (45°C) est suffisante pour les alkylphénols (Pan &Tsai 2008).

Tableau 47 : Nature des fibres utilisées en SPME

Composés	Fibre	Conditions SPME	Conditions désorption	Volume échantillon (ml)	Référence bibliographique
Phtalates	30 µm PDMS 65 µm PDMS-DVB 85 µm PA 65 µm CWX-DVB	30 min, 60°C, NaCl 25 g/l 30 min, 80°C, NaCl 360 g/l 90 min, 45°C, NaCl 180 g/l 60 min, 45°C, NaCl 100 g/l	10 min, 250°C 3 min, 250°C 16 min, 250°C 3 min, 250°C	3,5	(Penalver et al. 2001)
Phtalates	100 µm PDMS	30 min, 3 g NaCl	2 min, 80°C	7	(Guidotti et al. 2000)
Phtalates	CAR-DVB-PDMS	20 min, 65°C	5 min, 260°C	-	(Cui et al. 2009)
Alkylphénols	85 µm PA	60 min, 40 °C, NaCl 100 g/l	-	3	(Li et al. 2006)
Alkylphénols	85 µm PA	30 min, 65 °C, NaCl 5%	10 min, 45 °C	2	(Pan &Tsai 2008)

2.1.5. Entraînement à la vapeur.

Cette méthode d'extraction est actuellement peu utilisée. Ahel et Giger (1985) ont employé la distillation par la vapeur pour extraire le nonylphénol de la matrice eau résiduaire. Cette technique d'extraction nécessite une étape de purification permettant d'isoler les nonylphénols des autres composés volatils contenus dans l'échantillon étudié. Cette étape supplémentaire augmente le temps d'analyse et rend la méthode peu intéressante. En revanche, aucune référence dans la littérature ne fait mention d'une extraction des phtalates par entraînement à la vapeur.

2.2. Matrice solide (boue, sédiment, sol, matières en suspension)

2.2.1. Extraction par Soxhlet.

Le principe est le même que pour toute extraction, mais ici se pose le problème de la diffusion du solvant dans la phase solide, qui peut être très lente. Il faut réaliser un très grand nombre d'extractions successives pour obtenir une séparation satisfaisante. Différents solvants ou mélanges de solvant d'extraction peuvent être utilisés pour extraire les alkylphénols, par Soxhlet, à partir d'échantillons solides :

- Hexane (Marcomini et al. 1991)
- Méthanol (Marcomini et al. 1991)
- Hexane/isopropanol (v/v : 85/15) (Cheng et al. 2006)
- Dichlorométhane (Lee et al. 1997)
- Méthanol/dichlorométhane (v/v : 1/2) (Valls et al. 1988)
- Acétone/Hexane (v/v : 59/41) (Lee et al. 1997)

L'extraction par Soxhlet est réalisée sur un échantillon, réduit à l'état de poudre, dont la masse varie entre 0,5 et 10 g et mélangé à la même masse de sulfate de sodium ou de magnésium (Tableau 48). Ces sels sont utilisés pour sécher les molécules d'eau présentes dans les phases organiques (Cheng et al. 2006, Wong et al. 2007). Le tout est versé dans un tube en cellulose et glissé dans l'extracteur Soxhlet (Shang et al. 1999). Du cuivre peut être ajouté à l'échantillon durant l'extraction afin d'éliminer le soufre élémentaire (Zeng et al. 2008).

Tableau 48 : Conditions expérimentales et solvants utilisés en extraction Soxhlet

Composés	Masse échantillon (g)	Solvant	Conditions Soxhlet	Référence biliographique
Phtalates	-	Dichlorométhane	6 h	(Wang et al. 2002)
Phtalates	10 g + 10 g de Na_2SO_4 anhydre	Acétone/hexane (1/1 : v/v)	16-24 h à 4-6 cycles/h, 300 ml	(Wong et al. 2007)
Phtalates	0,5 g + 0,5 de $MgSO_4$	Hexane/isopropanol (85/15 : v/v)	8 h à 4-6 cycles/h, 70 ml	(Cheng et al. 2006)
Pthalates	1 g + copeaux de Cu	Dichlorométhane	48 h à 4-6 cycles/h, 100 ml	(Zeng et al. 2008)
Alkylphénols	-	Dichlorométhane	24 h, 100 ml	(Cheng et al. 2006)
Alkylphénols	10 g	Acétone/dichlorométhane (1/1 : v/v)	24 h, 200 ml	(Peng et al. 2007)
Alkylphénols	MES	Méthanol	8 h, 150 ml	(Loyo-Rosales et al. 2007)

2.2.2. Extraction assistée par micro-ondes (MAE).

L'extraction assistée par micro-ondes est destinée à extraire, sans les dégrader, les phtalates et certains alkylphénols d'une matrice solide. La technique d'extraction consiste à chauffer à reflux l'échantillon dans un solvant ou un mélange de plusieurs solvants appropriés tels que l'acétone, l'hexane ou l'acétate d'éthyle (Tableau 49) (Cortazar et al. 2005, Lehotay &Schenck 2000, Liu et al. 2004). L'emploi des micro-ondes permet de diminuer considérablement les temps d'extraction, tout en ayant une précision et une reproductibilité excellentes (Bartolomé et al. 2005). De plus, l'extraction assistée par micro-ondes est plus rapide que celle par Soxhlet et réduit la consommation de solvant (Lehotay &Schenck 2000). Cependant, la répétabilité de l'extraction des phtalates et des alkylphénols par MAE est faible. En effet, Cortazar *et al.* (2005) rapportent des des coefficients de variation de 2 à 40 % pour les phtalates et de 7 à 30 % pour les alkylphénols. D'autre part, Liu *et al,* (2004) ne constatent aucune amélioration significative des rendements d'extraction en changeant la température d'extraction de 90 à 130°C. Cependant les meilleurs rendements sont obtenus à une température proche des 100°C.

Tableau 49 : Conditions opératoires pour MAE

Composés	Modèle micro-onde	Masse échantillon	Conditions MAE	Récupération analytes	Référence bibliographique
Phtalates et Alkylphénols	MDS 2000, CEM	1 g + 1 g de copeaux de Cu	15 ml d'acétone, 1,43 atm, 450 W, 15min, 100°C	Filtration sur PTFE 25 mm, 5 µm	(Cortazar et al. 2005)
Alkylphénols	MARS-X, CEM	5 g + quelques grains de Cu	25 ml d'hexane/acétone (1/4 : v/v) ou acétate d'éthyle, 110°C, 15 min, 600 W	-	(Liu et al. 2004)
Alkylphénols	-	200 mg	18 ml de dichlorométhane + 2 ml de méthanol, 100°C, 10 min, 7-10 atm	-	(Cladière et al. 2010)

2.2.3. Extraction accélérée par solvant (ASE).

L'extraction accélérée par solvant permet d'extraire des composés tels que les alkylphénols dans des échantillons prélevés dans l'environnement (Tableau 50).

Tableau 50 : Conditions usuelles pour l'extraction accélérée par solvant (ASE)

Composés	Solvant	Volume de solvant (ml)	Conditions ASE	Masse échantillon	Référence bibliographique
Phtalates	Pentane/dichlorométhane (90/10 : v/v)	15	75°C, 102 atm, 2x20 min	2 g + 10 – 15 g de Na_2SO_4 + 20 – 25 de Al_2O_3	(Osemwengie &Gerstenberger 2004)
Phtalates	Acétate d'éthyle	6	100 °C	2 g	(Huang et al. 2008)
Alkylphénols	Acétate d'éthyle/acide formique (v/v : 9/1)	-	140 atm, 170°C	2 g	(Meesters &Schröder 2002)
Alkylphénols	Acétone/hexane (50/50 : v/v)	33	102 atm, 100°C, 5 min	1 g + 50 g de Na_2SO_4	(Loyo-Rosales et al. 2003)

Les quantités de solvant mises en jeu par le procédé ASE sont beaucoup plus faibles que celles nécessaires à l'extraction par Soxhlet ou SBSE. Le solvant est à pression et température élevées. C'est

cette élévation de température qui accélère le procédé d'extraction en augmentant la solubilité des analytes dans le solvant, accélérant ainsi la cinétique de désorption de ces mêmes analytes de la matrice (Huau &Compiano 1996). Le principal avantage de l'ASE, outre sa rapidité et son automatisation, est sa faible consommation de solvant. Cette technique a été optimisée en vue de l'extraction du 4-NP dans des échantillons de boue (Meesters &Schröder 2002). Différents solvants et mélanges de solvants ainsi que différentes températures d'extraction ont été évalués. D'après la littérature (Ding &Fann 2000, Lee &Peart 1995), les principaux solvants d'extraction utilisés en Soxhlet peuvent être également utilisés en ASE. La pression est comprise entre 100 et 140 atm et la température d'extraction s'étend de 100 à 200 °C.

2.2.4. Extraction par Fluide Supercritique (SFE).

La principale différence entre l'extraction par fluide supercritique et l'extraction par un solvant conventionnel est dans la méthode de récupération du solvant (Tableau 51). Un solvant dans des conditions supercritiques voit son pouvoir de solubilisation extrêmement accru. Cependant, en baissant la pression, le solvant supercritique perd son pouvoir de dissolution et le produit extrait précipite (Perrut 1999). De 100 mg à 1 g de boue lyophilisée sont extraits par du CO_2 pur supercritique (fortes pressions et températures). Les alkylphénols sont extraits en deux phases successives (statique et dynamique) puis convertis en dérivés acétylés volatils en présence d'anhydride acétique et triéthylamine (Lee et al. 1997, Lee &Peart 1995). Un avantage de la SFE vis-à-vis des autres techniques d'extraction liquides est que la SFE ne nécessite pas d'étape de concentration après la phase d'extraction (Lehotay &Schenck 2000). Cependant, la SFE possède quelques inconvénients, comme l'utilisation dans certains cas d'un solvant supplémentaire (hexane, méthanol…) agissant comme modificateur de matrice et permettant d'augmenter la polarité des composés afin d'améliorer les rendements d'extraction de la SFE (Lehotay &Schenck 2000) (Tableau 8).

Tableau 51 : Conditions spécifiques à l'extraction par fluide supercritique (SFE)

Composés	Masse échantillon	Conditions SFE	Modificateur	Référence bibliographique
Phtalates	0,2 g	80 °C, 199 atm, 2 ml/min, 1 min en statique, 20 min en dynamique	Méthanol, 0,5 ml	(Cheng et al. 2000)
Alkylphénols	0,1 à 1 g	80 °C, 347 atm, 2 ml/min, 10 min en statique et 20 min en dynamique	-	(Lee et al. 1997)
Alkylphénols	-	100°C, de 150 à 450 atm, 45 min	Méthanol, 2 ml	(Kreisselmeier &Dürbeck 1997)
Alkylphénols	0,2 g	40 °C, 96 atm, 3 ml/min, 2 min en statique et 30 min en dynamique	Méthanol, 0,5 ml	(Cheng et al. 2001)

Un autre protocole est décrit pour l'extraction des NP. Préalablement à l'extraction, il est conseillé d'ajouter du méthanol à l'échantillon. L'extraction SFE (45 min, 100°C, entre 150 et 450 atm) s'effectuant avec le couple CO_2/méthanol permet d'obtenir des taux de récupération de l'ordre de 85 % pour les NP (Kreisselmeier &Dürbeck 1997).

2.2.5. Extraction par solvant assistée par ultrasons (USASE).

L'extraction par solvant assistée par ultrasons consiste à traiter sous ultrasons un solide, sec ou humide, en contact avec un solvant comme l'hexane ou l'éthanol. Les ultrasons permettent d'accélérer l'extraction et de réduire le ratio solvant/charge. D'autre part, cette technique est plus rapide et moins coûteuse que la méthode d'extraction par Soxhlet (Lehotay &Schenck 2000). En effet, d'après l'étude de Regueiro *et al.* (2008), seulement 100 µl de solvant (acétate d'éthyle) sont

nécessaires pour effectuer l'extraction. Un petit volume d'échantillon (10 ml) est ajouté au solvant et cet échantillon est placé dans un tube de 15 ml et immergé dans un bain à ultrasons dont les conditions expérimentales sont fixées à 40 kHz et 100 W pendant 10 minutes à température ambiante (Regueiro et al. 2008). Les émulsions formées sont éliminées par centrifugation à 5 000 rpm pendant 3 minutes. Cette mise en œuvre extrêmement courte préserve les composés les plus thermolabiles (acides gras poly-insaturés, caroténoïdes, polyphénols, arômes, alcaloïdes) des réactions de dégradation traditionnelles. D'après l'étude de Ma *et al.* (2003) l'extraction des alkylphénols et de leurs éthoxylés est possible par sonication. Pour cela, 5 g d'échantillon sont extraits par 50 ml de méthanol pendant 30 minutes à 50 Hz. Ces mêmes auteurs rapportent que l'extraction est répétée une seconde fois afin d'obtenir de meilleurs rendement (73,5 ± 11,7 % pour un cycle et 94,6 ± 9,8 % pour deux cycles).

3. Purification de l'extrait

La purification est une étape importante qui permet l'élimination des impuretés présentes dans l'éluant récupéré lors de l'étape d'extraction. En effet, l'élution des analytes peut entraîner celle d'interférents ayant des propriétés similaires. Différentes techniques existent pour purifier un échantillon. Généralement, l'étape de purification s'effectue en passant l'éluant récupéré lors de la phase d'extraction sur une colonne de purification en silice (Gasperi et al. 2009, Meier et al. 2005, Xie et al. 2006). Les solvants utilisés pour éluer les composés après purification sont de la même nature que ceux utilisés lors de l'étape d'extraction : toluène (20 ml, Norme NR EN ISO 18 857-1), mélange hexane/diethyl ether [3/1 : v/v] (30 ml, (Xie et al. 2006)), acétate d'éthyle (Gasperi et al. 2009).

4. Concentration de l'extrait

Cette étape suit directement l'étape de purification de l'extrait et a pour objectif de concentrer les composés étudiés dans un plus petit volume de solvant (jusqu'à un volume final allant de 0,5 à 1 ml) (Koh et al. 2008). Il est important de noter que cette étape d'évaporation de l'extrait s'effectue à température douce, généralement comprise entre 35 et 50°C (Baugros et al. 2009, Huang et al. 2008) Deux techniques sont couramment utilisées pour concentrer les extraits. La première consiste à faire évaporer le solvant en utilisant un évaporateur rotatif (Cheng et al. 2006, Xie et al. 2006) ; cette technique est généralement utilisée pour de grands volumes à évaporer. La seconde, réservée aux plus petits volumes à concentrer, consiste à faire évaporer le solvant sous courant d'azote (Huang et al. 2008, Meier et al. 2005, Zhang et al. 2006).

5. Analyse par chromatographie

5.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC).

5.1.1. Dérivation de l'échantillon

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse peut nécessiter une étape supplémentaire dans l'analyse des alkylphénols. La dérivation consiste en un ajout d'éléments halogénés sur les molécules permettant de rendre les composés dérivés plus volatils et ainsi favoriser leur analyse par chromatographie gazeuse. L'agent dérivant le plus couramment utilisé est le PFBCl (chlorure de pentafluorobenzyl) (Boitsov et al. 2004, Jeannot et al. 2002). Cependant, d'autres réactifs de dérivation peuvent être employés. C'est le cas du MTBSTFA et le BSTFA (Xie et al. 2006). L'étape de dérivation, appelée aussi silylation, s'effectue en ajoutant un petit volume de l'agent dérivant (100

µl) dans l'échantillon, plongé dans un bain-marie à 60°C pendant 15 à 30 minutes (Basheer et al. 2004, Jeannot et al. 2002, Kawaguchi et al. 2005). Enfin, une autre technique de dérivation peut être employée. Il s'agit de la dérivation par méthylation, qui permet de fixer un groupement méthyle sur les alkylphénols (Zhang et al. 2006). La principale différence entre les deux techniques de dérivation vient du réactif employé pour dériver. En effet, la méthylation utilise un réactif plus simple (utilisation de méthanol ou de TMSH) que la dérivation par silylation (réactifs à base de groupements silyles) (Zhang et al. 2006).

5.1.2. Détection par spectromètre de masse (MSD).

Cette détection s'effectue par ionisation électronique. La GC/MS permet l'étude et l'analyse des phtalates, OP, NP voire des NP_nEO (sous certaines réserves de dérivation de l'échantillon). Par conséquent, cette méthode est la plus couramment utilisée (Blackburn &Waldock 1995, Ding &Fann 2000, Yuan et al. 2004). Lors de l'analyse par détection par spectromètre de masse, il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques. En effet, cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire. Le Tableau 52 regroupe les masses caractéristiques des principaux phtalates et alkylphénols étudiés par GC/MS dans la littérature. Il est intéressant de noter que si les alkylphénols éthoxylés (NP_nEO) peuvent être analysés par GC/MS, après dérivation, il en est tout autrement concernant les alkylphénols carboxylés (NP_nEC). En effet, ces derniers seront analysés par chromatographie liquide.

Tableau 52 : Masses caractéristiques des principaux phtalates et alkylphénols

Composé	Masses caractéristiques
DMP	133 – 149 – 163
DEP	149 – 177 – 222
DnBP	104 – 149 – 205 – 223 – 278
BBP	91 – 149 – 206 – 238 – 312
DEHP	149 – 167 – 279 – 390
DnOP	149 – 279
4-NP	107 – 135 – 149 – 191 – 220
OP	107 – 135 – 220
NP_1EO	107 – 179 – 193 – 235 – 264
NP_2EO	107 – 223 – 237 – 251 – 279 – 308

Plusieurs caractéristiques importantes sont à prendre en compte lors de l'optimisation de la méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse. La première est le type de colonne utilisée lors de la séparation des composés. Les phtalates et les alkylphénols sont des composés peu polaires. Le choix sera donc porté vers une colonne apolaire du type DB-5MS (J&W), ZB-5MS (Zebron) ou RTX-5MS (Restek) dont les caractéristiques sont synthétisées en Tableau 53 (Calafat et al. 2004, Del Carlo et al. 2008, Guo et al. 2010). Cependant, d'autres colonnes sont utilisées dans la littérature où la principale caractéristique qui varie est la longueur de la colonne (Dargnat et al. 2009, Sanchez-Avila et al. 2009).

Le mode d'injection de l'échantillon sera un autre paramètre important à choisir lors de l'optimisation de la méthode. Plusieurs modes d'injections sont à disposition tels que les modes split, splitless ou encore plused splitless (Del Carlo et al. 2008, Fromme et al. 2002, Sanchez-Avila et al.

2009). En mode split (injection avec division), l'échantillon est vaporisé, mélangé avec le gaz vecteur et divisé en deux parties dont seulement la plus petite est envoyée en tête de colonne. Ce mode d'injection est privilégié lors de l'analyse de composés fortement concentrés et nécessite une température d'injection élevée. Le deuxième mode d'injection, le splitless (injection sans division) vaporise et mélange l'échantillon, avec le gaz vecteur, mais, contrairement au mode split, ne divise pas l'échantillon. De plus, l'échantillon reste quelques secondes dans le liner avant d'être transféré dans la colonne. Il est important de noter que cette méthode permet la concentration de l'échantillon en tête de colonne et a pour objectif d'analyser les composés volatils (ou semi-volatils) à l'état de trace.

Tableau 53 : Principales colonnes utilisées en GC-MS

Nom de la colonne	Fabricant	Caractéristiques	Référence bibliographique
DB-5MS	J&W	30 m x 0,25 mm, 0,25 µm	(Guo et al. 2010)
ZB-5MS	Zebron	30 m x 0,25 mm, 0,25 µm	(Calafat et al. 2004)
TTX-5MS	Restech	30 m x 0,25 mm, 0,25 µm	(Del Carlo et al. 2008)
HP-5MS	HP	15 m x 0,25 mm, 0,25 µm	(Sanchez-Avila et al. 2009)
HT8	SGE	50 m x 0,22 mm, 0,25 µm	(Dargnat et al. 2009)

Dans le cas de l'analyse des phtalates et des alkylphénols, le mode splitless sera donc le mode privilégié (Ballesteros et al. 2006, Calafat et al. 2004, Del Carlo et al. 2008, Guo et al. 2010, Vikelsoe et al. 2002). Ces dernières années, une méthode dérivée de l'injection sans division a été élaborée. Il s'agit du mode pulsed splitless, similaire au mode splitless à l'exception de l'ajout d'une pression accrue au niveau du liner en début d'analyse. L'avantage de cette modification est de maximiser l'introduction de l'échantillon dans la colonne et ainsi éviter les pertes (Del Carlo et al. 2008, Fromme et al. 2002, Sanchez-Avila et al. 2009). Cependant, le mode splitless est un mode d'injection très sensible, difficile à optimiser et qui peut être réalisé par deux techniques différentes. La première technique est le piégeage à froid. Elle permet de réduire la migration des constituants possédant des températures d'ébullition élevées sur la colonne. Les produits se déposeront en tête de colonne pendant la période de transfert et seront ensuite analysés pendant la montée en température du four (Grob &Grob 1985). Une différence de température d'environ 60°C entre la température de la colonne pendant l'injection et la température d'élution du premier pic intéressant doit être respectée. En cas contraire, un effet d'étalement de pic est constaté sur le chromatogramme (Fankhauser-Noti &Grob 2007, Grob &Grob 1985).

Tableau 54 : Températures d'ébulition des principaux solvants utilisés dans l'analyse des phtalates et des alkylphénols en GC-MS (à pression atmosphérique)

Solvant	Température d'ébullition (°C)
Acétate d'éthyle	77,0
Toluène	110,6
Méthanol	64,7
Dichlorométhane	39,75
D'après The Merck Index, 14th edition, 2006	

La deuxième technique est l'effet solvant. Cette technique a pour but de condenser le solvant en tête de colonne en fixant la température du four 20 à 30°C en dessous de la température d'ébullition du solvant (Grob &Grob 1985). Ce solvant joue le rôle de phase stationnaire vis-à-vis des différents constituants de l'échantillon. A titre d'exemple, les températures d'ébullition des principaux solvants

utilisés dans l'analyse des phtalates et des alkylphénols seront données en Tableau 54. La présence de solvant condensé dans la colonne peut durer de quelques secondes à quelques minutes en fonction des divers facteurs (temps de purge, température d'ébullition du solvant, pression en tête de colonne…). Le temps de splitless se situe généralement entre 30 et 90 secondes (Fromme et al. 2002, Grob &Grob 1985, Sanchez-Avila et al. 2009). Enfin, le temps d'activation de la purge doit être judicieusement choisi. Si ce temps est trop grand, les pics proches du pic du solvant seront masqués dans la traînée du solvant. En revanche, si ce temps est trop court, la sensibilité sera trop faible et la discrimination des pics sera accrue (Grob &Grob 1985).

5.2. Analyse par chromatographie en phase liquide (LC).

Selon la littérature, la chromatographie en phase liquide peut également être utilisée comme méthode de séparation pour le dosage des phtalates et des alkylphénols. La chromatographie haute performance (HPLC) en phase normale ne peut être appliquée qu'à l'étude des NP et NP_nEO, parmi les différents composés des alkylphénols. *A contrario*, la HPLC en phase inverse permet l'étude et l'analyse des NP, NP_nEO mais également des OP. Il est constaté une élution plus rapide de l'OP que du NP. Enfin, pour l'étude des AP en HPLC, l'étape de dérivation n'est pas nécessaire (Lee et al. 1997). La chromatographie liquide ultra-performance (UPLC), introduite dans le domaine de l'analyse depuis 2004, permet un dosage plus efficace que la HPLC en améliorant la résolution chromatographique, la vitesse d'analyse et la sensibilité de la méthode (Société WATERS). Pour l'analyse des NP et OP, l'ionisation par EI est plus sensible que la méthode d'ionisation chimique (APCI) à pression atmosphérique (Schmitz-Alonzo et al. 2003). Cette meilleure sensibilité s'explique par un bruit de fond beaucoup moins important en EI qu'en APCI. Enfin, la HPLC en couplage MS/MS en tandem est possible et, d'après Loyo-Rosales *et al.* (2007), la LD obtenue est comparable à celle obtenue en HPLC simple MS, mais avec une sélectivité supérieure.

5.2.1. Détection par spectromètre de masse (MSD).

La détection des alkylphénols et des phtalates par spectrophotomètre de masse, utilisant une ionisation par électrospray (ESI) est une technique couramment utilisée du fait de son très large champ d'application. D'après Ferguson *et al.* (2001a), la HPLC-ESI-MS permet d'étudier les NP à partir de matrices complexes (sédiments et eaux de rejets) avec une bonne sensibilité, sélectivité et précision. Pour l'analyse des NP et des OP, l'ionisation par électrospray est plus sensible que la méthode d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) (Schmitz-Alonzo et al. 2003). Cette meilleure sensibilité s'explique par un bruit de fond beaucoup moins important en ESI qu'en APCI. Enfin, en couplage MS/MS, la HPLC permet d'obtenir des limites de détection (LD) comparables au couplage HPLC et simple MS, cependant la sélectivité est meilleure (Loyo-Rosales et al. 2003). Il est important de noter que les masses caractéristiques utilisées en dosage SIM en GC/MS correspondent aux transitions utilisées en HPLC (Tableau 52).

5.2.2. Détection par fluorescence et UV

Pour les alkylphénols, la présence du groupe phénol permet d'utiliser la détection par fluorescence, la détection par UV ainsi que la détection par barrette de diodes. Ces deux derniers détecteurs ne sont toutefois plus utilisés pour l'analyse des AP (Lee et al. 1997). L'analyse des AP à partir de matrices environnementales peut être réalisée par HPLC couplée à un détecteur par fluorescence (Ahel et al. 1994a, Ahel et al. 1994b, Fremmersvik &Hansen 2003, Marcomini et al. 1993). Pour ce mode de détection, la longueur d'onde d'excitation est fixée à 230 nm et la longueur d'onde d'émission à 300 nm. Ce type de détecteur permet d'obtenir des LD comprises entre 1 et 40 ng/g de PS pour les boues (Schmitz-Alonzo et al. 2003).

Conclusion

L'inventaire des différentes méthodes d'extraction a permis de mettre en évidence un panel très élargi de techniques permettant l'extraction des phtalates et des alkylphénols des matrices solides et liquides. D'autre part, il apparaît que l'extraction sur phase solide (SPE) est la méthode d'extraction la plus adaptée pour l'extraction de ces composés des phases dissoutes des matrices environnementales. Cependant, il apparaît important de combiner l'extraction de la phase dissoute par l'extraction des composés présents sur la phase particulaire (matières en suspension) des échantillons (Vignati et al. 2009).

L'inventaire des différentes méthodes de préparation des échantillons et d'analyse des phtalates et des alkylphénols pour différents types de matrices (eau, sol, sédiment), à partir de la littérature scientifique, nous a permis de mettre en évidence que la GC/MS et la LC/MS étaient les deux méthodes les plus adaptées et les plus couramment utilisés pour l'analyse de ces composés.

Du point de vue analytique, et même si les phtalates et les alkylphénols sont analysés depuis plusieurs dizaines d'années, les méthodes proposées ne sont pas toujours adaptées aux matrices réelles complexes telles que les eaux résiduaires urbaines. Ainsi, plusieurs équipes continuent de quantifier par étalonnage externe. D'autre part, certains travaux ne s'intéressent qu'à la fraction dissoute, alors que plusieurs composés, notamment le DEHP, le BBP et le NP sont majoritairement particulaire.

La première partie des travaux réalisés au sein du Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) a donc consisté à mettre en place une méthode d'analyse par GC/MS et par étalonnage interne des PAE et des AP, appliquée aux phases dissoutes et particulaires des eaux usées.

Chapitre 4 : Optimisation des méthodes d'analyses des phtalates et des alkylphénols par GC-MS.

L'objectif de cette partie est de suivre le déroulement de l'optimisation de la méthode d'analyse combinée des phtalates et alkylphénols comprenant l'injection, la séparation, l'extraction et la quantification des composés recherchés. La séparation chromatographique est effectuée sur un appareil de chromatographie gazeuse 7890 A (Agilent Technologies) couplé à un spectromètre de masse MSD 5975 C, équipé d'une colonne capillaire du type DB5 – MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm de chez J&W).

1. Optimisation des conditions chromatographiques.

Il existe plusieurs modes d'injection en chromatographie en phase gazeuse. De part leurs propriétés physico-chimiques, les phtalates et les alkylphénols sont considérés comme des composés semi-volatils. Le choix d'utiliser un mode d'injection sans division (splitless) est donc tout indiqué. De plus, l'objectif de ces méthodes d'analyse est la détection de traces dans les matrices environnementales. Ainsi, le mode d'injection pulsé sans division (pulsed splitless) sera préféré au mode d'injection avec divisions (split). L'optimisation du mode d'injection pulsé sans division requiert la variation de plusieurs paramètres tels que le temps de splitless, la valeur de la pression ajoutée, les débits de purge et de colonne ainsi que la température et la rampe de montée en température du four. Pour garantir une vaporisation efficace des composés, le temps de splitless doit être compris entre 30 et 90 secondes (Grob, 1985). Il est important de noter que le temps de splitless doit être ajusté vis-à-vis du débit de la colonne et du type d'insert utilisé (insert split/splitless ou simple splitless).

Tableau 55 : Conditions chromatographiques testées lors de l'optimisation des méthodes

Paramètre	Valeurs testées
Temps de splitless (min)	0,5 – 0,8 – 1,1 – 2
Pression de pulsed splitless (psi)	20 – 25 – 35 – 42 – 50 – 60
Débit colonne (ml/min)	0,8 – 0,9 – 1,0 – 1,1 – 1,5
Temps d'activation de purge split (min)	1,5 – 2
Température initiale du four (°C)	50 – 80
Température finale du four (°C)	280 – 310
Rampe de température du four (°C/min)	8 – 12 – 15 – 18 – 25 – 30
Température d'injection (°C)	250 – 270

Le Tableau 55 synthétise le plan d'expérience appliqué aux caractéristiques chromatographiques. Au total, 8 paramètres ont vu leurs conditions chromatographiques varier. En mode sans division pulsé, une pression est ajoutée en début d'analyse et permet de concentrer l'échantillon en tête de colonne. Cette pression joue un rôle sur l'intensité des pics et varie entre 20 et 60 psi (1 psi correspond à 6 894,76 Pa). La programmation en montée en température du four chromatographique est un paramètre sensible de l'optimisation. En effet, celui-ci joue sur les temps de rétention des différents composants. Si la rampe de température est trop forte, il peut se produire une mauvaise séparation des pics et des risques de co-élution des composés étudiés. A l'inverse, une rampe trop faible aura l'effet contraire et peut causer un allongement des pics et une mauvaise résolution des pics des composés les plus lourds. D'autre part, la température initiale de montée en température doit être fixée par rapport à la température d'ébullition du solvant utilisé afin d'obtenir un effet solvant suffisant permettant une concentration du solvant en tête de colonne.

Une différence de température de 20 à 30°C entre ces deux températures est recommandée (Grob &Grob 1985, Poole 2003, Van Ysacker et al. 1998).

1.1. Variation de la pression du mode sans division pulsé.

La pression de splitless et le débit de la colonne seront les deux paramètres les plus sensibles de l'optimisation de la méthode. Afin de choisir les valeurs adéquates, nous étudierons l'impact de la variation de ces paramètres sur les facteurs de résolution, de capacité et d'efficacité (R_S, ⍰ et k') ainsi que sur le nombre de plateaux et leur hauteur théorique (N et HEPT). Néanmoins, dans un premier temps, nous étudierons l'impact de la variation de la pression de pulsed splitless et du débit de colonne sur l'intensité des pics et sur les temps de rétention.

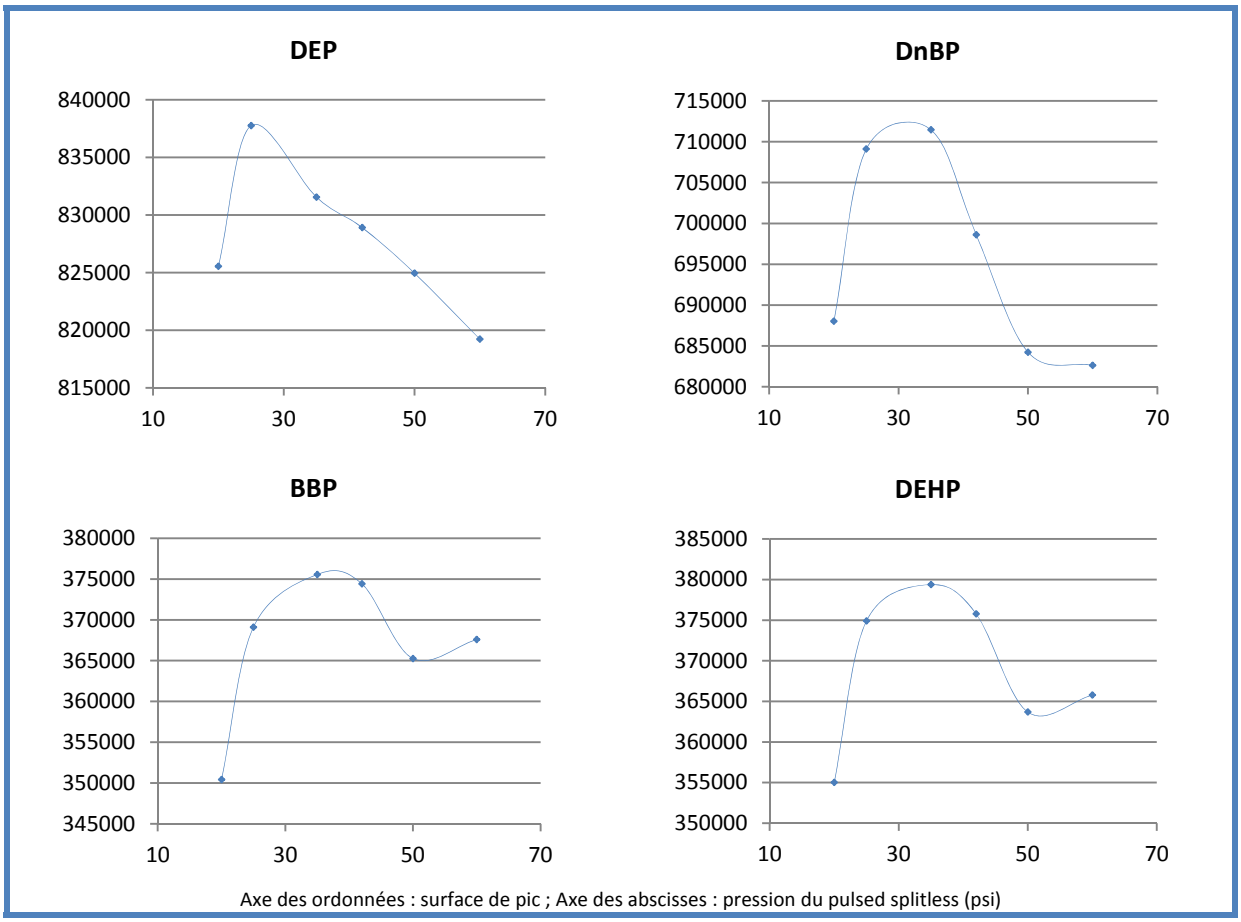


Figure 20 : Influence de la pression du pulsed splitless sur la surface de pic

Les résultats regroupés en Figure 20 renseignent sur l'importance du choix de la pression appliquée en mode d'injection pulsé sans divisions. En effet, le signal relatif à la surface de pic des composés varie entre 2,21 % pour le DEP et 7,18 % pour le BBP (4,05 % pour le DBP et 6,42 % pour le DEHP). De plus, on observe une réponse différente en fonction des composés étudiés. La pression optimum sera plus faible pour les phtalates plus légers tels que le DEP et le DnBP (entre 20 et 25 psi), mais sera plus importante pour les composés les plus lourds comme le BBP et le DEHP (entre 35 et 42 psi). Cependant, pour choisir efficacement la pression de splitless, il est important de s'intéresser aux valeurs de N et de HEPT obtenues lors de la variation de la pression.

Le nombre de plateaux, ou efficacité théorique (N, équation 1), et la hauteur équivalente d'un plateau (HEPT, équation 2) servent à optimiser l'efficacité théorique d'une colonne. Pour qu'une

colonne soit efficace, et d'après les courbes de Van-Deemter, la hauteur équivalente d'un plateau doit être la plus petite possible et doit être combinée à un nombre de plateau théorique élevé.

En chromatographie gazeuse, les formules utilisées pour les calculs de N et HEPT seront :

$$N = \frac{16(t_r)^2}{\sigma^2}$$

t_r : temps de rétention
t_m : temps mort de la colonne
σ : largeur de pic à la hauteur 60 %

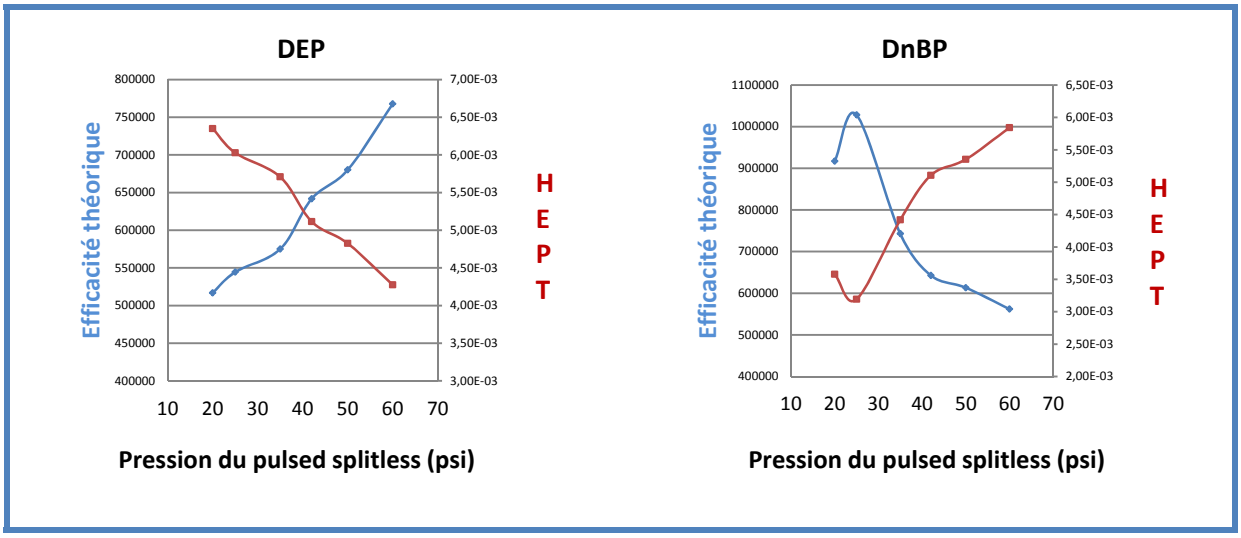
(1)

$$HEPT = \frac{L}{N}$$

L : longueur de la colonne (cm)
N : nombre de plateaux

(2)

A la vue des résultats obtenus en Figure 21, nous observons un comportement différent du DEP, de l'OP et du NP vis-à-vis des autres phtalates. En effet, d'après les courbes de Van-Deemter, pour le DEP et l'OP, la courbe de N doit être d'abord croissante puis décroissante et inversement pour la courbe donnant HEPT. Les courbes pour ces deux composés ne présentent qu'une phase de croissance pouvant indiquer une pression optimum non atteinte. Cependant, la pression maximale admise par le chromatographe est 60 psi. Cela ne permet donc pas le test de valeurs de pression plus importantes. De plus, pour le NP, les variations de N et de HEPT sont minimes par rapport aux variations rencontrées par les autres composés. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'en chromatographie gazeuse, le NP n'est pas représenté par un pic mais par un massif de pics, où les variations de largeur du massif sont beaucoup moins sensibles que celle d'un pic unique comme c'est le cas pour les phtalates et l'octylphénol. Globalement, la pression est optimale pour une majorité des composés pour une valeur de 25 psi. Cependant, afin d'optimiser la séparation des composés légers, tout en gardant une séparation efficace des composés lourds, la valeur de la pression est fixée à 35 psi.



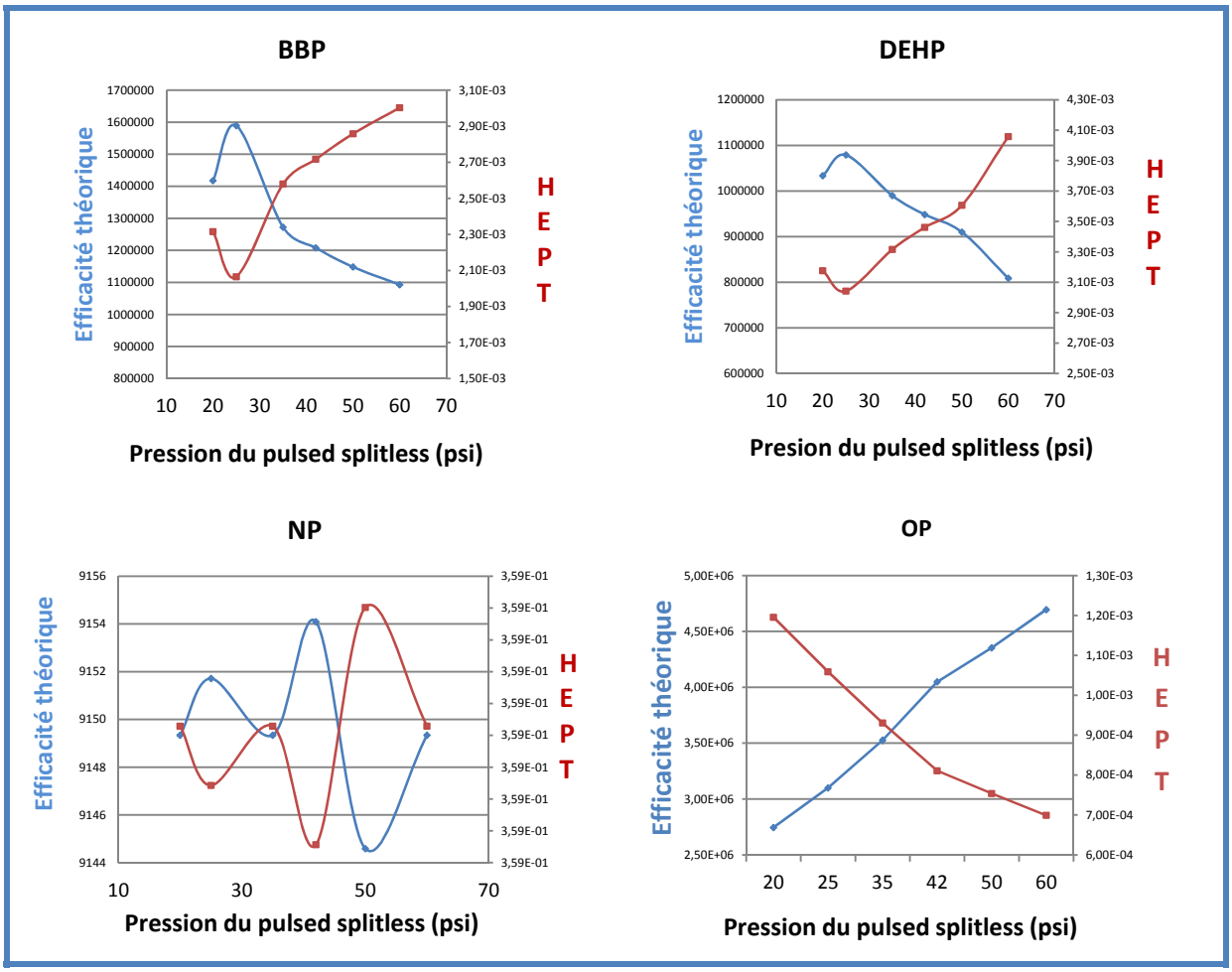


Figure 21 : Influence de la variation de la pression sur l'efficacité théorique

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'impact de la pression sur les facteurs de résolution (équation 3) et de sélectivité (équation 4) des composés étudiés. Le facteur de résolution R_S permet de définir la qualité de séparation entre deux pics en qualifiant la distance entre les temps de rétention de chaque constituant et leur chevauchement. Pour une optimisation maximale, celui-ci doit être supérieur à 1,5.

$$R_S = \frac{2(t_{r2} - t_{r1})}{\omega_2 + \omega_1} \qquad (3)$$

tr : temps de rétention des composés
ω : largeur du pic à la base

Le deuxième facteur étudié est le facteur de sélectivité qui permet d'observer le rapport de distribution entre deux constituants. Il est toujours supérieur à 1 et est optimal pour des valeurs comprises entre 1 et 1,5.

$$\alpha = \frac{t_{r2} - t_m}{t_{r1} - t_m} = \frac{k'_2}{k'_1} \qquad (4)$$

tr : temps de rétention
tm : temps mort
k' : facteur de capacité

Les données obtenues pour R_S et α lors de la variation de la pression, visibles en Tableau 56, indiquent de bonnes résolution et sélectivité entre chaque pic.

Tableau 56 : influence de la pression sur les facteurs de résolution et de sélectivité

Composés	Pression (psi) / Facteur	20	25	35	42	50	60
DEP → OP	R_S	1,50	1,63	1,62	1,71	1,77	1,82
	α	1,007	1,007	1,007	1,007	1,007	1,007
OP → NP	R_S	3,88	3,90	3,91	3,93	3,91	3,93
	α	1,007	1,008	1,007	1,008	1,007	1,007
NP → DnBP	R_S	5,14	5,16	5,08	5,02	5,01	5,00
	α	1,136	1,135	1,135	1,135	1,135	1,136
DnBP → BBP	R_S	58,22	61,65	53,77	51,15	50,05	48,18
	α	1,272	1,272	1,272	1,272	1,273	1,272
BBP → DEHP	R_S	23,78	24,56	22,92	22,30	21,80	20,97
	α	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099

Nous constatons que la variation de pression appliquée lors de l'optimisation des conditions chromatographiques ne joue pas un rôle important sur la résolution et la sélectivité des composés. En effet, quelle que soit la pression appliquée, les valeurs obtenues pour ces facteurs restent optimales pour une bonne séparation. En revanche, le constat est différent en ce qui concerne le nombre de plateau et leur hauteur équivalente. Pour qu'une séparation soit efficace, et respecter les conditions de Van-Deemter, tout en maximisant l'intensité de la réponse (exprimée en surface de pic, Figure 20), le choix d'une pression de pulsed splitless de 35 psi est un bon compromis pour une séparation optimale du nonylphénol, de l'octylphénol et des quatre phtalates étudiés.

1.2. Variation du débit de la colonne

Le débit appliqué dans la colonne chromatographique est le second paramètre important à optimiser. En effet, celui-ci conditionne le temps qu'un composé va passer sur la colonne avant d'être détecté. Le choix est très important et influencera la sensibilité des composés. Un faible débit aura pour conséquence d'augmenter le temps de séparation des composés à l'inverse d'un débit élevé. Pour des raisons de gain de temps, une préférence pour une valeur élevée de débit serait conseillée, néanmoins, il est important de noter que, contrairement à la pression, la variation de débit influencera les temps de rétention des composés, et donc influencera plus amplement les différents facteurs de résolution, capacité et sélectivité des composés. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux valeurs de N et de HEPT (Figure 22).

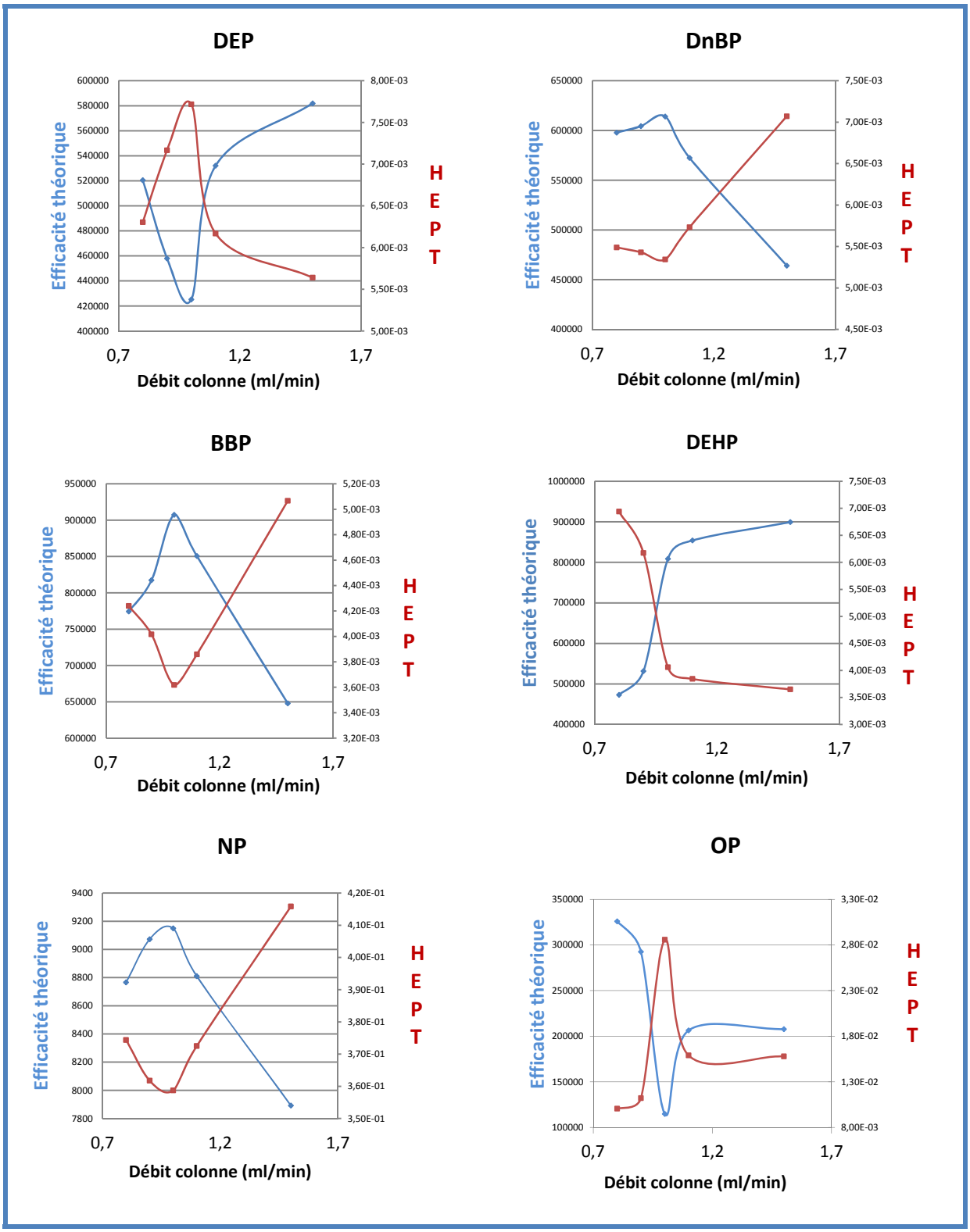


Figure 22 : Influence de la variation du débit de colonne sur l'efficacité théorique

En accord avec les conditions de Van-Deemter, les résultats de la variation du débit de la colonne (Figure 22) nous permettent d'établir un débit optimal compris entre 0,9 et 1,2 ml/min, correspondant aux valeurs de N les plus élevées et HEPT les plus faibles. Dans un second temps nous nous sommes intéressés au facteur de capacité k', qui permet de s'affranchir des paramètres géométriques de la colonne et de caractériser la rétention des composés. Il est défini comme le

rapport du temps passé par un composé sur la colonne et le temps mort de la colonne. Le domaine optimal théorique de séparation se situe généralement pour un k' variant de 1 à 15. Lorsque k' est inférieur à 1, et de manière générale pour de faibles valeurs de k', cela signifie que les composés ne sont que très peu retenus tandis que des valeurs élevées de k' indiquent que les composés sont fortement retenus sur la colonne, élués après un temps d'analyse assez long. Lorsque k' = 0, le composé n'est pas retenu sur la colonne. La Figure 23 synthétise les variations de k' en fonction du débit de colonne. Globalement, les valeurs sont systématiquement comprises dans le domaine de validité (entre 1 et 15) et montrent également que tous les composés sont retenus sur la colonne.

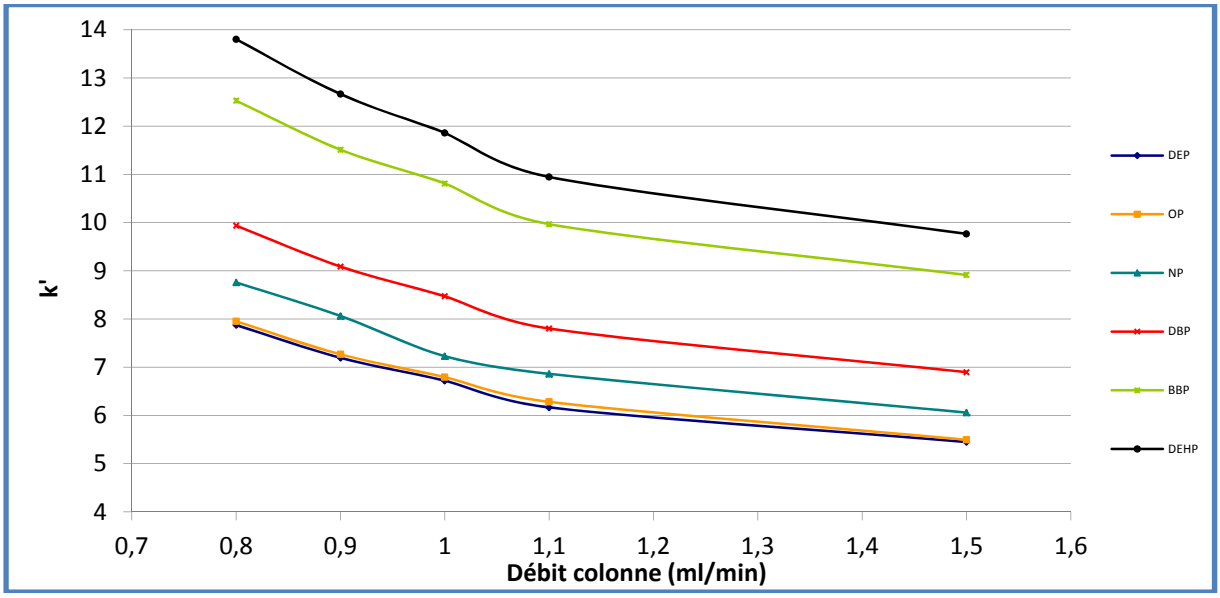


Figure 23 : Influence du débit sur le facteur de capacité k'

Enfin, dans un troisième temps, nous étudierons l'impact du débit sur les facteurs de résolution et de sélectivité des composés. Comme indiqué précédemment, le facteur de résolution R_S doit être supérieur à 1,5 et le facteur de sélectivité (toujours supérieur à 1) est optimal pour des valeurs comprises entre 1 et 1,5.

Tableau 57 : influence du débit de la colonne sur les facteurs de résolution et de sélectivité

Composés	Débit (ml/min) / Facteur	0,8	0,9	1,0	1,1	1,5
DEP → OP	R_S	1,41	1,31	0,93	2,22	1,02
	⍰	1,010	1,010	1,011	1,019	1,009
OP → NP	R_S	3,36	3,60	1,96	2,97	3,24
	⍰	1,101	1,110	1,064	1,093	1,103
NP → DnBP	R_S	4,98	4,74	5,01	5,04	5,09
	⍰	1,134	1,127	1,136	1,137	1,138
DnBP → BBP	R_S	44,36	45,20	46,58	48,14	52,18
	⍰	1,261	1,267	1,272	1,278	1,292
BBP → DEHP	R_S	17,27	17,70	20,10	20,57	20,25
	⍰	1,102	1,100	1,099	1,098	1,096

Les résultats obtenus lors de la variation du débit, en Tableau 57, aboutissent aux mêmes conclusions que pour les résultats obtenus lors de l'optimisation de la pression. En effet, le débit n'a que très peu d'influence sur la résolution et la sélectivité des composés. Ces paramètres ne varient que très peu et

sont toujours dans les valeurs optimales quel que soit le débit appliqué, à l'exception de l'OP dont la seule valeur significative de résolution est obtenue pour un débit de colonne de 1,1 ml/min. Néanmoins, le constat est différent pour le nombre de plateau et la hauteur équivalente. Pour qu'une séparation soit efficace, et respecter les conditions de Van-Deemter, c'est-à-dire une valeur élevée de N combinée à une faible valeur de HEPT, le choix d'un débit de colonne de 1,1 ml/min semble être un bon compromis pour une séparation optimale du nonylphénol, de l'octylphénol et des quatre phtalates étudiés. Enfin, les valeurs obtenues pour les facteurs de capacité, pour un débit de colonne fixé à 1,1 ml/min, indiquent une bonne séparation des composés, avec des valeurs de capacité qui fixent l'ordre d'élution des composés suivant : DEP > OP > NP > DnBP > BBP > DEHP.

1.3. Conditions chromatographiques finales

Les résultats obtenus lors de l'optimisation des conditions chromatographiques sont regroupés dans le Tableau 58.

Tableau 58 : Conditions chromatographiques méthode combinée PAE/AP

Paramètre	Valeur
Temps de splitless (min)	0,5
Pression de pulsed splitless (psi)	35
Débit colonne (ml/min)	1,1
Temps d'activation de purge split (min)	1,5
Température initiale du four (°C)	50 pendant 1 min
Programme de température du four (°C/min)	Augmentation à 230 °C à 30 °C/min Augmentation à 250 °C à 8 °C/min Augmentation à 280 °C à 30 °C/min
Température finale du four (°C)	280 pendant 2,5 min
Température d'injection (°C)	270
Température ligne de transfert (°C)	290
Température source MS (°C)	230
Température quadripôle MS (°C)	150

Dans notre étude le temps de splitless, garantissant la bonne vaporisation des composés dans l'injecteur, a été obtenu pour une valeur de 30 secondes. Les autres valeurs testées ne permettaient pas une vaporisation efficace, se traduisant par des doublons de pics et des pics qui traînent. La température de la ligne de transfert a été fixée 10°C au dessus de la température finale du four afin d'éviter une condensation du gaz vecteur en arrivant dans la source du spectromètre de masse. Enfin les températures de la source et du quadripôle du spectromètre sont les valeurs standards fournies par le constructeur (Agilent).

2. Optimisation de la procédure de quantification.

Deux étalons internes (un pour chaque famille) sont utilisés afin de quantifier les phtalates et les alkylphénols. Les étalons internes utilisés sont classés comme étalons d'injection servant à quantifier les composés cibles. Ils permettent de s'affranchir des variations du volume injecté mais également d'une partie des effets de matrice. La concentration des étalons internes d'injection est de 100 $\mu g.l^{-1}$ (dans l'extrait) pour les deux étalons. Les phtalates et les alkylphénols sont analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'ionisation est réalisée par impact électronique à 70 eV. La température de la source d'ions s'élève à 230°C et celle du quadripôle à 150°C. L'analyse est réalisée en SIM (Single Ion Monitoring) permettant la sélection de masses caractéristiques pour chaque composé. Le Tableau 59 synthétise les masses caractéristiques recherchées pour chaque composé. Les pourcentages entre parenthèses correspondent aux ratios de chaque ion qualifiant par rapport à l'ion de quantification.

Tableau 59 :Ions spécifiques en mode SIM pour les PAE et les AP

Composé	Masse molaire (g.mol^{-1})	Ion de quantification (m/z)	Ion de qualification (m/z)
DEP	222,2	149	177 (24 %) – 222 (3 %)
DnBP	278,4	149	205 (5 %) – 223 (5 %)
BBP	312,4	149	206 (25 %) – 238 (5 %)
DEHP	390,6	149	167 (30 %) – 279 (10 %)
NP	220	135	107 – 220
OP	206	135	107 – 206

Des écarts de 20 à 40 % ont été fixés, sur chaque ion de qualification, et vérifiés à chaque extraction afin de valider les résultats de quantification des composés. Ces écarts admissibles ont été déterminés à partir des écarts moyens calculés à partir des différents niveaux de concentration des 5 gammes d'étalonnage ayant servies à valider la linéarité des composés.

3. Optimisation de la procédure de rinçage.

L'étape de rinçage de la verrerie est une étape importante dans l'élimination de la contamination des phtalates. En effet, ces derniers étant très présents dans l'environnement, il est important de maîtriser cette étape afin de limiter la contamination de nos échantillons. La verrerie jaugée sera nettoyée grâce à un détergent (Teepol) et rincée à l'eau du robinet. Après avoir séchage à l'air, rincer la verrerie par de l'hexane et de l'acétone et laisser s'évaporer les dernières vapeurs de solvant. Une fois séchée, recouvrir la verrerie par des feuilles d'aluminium préalablement chauffées à 400°C dans un four à moufles. La verrerie non jaugée subira le même processus de décontamination complétée par une étape de chauffage à 400°C dans un four à moufles après un double rinçage hexane/acétone.

4. Optimisation de la procédure d'extraction.

4.1. Extraction de la phase dissoute

4.1.1. Optimisation de l'extraction sur phase solide

L'analyse de contaminants à l'état de traces requiert une étape de concentration des échantillons permettant leur quantification en phase dissoute. L'extraction sur phase solide (SPE) a été sélectionnée comme technique appropriée à l'extraction des phtalates et des alkylphénols. Elle a été optimisée en ajustant les paramètres qui influencent l'adsorption et la désorption des composés, à savoir, la nature de la phase stationnaire et l'éluant. L'optimisation de l'extraction SPE pour des ERUs inclut l'évaluation de nombreuses variables expérimentales dont le but est l'obtention d'une extraction efficace (séparation efficace) pour l'ensemble des composés analysés. Un plan d'expérience, sur les paramètres présents dans le Tableau 60, a donc été élaboré afin d'optimiser ces conditions d'extraction.

Plusieurs types de cartouches ont été testés pour l'extraction en phase dissoute (ENVI C18, 6 ml, 0,5 g ; ENVI CHROM P, 6 ml, 0,5 g ; ENVI CARB, 6 ml, 0,5 g ; OASIS HLB 6 ml 0,5 g). Cependant, seules les cartouches ENVI C18 (en verre) semblent être adaptées à l'analyse combinée des deux familles de polluants. En effet, les autres cartouches, en plastiques, ne sont pas soumises aux réglementations en vigueur sur la restriction de l'utilisation des phtalates dans les plastiques destinés aux emballages des denrées alimentaires. La conséquence est une contamination trop importante des blancs analytiques (valeurs de DEHP 2 à 3 fois supérieures), due à un relargage des matériaux plastiques, par comparaison avec les concentrations obtenues pour les cartouches en verre. Ainsi, les résultats

obtenus et regroupés dans les différents tableaux à partir de ce point seront les résultats d'optimisation effectuée sur les cartouches en verre ENVI C18 (Supelclean, 6 ml, 0,5 g, Sigma Aldrich). Le C18 est un matériau permettant l'extraction des phtalates et des nonylphénols et ses éthoxylés. En effet, d'après Vega-Morales et al. (2010), le C18 a montré des performances d'extraction supérieures à celles des autres types de matériau.

Tableau 60 : Conditions d'extraction méthode combinée PAE/AP

Paramètre	Valeurs testées
Matériau	C18 – ENVI CHROM P – ENVI CARB – HLB
Matériau support cartouche	Verre – plastique
Volume de chargement échantillon (ml)	50 – 100 – 250 – 500 – 750 – 1000
Vitesse de chargement échantillon (ml/min)	1 – 3 – 5 – 7 – 10
Volume d'élution (ml)	1 – 2 – 3 – 4 – 5
Vitesse d'élution (ml/min)	Pression atmosphérique – vide
Rinçage Colonne par mélange H_2O/MeOH	Sans rinçage – 1% - 5% - 10% - 20% en MeOH

Le volume d'échantillon chargé sur la cartouche a également fait l'objet d'une étude. Un volume de 50 à 1 000 ml a été testé. Cet écart important de volume permet de visualiser le volume de percée de la cartouche, c'est-à-dire le volume à partir duquel la cartouche ne permet plus de fixer les composés et commence à éluer les composés préalablement retenus sur le C18. Ces tests ont été effectués sur des concentrations élevées, représentatives du niveau de contamination présent dans les ERU (> à 10 $\mu g.l^{-1}$). D'autre part, des tests de comparaison de volume ont également été effectués. Ces tests visaient à comparer les résultats de l'extraction d'un même échantillon suivant plusieurs volumes de chargement. Ces tests ont montré qu'entre 50 et 500 ml, l'échantillon réagissait dans les mêmes conditions d'extraction et donnait les mêmes concentrations. Pour des volumes supérieurs à 500 ml, les résultats étaient moins probants et donnaient des concentrations inférieures à celles obtenues pour un volume compris entre 50 et 500 ml. Cet écart est dû à la saturation du C18 et au début d'élution des composés par l'échantillon.

Le rôle de la nature de l'éluant a aussi été étudié. En raison des polarités différentes des composés, plusieurs solvants (acétate d'éthyle, toluène, méthanol, hexane, acétone) ou combinaisons de solvants (méthanol/acétate d'éthyle, toluène/acétate d'éthyle, …) ont été testés. En se basant sur la norme phtalates (NF EN ISO 18856), le choix du solvant s'est porté sur l'acétate d'éthyle. Des tests de compatibilité ont été effectués et ont permis de vérifier la solubilité des alkylphénols avec ce solvant. D'autre part, Vega-Morales et al. (2010) nous informent, en plus des variables citées ci-dessus, que le pH de la solution et la force ionique (liée par la concentration en sel NaCl) sont des paramètres qui peuvent influencer l'extraction de certains composants. Cependant, d'après les mêmes auteurs, il est montré qu'un pH compris entre 3 et 9 n'affectait pas significativement les rendements d'extraction de ces composés. D'autre part, l'augmentation de la force ionique ne produit pas d'augmentation du signal des composés. L'échantillon sera donc analysé au pH de l'échantillon, sans acidification ou autre stabilisation et sans ajout de sels pouvant modifier la force ionique de l'échantillon et influencer la composition chimique de l'échantillon. L'effet de la composition de la solution de rinçage, ajoutée après le chargement de l'échantillon sur la cartouche SPE, a également été évalué. Cette étape est très importante car elle permet de préparer le matériau à recevoir la solution éluante et ainsi favoriser la désorption des composés. Cependant, une solution de rinçage trop concentrée en méthanol aura l'effet inverse et aura tendance à initier l'élution des composés pendant l'étape de rinçage. En effet, Vega-Morales et al. (2010) ont rapporté une baisse de signal de la plupart de leurs composés après utilisation d'une solution de rinçage à 10 % en volume de Méthanol.

Après chargement de la cartouche par l'échantillon et son rinçage par une solution H2O/MeOH, les composés sont élués de la cartouche par une solution éluante comprenant les étalons interne : DnBP-D4-RING pour les phtalates et 4-n-NP pour les alkylphénols. Le volume de la solution permettant l'élution des composés a également été testé. Un volume allant de 1 à 5 ml a été appliqué à une cartouche, préalablement chargée par une solution à concentration connue. Le choix du volume (2 ml) ainsi que de la concentration (100 µg.l^{-1} de l'étalon interne dans l'extrait) de la solution éluante ont été effectués en se basant sur la norme phtalates (NF EN ISO 18856). Des tests de compatibilité ont été effectués et ont permis de vérifier les choix du volume et de la concentration pour les alkylphénols.

En résumé, les conditions optimales pour l'extraction des composés ciblés incluront l'utilisation de cartouche en verre comprenant du C18, un volume d'échantillon de 100 à 250 ml à pH nominal chargé à une vitesse de 5 ml/min et élué, après une étape de rinçage par une solution en méthanol à 5 %, par 2 ml d'une solution éluante comprenant les étalons internes, à pression atmosphérique. Enfin, il est important de préciser que les composés sont extraits de la phase dissoute dans un délai de 24-48 heures.

4.1.2. Validation de la procédure par les rendements d'extraction

L'objectif est de caractériser l'influence de l'étape de préparation lorsque celle-ci n'est pas prise en compte dans l'étude de l'étalonnage. Elle est réalisée par l'étude d'au moins deux niveaux d'ajout sur une eau représentative de la matrice étudiée (ERUs) à l'intérieur du domaine d'application de la méthode, au moyen de 5 essais et de deux réplicas par essais, minimum. Pour valider les conditions d'extraction, des tests d'extraction de solution à concentration connue seront réalisés pour l'ensemble des composés. Les concentrations visées sont de 0,2, 1,0 et 10,0 µg.l^{-1}. Les résultats sont regroupés en Tableau 61 et en Figure 24.

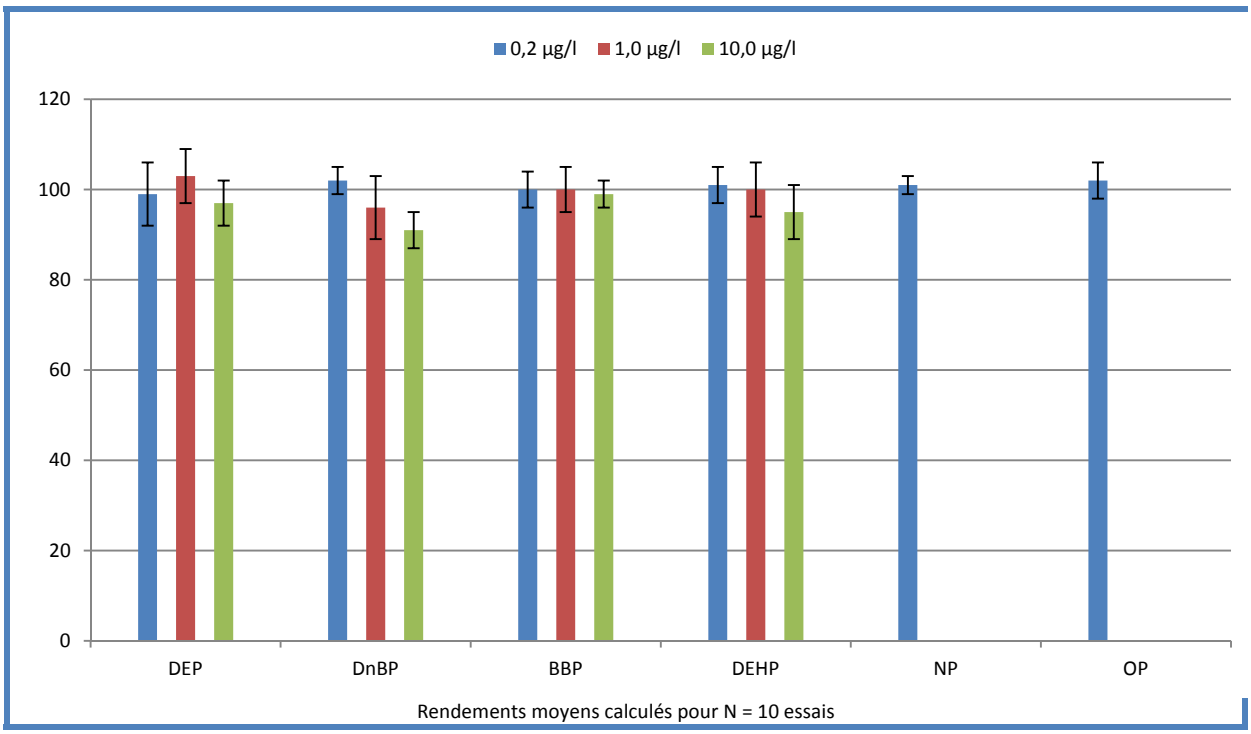


Figure 24 : Rendements d'extraction des composés analysés

Tableau 61 : Rendements d'extraction des composés analysés

Composés	Solution à 0,2 µg.l^{-1}	Solution à 1,0 µg.l^{-1}	Solution à 10,0 µg.l^{-1}
DEP	99 ± 7	103 ± 6	97 ± 5
DnBP	102 ± 3	96 ± 7	91 ± 4
BBP	100 ± 4	100 ± 5	99 ± 3
DEHP	101 ± 4	100 ± 6	95 ± 6
NP	101 ± 2		
OP	102 ± 4		
Les rendements ont été calculés sur une population de N = 10 essais			

4.2. Extraction de la phase particulaire

Les alkylphénols et les phtalates possèdent des caractéristiques physico-chimiques, incluant un haut coefficient de partage entre l'eau et l'octanol (log K_{ow} > 3) et de faibles constantes de solubilité dans l'eau, qui favorisent l'accumulation de ces composés sur les matières solides (MES, sols et sédiments) et donc leur persistance dans l'environnement. Les ERU industrielles et domestiques sont des échantillons dont les teneurs en MES sont importantes (Dargnat et al. 2009, Gilbert et al. 2011, Rocher et al. 2006). Il est donc impératif d'analyser séparément les phases dissoutes et particulaires dans les ERU (Vignati et al. 2009). Les échantillons subiront donc une étape de filtration à 0,7 µm (GF/C, diamètre 110 mm) afin de séparer les fractions dissoutes et particulaires. La fraction particulaire sera extraite, après une étape de lyophilisation nécessaire à l'élimination des dernières molécules d'eau, par ultra-sons. Les filtres lyophilisés seront pesés, découpés et insérés dans des béchers contenant 20 ml d'acétate d'éthyle. Les composés sont ensuite extraits pendant 15 minutes dans un bain à ultra-sons. Une fois l'extraction terminée, l'extrait est purifié sur colonne d'alumine afin d'éliminer les impuretés et est ensuite évaporé sous courant d'azote jusqu'à un volume final de 1 ml. Enfin, l'extrait est repris par 1 ml de solution contenant les étalons internes à 200 µg.l^{-1} et analysé par GC-MS (concentration finale dans l'extrait = 100 µg.l^{-1} pour être dans les mêmes conditions d'analyse que pour la phase dissoute). Afin de s'assurer de l'extraction complète des composés du filtre, celui-ci est extrait une seconde fois selon le même protocole expérimental.

Il n'existe pas de matériau de référence certifié de matrice solide pour l'analyse de phtalates et d'alkylphénols. Les calculs de rendement d'extraction seront effectués sur des filtres dopés en cellulose, phtalates et alkylphénols. En outre, des calculs d'incertitudes portant sur l'extraction par ultra-sons seront effectués sur des filtres « chargés » issus d'eau brute provenant de la station d'épuration de Seine Centre (SIAAP, Colombes, 92).

5. Analyse des blancs d'extraction.

Les phtalates sont des composés ubiquitaires dans l'environnement. La forte imprégnation dans les différents compartiments environnementaux (atmosphère, eau de surface, etc.) génère une contamination résiduelle importante qui se retrouve dans les blancs analytiques ; ces derniers présentent alors des concentrations non négligeables (allant de quelques dizaines à centaines de ng.l^{-1}), essentiellement en DEHP (Fankhauser-Noti &Grob 2007). Plusieurs précautions sont donc préconisées afin de réduire le risque de contamination par les phtalates, dont l'une des principales est l'utilisation de matériel exclusivement en verre tout au long de l'analyse. Cependant, les voies de contamination sont nombreuses et variées. Elles peuvent s'effectuer depuis l'atmosphère du laboratoire, des solvants d'élution (pureté maximale : qualité pestanal), de l'injecteur de la chromatographie, des solvants de nettoyage du chromatographe, des septums voire de la contamination résiduelle sur la verrerie. Cette dernière peut être limitée en chauffant la verrerie à 400°C pendant plusieurs heures. Pour obtenir un blanc analytique le moins contaminé en phtalates,

plusieurs types d'eau ont été analysés. Il s'agit de diverses eaux du réseau de distribution parisien (ER), d'une eau permutée de laboratoire, d'une eau de fontaine, d'une eau issue d'un puits prélevant directement dans la nappe artésienne à 600 mètres de profondeur et, enfin, de l'eau d'Evian conditionnée dans une bouteille en verre, reconnue pour être exempte de phtalates.

Tableau 62 : Concentrations en phtalates des échantillons utilisés pour les blancs analytiques (µg.l^{-1})

	N	DEP	DnBP	BBP	DEHP
ER – LCPP (lundi matin)	5	< 0,20	0,76 ± 0,09	0,39 ± 0,04	5,32 ± 0,24
ER - LCPP	5	< 0,20	0,25 ± 0,06	< 0,20	0,87 ± 0,10
ER - Paris XVème	15	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,23 ± 0,02
Eau Permutée LCPP	5	0,32 ± 0,07	1,13 ± 0,30	0,31 ± 0,02	1,32 ± 0,21
Eau Fontaine LCPP	5	0,36 ± 0,07	0,52 ± 0,19	0,46 ± 0,04	1,85 ± 0,25
Puits Artésien – Paris XVIème	8	< 0,20	0,28 ± 0,02	< 0,20	0,64 ± 0,06
Evian (verre)	5	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,32 ± 0,03
ER – Danemark[1]		-	0,574 – 21,700	-	0,057 – 1,720
ER – Suisse[2]		< 0,010 – 0,057	0,012 – 0,150	< 0,010 – 0,025	< 0,010 – 0,130
ER – Pays-Bas[3]		0,1 – 1,0	0,1 – 1,0	-	-
ER – Japon[4]		-	0,8 – 1,0	-	-
ER – USA[5]		-	-	-	0,16 – 170
ER – Paris Vème (Jussieu)[6]		0,018	0,043	0,002	0,056

[1] : (Müller et al. 2003) ; [2] : (Wenzel et al. 2000) ; [3] : (Puijker et al. 2001) ; [4] : (Shibuya 1979) ; [5] : (Clark et al. 2003) ; [6] : (Dargnat 2008).

Les résultats obtenus pour le DEP, le DnBP, le BBP et le DEHP dans les différentes eaux testées sont regroupés dans le Tableau 62. Pour toutes les eaux, le composé majoritaire est le DEHP, devant le DnBP. Le DEP étant le phtalate le moins retrouvé. On observe pour l'échantillon ER – LCPP (lundi matin) une augmentation des concentrations pour tous les composés pendant le week-end, probablement dû à la stagnation de l'eau dans des canalisations en PVC. Ce phénomène n'est pas négligeable puisque la concentration totale en phtalates (PAE) est multipliée par 6 entre le vendredi et le lundi matin. Un autre constat vient conforter la présence de plastique dans le réseau de canalisations du laboratoire. Il s'agit de la comparaison entre deux eaux du réseau de distribution parisien prélevées au laboratoire (ER – LCPP) et dans un appartement (ER – Paris XVème) situé dans la même zone géographique et appartenant au même réseau de distribution d'eau potable. En effet, les concentrations en DEP, DnBP et BBP pour ER Paris XVème sont toutes les 3 inférieures à la limite de quantification (< 0,20 µg.l^{-1}) et on observe également une concentration en DEHP quatre fois moins importante à celle du laboratoire (ER – LCPP).

Par ailleurs, on observe également que l'eau du robinet se charge en phtalates au contact de résine servant à purifier l'eau. Cet enrichissement est visible au regard des concentrations retrouvées dans les eaux permutée (Eau Permutée LCPP) et celle de la fontaine à eau (Eau Fontaine LCPP). Les concentrations obtenues en DEHP dépassent la NQE fixée, par la Directive 2008/CE/105, à 1,3 µg.l^{-1}, mais restent cependant inférieures aux valeurs retenues par l'agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) et l'organisation mondiale de la santé (OMS) pour l'eau potable, dont les seuils sont fixés, respectivement, à 6 et 8 µg.l^{-1} pour le DEHP. On peut expliquer ces valeurs supérieures à la NQE par la présence de PVC dans les canalisations. Enfin, l'eau d'Evian, conditionnée dans une bouteille en verre, est le blanc le moins contaminé en phtalates. En comparant avec les concentrations recueillies dans la littérature, on observe, dans un premier temps, que le DEHP reste le composé majoritaire, devant le DnBP, le BBP et le DEP. Dans un second temps, on observe des disparités d'un pays à l'autre, avec des concentrations, dans leur globalité, inférieures à celle obtenues dans cette étude. Cependant, aucune précision n'est donnée, dans les sources citées, si les concentrations données sont les concentrations réelles (valeurs de blancs retranchées) ou les concentrations brutes (valeurs de blancs non soustraites).

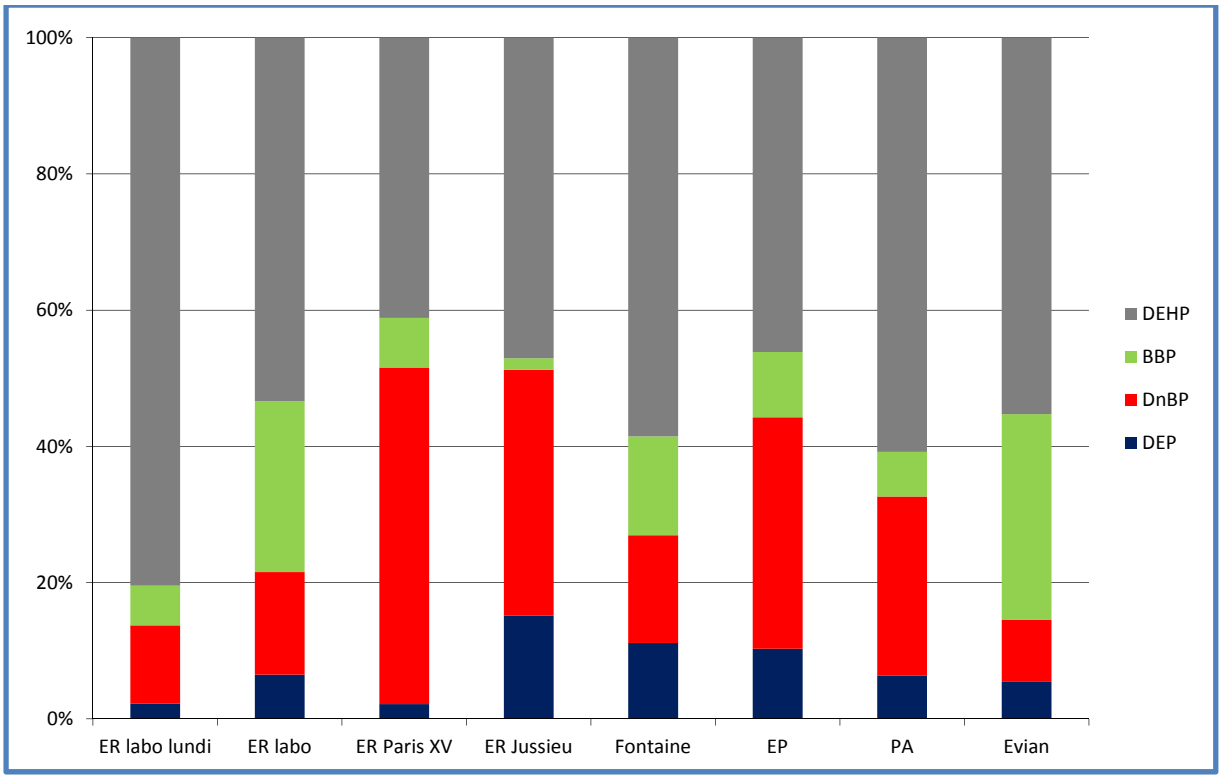


Figure 25 : Répartition des phtalates dans les blancs analytiques

Les résultats présentés en Figure 25 mettent en évidence la prédominance du DEHP vis-à-vis des autres phtalates. Cependant, la présence de fortes concentrations en DnBP et BBP, dépassant, dans certains essais (ER Paris XVème) les concentrations en DEHP, peut être expliquée par les propriétés physico-chimiques de ces composés. En effet, leurs constantes de solubilités sont plus élevées que celle du DEHP et possèdent, de plus, des log K_{ow} plus faibles, permettant ainsi à ces composés d'avoir une présence accrue dans les fractions dissoutes. D'autre part, la différence entre les distributions des phtalates selon l'échantillon analysé est un phénomène dû à la nature des plastiques mis en contact avec les échantillons. Il est important de préciser que des blancs d'extraction seront systématiquement effectués lors de chaque série analytique et les concentrations mesurées seront soustraites à celles des échantillons lorsqu'elles seront supérieures aux limites de quantification des composés. Enfin, aucun problème de contamination par les alkylphénols n'a été détecté lors de l'estimation des blancs analytiques. En conséquence, aucun traitement particulier n'a été mis en place vis-à-vis de cette famille de polluants.

6. Détermination des limites de quantification de détection (LQ/LD).

Les valeurs des limites de quantification (LQ) et de détection (LD) des composés seront déterminées selon la norme française NF T 90-210 (mai 2009). L'objectif de la détermination d'une LQ est de vérifier que cette LQ est acceptable et applicable dans une matrice réelle ainsi que dans des conditions opératoires dite de « routine », c'est-à-dire si pour la méthode utilisée, toutes les sources d'incertitude sont comprises dans les conditions de reproductibilité. La méthodologie employée est la suivante. A partir d'une solution représentative de la matrice environnementale étudiée, doper ce matériau avec une quantité d'analyte correspondant à la LQ présupposée et fractionner ce volume an au moins $n \times r$ prises d'essais identiques, avec $n \geq 5$ et $r \geq 2$ (n représente le nombre de prises d'essai dans les conditions de fidélité intermédiaire (étroitesse d'accord entre des résultats d'essai

indépendants) et r représente le nombre de répétition effectué par prise d'essai). Pour vérifier cette LQ, il s'agira de s'assurer de l'exactitude de la LQ par rapport à un écart maximal acceptable de 60 % de la LQ en vérifiant les deux inégalités suivantes (paramètre d'exactitude supérieure et inférieure). D'autre part, si au moins une des deux inégalités n'est pas vérifiée alors la limite de quantification n'est pas validée. A noter que $\overline{\overline{z_{LQ}}} \pm 2 \times s_{LQ}$ correspondent aux écarts maximums admissibles.

$$\overline{\overline{z_{LQ}}} - 2 \times s_{LQ} > LQ - 60\,\% \times LQ \qquad \overline{\overline{z_{LQ}}} + 2 \times s_{LQ} < LQ + 60\,\% \times LQ$$

Tableau 63 : Synthèse des résultats des LQs pour les PAE et AP

Composé	Valeur cible µg.l^{-1}	$\overline{\overline{z_{LQ}}}$	CV_{LQ} en %	$\overline{\overline{z_{LQ}}} - 2 \times s_{LQ}$	$\overline{\overline{z_{LQ}}} + 2 \times s_{LQ}$
DEP	0,20	0,20	7,68	0,17	0,23
	1,00	1,03	5,81	0,91	1,15
DnBP	0,20	0,20	3,42	0,19	0,22
	1,00	0,96	7,10	0,82	1,10
BBP	0,20	0,20	3,27	0,19	0,21
	1,00	1,00	5,02	0,90	1,10
DEHP	0,20	0,20	4,08	0,19	0,22
	1,00	1,00	5,90	0,88	1,12
NP	0,20	0,20	2,09	0,19	0,21
	1,00				
OP	0,20	0,20	3,85	0,19	0,22
	1,00				

$\overline{\overline{z_{LQ}}}$: moyenne générale ; CV_{LQ} : coefficient de variation de fidélité intermédiaire ; s_{LQ} : écart-type de fidélité intermédiaire

Le Tableau 63 synthétise les résultats des validations des LQ pour les phtalates et les alkylphénols. Paradoxalement, les coefficients de variations de la fidélité intermédiaire des phtalates sont inférieurs pour le niveau le plus bas (0,20 µg.l^{-1}), exception faite au DEP. Cependant aucun CV_{LQ} ne dépasse les 8 %, indiquant la robustesse et l'efficacité de la procédure d'extraction mise en place.

7. Validation du domaine de linéarité.

L'étalonnage utilisé pour le dosage des phtalates et des alkylphénols par GC-MS est un étalonnage interne avec, comme étalons internes, le DnBP-D4-Ring (deutéré) pour les phtalates et le 4-n-NP (nonylphénol linéaire) pour les alkylphénols. A ce jour, très peu d'alkylphénols marqués par des atomes ^{13}C sont disponibles dans le commerce. D'autre part, le mélange de 4-nonylphénol est constitué de multiples isomères dont la synthèse de composés marqués par du deutérium s'avère difficile. La validation du domaine de linéarité de chaque composé est effectuée selon la norme NF T 90-210 de mai 2009. L'étude de la fonction d'étalonnage a subi un plan d'expérience évaluant le domaine d'étalonnage par un test de comparaison des biais observés à des écarts maximaux acceptables (EMA) fixés par le laboratoire à hauteur de 10 %. Cette méthode s'organise de la façon suivante : choisir *p* niveaux de grandeur situés dans le domaine supposé et préparer *n = 5* gammes d'étalonnage dans les conditions expérimentales identiques. Le biais absolu est calculé en soustrayant la concentration réelle à la concentration théorique ciblée. Le biais relatif est calculé en divisant le biais absolu par la concentration théorique ciblée. Ce biais relatif est ensuite comparé à l'EMA du niveau de grandeur. L'ensemble des EMA doit être vérifié pour valider l'ensemble du domaine de linéarité. Deux domaines de linéarité ont été testés durant cette validation de méthode. Une gamme basse allant de 5 à 50 µg.l^{-1} et une gamme haute de 50 à 1 000 µg.l^{-1}. Les concentrations données sont les niveaux de concentrations mesurés dans le solvant. La gamme basse (5 – 50 µg.l^{-1})

est utilisée pour le calcul des concentrations dans la phase particulaire. La gamme haute (50 – 1 000 µg.l^{-1}) est utilisée pour le calcul des concentrations dans les phases dissoute et particulaire.

8. Calculs des incertitudes.

L'objectif de cette partie est de décrire l'approche utilisée pour estimer l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse. Cette approche est basée sur la norme XPT 90-220 (mai 2009) régissant la mise en place d'un protocole d'essais pour l'obtention des incertitudes entourant une méthode d'analyse. La première étape consiste en l'identification des sources d'incertitude de la méthode. Cette identification est réalisée au moyen d'un diagramme d'Ishikawa (Figure 26), consistant à représenter graphiquement l'évènement, dans notre cas le résultat de la mesure, sous 5 aspects différents ; le moyen (l'équipement), la matière (les matières et matériaux), la méthode (le mode opératoire), la main d'œuvre (les interventions humaines) et le milieu (l'environnement).

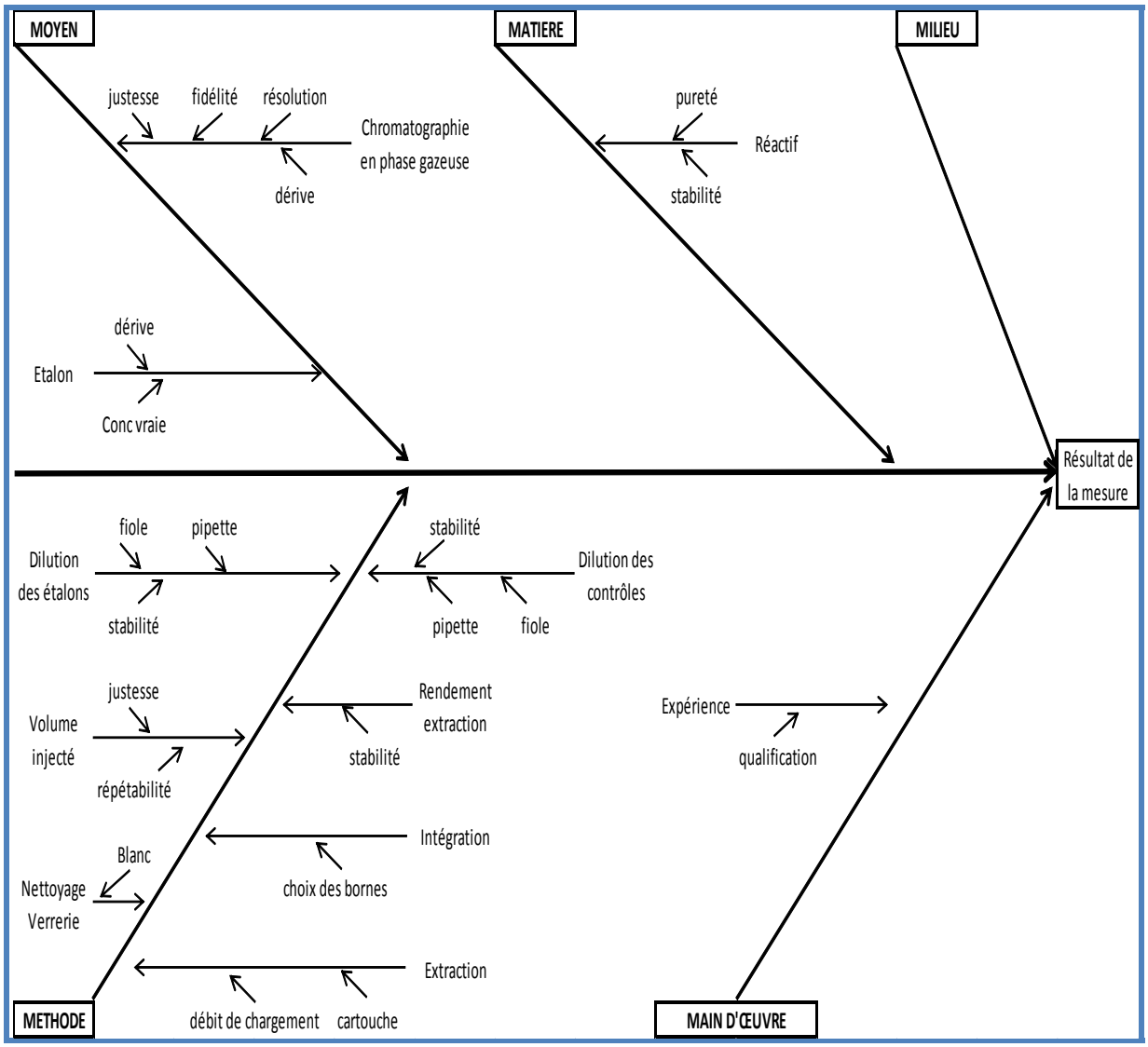


Figure 26 : Diagramme d'ishikawa pour l'analyse de la phase dissoute

L'identification des sources d'erreur de la méthode permet de mettre en exergue les principales sources d'incertitudes et celles qui sont négligeable (Tableau 64). Parmi les principales sources

d'incertitudes, sont répertoriées la stabilité des rendements d'extraction et des solutions étalons et de contrôle. A l'inverse, la stabilité de l'échantillon, le niveau des blancs apparaissent pour être des sources négligeables d'incertitudes.

Tableau 64 : Identification des sources d'incertitudes et actions à réaliser

Composante	Action réalisée selon le mode opératoire	Estimation de l'incertitude
Main d'œuvre		
Expérience	Qualification Formation	(essais interlaboratoires corrects) A déterminer par contrôle interne
Méthode		
Extraction	Détermination du rendement sur eau dopée + vérification des cartouches + vérification des débits de chargement et d'élution des cartouches.	A déterminer
Etalonnage : droite de régression		
Préparation des étalons	Linéarité	
Verrerie	Verrerie de Classe A	
Pipettes	Vérification des pipettes	
Matière		
Echantillon		
Stabilité	Extraction effectuée dans les 48 heures	Négligeable
Réactifs		
Stabilité	Conservation définie	
Pureté	Test et/ou blanc eau	Négligeable : blanc d'eau soustrait si valeur > LQ
Milieu		
Température ambiante		Négligeable
Matériel		
Chromatographe		
Résolution		A déterminer
Dérive		
Stabilité d'étalonnage		
Points de contrôle	Verrerie de Classe A	

Dans le cadre de la validation de la méthode d'analyse des phtalates et des alkylphénols mise au point durant cette thèse, nous avons choisi de déterminer les incertitudes selon l'approche GUM (Guide for Uncertainty Measurement). Cette approche permet de déterminer séparément l'incertitude de chaque sous-partie de la méthode, à savoir, l'extraction, l'échantillonnage, le personnel, etc. La méthodologie employée consiste à effectuer un nombre *n* (supérieur à 10) de mesure suivant un nombre *r* de répétition (supérieur à 2) en faisant varier plusieurs paramètres tels que l'opérateur, le jour, la gamme d'étalonnage, etc. Dans notre protocole expérimental, plusieurs niveaux de concentrations seront testés : la limite de quantification (0,2 $\mu g.l^{-1}$) et deux points intermédiaires de concentration (1,0 et 5,0 $\mu g.l^{-1}$). Les calculs n'étant à ce jour pas terminés, seule la procédure est expliquée dans le manuscrit.

9. Validation des méthodes d'extraction par des essais croisés.

La norme ISO/CEI 17025 demande de valider les méthodes lorsque les laboratoires utilisent des méthodes non normalisées ou hors du domaine d'application de la norme. Les performances d'une méthode peuvent s'exprimer à l'aide de caractéristiques telles que la sélectivité, la justesse, la répétabilité, la robustesse… Ces caractéristiques s'évaluent grâce à des travaux expérimentaux,

réalisés soit en interne, soit de manière collective en impliquant plusieurs laboratoires. Dans ces deux approches, le principe pour évaluer l'incertitude est le même, à savoir combiner les sources d'incertitudes les plus significatives en faisant la somme de leurs variances.

9.1. Essais interlaboratoires (AGLAE)

Dans les approches collectives, on utilise les résultats d'essais interlaboratoires. L'approche interlaboratoires permet l'élaboration de deux facteurs : la justesse et la reproductibilité. Durant la thèse, des essais interlaboratoires ont été effectué pour les 3 composés suivant : DEHP, NP et OP. Ces essais ont été réalisés dans la matrice eaux usées. Les essais interlaboratoires sont menés dans un cadre réglementaire national où les résultats des laboratoires sont anonymes. Ils permettent de comparer les résultats obtenus pour chacune des méthodes d'extraction et de quantification des laboratoires concernés par cet essai. Ces essais sont réalisés pour la validation d'une méthode adoptée par le laboratoire, et le contrôle qualité en « routine ». La valeur fournie est la moyenne interlaboratoire ***m***, ainsi que l'écart-type de reproductibilité interlaboratoire et intermédiaire $\boldsymbol{SR_{inter}}$.

Ces paramètres permettent le calcul d'un Z-score, donné par la formule suivante : $Z_{score} = \frac{M_{labo} - \boldsymbol{m}}{SR_{inter}}$

où M_{labo} est la moyenne obtenue par le laboratoire. Il convient qu'un Z-score inférieur à ± 2 indique que les résultats de la méthode étudiée pourront être jugés identiques à ceux obtenus par les autres laboratoires. Un Z-score supérieur à 3 ou inférieur à -3 permet de considérer que le laboratoire a eu un résultat très éloigné de ***m***.

9.1.1. Cas du DEHP

Une seule campagne a été réalisée au cours de la thèse, en septembre 2011. La matrice utilisée pour l'essai était un mélange de 120 litres d'eau de rejet et de 30 litres d'eau brute de station d'épuration. Un dosage préalable du DEHP est réalisé sur l'échantillon, dans des conditions de répétabilité. L'échantillon est ensuite dopé à une concentration connue de 50,2 $\mu g.l^{-1}$. Il est important de noter que la valeur ciblée ne sert pas de valeur de référence à l'essai. La principale conclusion de l'essai est que la dispersion des résultats est très importante, ce qui se traduit par un coefficient de reproductibilité de 51 %. La méthode utilisée pour l'extraction et le dosage du DEHP par le LCPP a été classé A (Z-score = -1,17 < 2) lors de cet essai interlaboratoires, indiquant l'exactitude de nos résultats. En effet, le Z-score est la position du résultat par rapport à la moyenne générale de l'essai (justesse du résultat). Une analyse statistique des résultats de l'ensemble des laboratoires portant sur la méthode d'extraction a été réalisée. Cette analyse n'a pas porté sur l'analyse chromatographique car le DEHP est très rarement analysé par LC. Cette analyse statistique met en évidence que quelle que soit la méthode d'extraction utilisée (SPE ou LLE) les résultats sont statistiquement équivalents.

9.1.2. Cas de l'OP et du NP

Deux campagnes d'essais interlaboratoires sur des eaux résiduaires ont été menées au cours de cette thèse (en avril 2011 et février 2012). Pour chaque campagne, la matrice utilisée pour l'essai était un mélange d'eau d'entrée et de sortie de station d'épuration tamisé à 2 mm, puis dilué avec de l'eau de rivière. Tout comme l'essai effectué sur le DEHP, un dosage préalable avant dopage a été réalisé dans des conditions de répétabilité afin de déterminer la concentration de ces composés. Les résultats obtenus lors de ces deux campagnes d'essais interlaboratoires mènent à des conclusions différentes. Si pour le NP les deux campagnes ont données des résultats satisfaisants (Z-score de 0,97 et de -0,23, respectivement pour la première et la deuxième campagne), les résultats pour l'OP le

sont moins, avec un Z-score de 3,86 pour la première campagne et de 0,42 pour la deuxième campagne. Ceci indique un très fort surdosage sur ce composé de notre part lors de ce premier essai interlaboratoire. Cependant, l'essai effectué sur l'OP lors de la première campagne d'essais interlaboratoires a été réalisé au début du développement analytique pour ce composé. La méthode a été améliorée entre les deux campagnes et les résultats obtenus lors du deuxième essai valident la méthode d'extraction pour les deux alkylphénols. Enfin, les Z-score obtenus lors de cette deuxième campagne sont proches de 0, score qui traduit la position du résultat par rapport à la moyenne générale de l'essai et donc la proximité de nos résultats avec celle de l'ensemble des laboratoires impliqués dans cet essai. Une analyse statistique des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires portant sur l'analyse par chromatographie liquide ou gazeuse ainsi que sur le type d'extraction (solide ou liquide) a été réalisée. Cette analyse statistique met en évidence des concentrations moyennes en NP et OP plus élevées en GC qu'en LC. Cependant, la variation est plus importante pour la GC (45 %) que la LC (30 %). D'autre part, l'étude des méthodes d'extraction présente la LLE comme technique fournissant les meilleurs rendements d'extraction sur le NP contrairement à l'OP où la SPE obtient de meilleurs résultats.

9.2. Essais croisés

En phase particulaire, la validation est généralement confirmée par l'analyse de matériaux certifiés. Dans notre cas, il n'existe pas de matériaux de références pour les alkylphénols et les phtalates. Afin de remédier à cela et pour valider notre protocole interne d'extraction des phtalates et des alkylphénols dans les matrices solides, des essais croisés entre 4 laboratoires ont été mis en place. Ces essais croisés concernent un sédiment de référence certifié en PCB mais dont les teneurs en PAE et AP sont inconnues. D'autre part, des essais sur des sédiments dopés et leurs eaux surnageantes ont été réalisés, à l'initiative du CETE Ile-de-France. Dans cet essai interlaboratoires, les méthodes analytiques et techniques d'extraction diffèrent pour tous les laboratoires. Le Tableau 65 regroupe les laboratoires et les caractéristiques de toutes les méthodes analytiques.

Tableau 65 : Comparaison des méthodes d'analyses pour l'analyse des phases particulaires

	Labo 1 - LCPP	Labo 2	Labo 3	Labo 4
Extraction	Ultrasons	Micro-ondes	Soxhlet	Soxhlet
Solvant d'extraction	Acétate d'éthyle	DCM/MeOH (90/10 : v/v)	MeOH	DCM
Masse d'échantillon	50 à 200 mg	50 à 150 mg	10 à 20 g	-
Méthode analytique	GC/MS	LC/MS-MS	GC/Flu X	LC/MS
Solvant LC	-	Eau/MeOH	-	-
Dérivation	non	-	non	-
Purification	Colonne d'alumine	Colonne de silice	Colonne de silice	-
Standard analytique	4-n-NP pour l'injection	4-n-NP pour l'injection n-OP-d17 pour l'extraction	-	-

Dans ce travail, la méthode d'extraction des phtalates et des alkylphénols a été validée à l'aide du sédiment de référence 1944a, non certifié pour les deux familles. En outre, l'analyse de ce sédiment a été effectuée pour plusieurs prises d'essai afin de valider l'étendue de la masse extraite.

Tableau 66 : Teneurs (mg/kg.ms) en PAE et AP dans un sédiment de référence (1944a)

Prise d'essai (mg)	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
50 mg (n=3)	2,12 ± 0,17	18,60 ± 0,78	3,38 ± 0,14	43,23 ± 2,59	4,14 ± 0,51	0,23 ± 0,02
100 mg (n=3)	2,08 ± 0,18	19,43 ± 3,89	4,10 ± 0,10	40,27 ± 1,86	4,39 ± 0,10	0,17 ± 0,01
200 mg (n=3)	2,22 ± 0,30	24,00 ± 2,21	3,34 ± 0,23	43,67 ± 1,82	3,54 ± 0,27	0,12 ± 0,01
Toutes masses (n=9)	2,14 ± 0,20	20,68 ± 3,39	3,61 ± 0,40	42,39 ± 2,44	4,02 ± 0,48	0,18 ± 0,05

Les teneurs obtenues par le LCPP pour le NP (Tableau 66) sont comparables à celles rapportées par Gilbert (2011) : 3,98 ± 0,42 mg/kg.ms. Cependant, les teneurs obtenues par le LCPP pour l'OP sont inférieures à celles rapportées par Gilbert (2011) : 0,33 ± 0,07 mg/kg.ms. Bien qu'il ne soit pas possible de comparer les teneurs du sédiment 1944a en PAE et AP à des valeurs obtenues par d'autres laboratoires, l'analyse des résultats obtenus indique que la méthode d'extraction est répétable. En effet, le CV % ne dépasse pas 20 % pour tous les composés, excepté pour l'OP (29 %). Cette exception est due à la faible teneur du composé dans le matériau de référence, augmentant ainsi l'incertitude sur le résultat.

Parallèlement à cela, des essais ont été menés sur des sédiments dopés en nonylphénol à deux teneurs différentes : 150 et 250 mg/kg.ms, selon un protocole interne au laboratoire du CETE Ile-de-France, ainsi que sur un sédiment non dopé servant de témoin. Les eaux surnageantes des sédiments dopés ont également été analysées. Les résultats des différentes campagnes d'essais croisés sont reportés dans le Tableau 67 pour la phase particulaire et dans le Tableau 68 pour la phase dissoute.

Tableau 67 : Teneurs (mg/kg.ms) en NP dans deux sédiments dopés

Essais du 05/12/2011				
Teneur du dopage (mg/kg.ms)	Labo 1 - LCPP	Labo 2	Labo 3	Labo 4
	n=3	n=3	n=3	n=1
Témoin	1,0	0,04	0,06	0,5
C1 : 154	123 ± 11	140 ± 31	117 ± 10	95
C2 : 250	178 ± 24	202 ± 61	197 ± 3	-

- Flacon cassé pendant le transport

Les deux essais menés sur les sédiments dopés indiquent une extraction optimale du nonylphénol pour l'ensemble des laboratoires impliqués par l'essai. D'autre part, l'incertitude entourant les résultats sont faible (< 13 %), à l'exception du laboratoire n°2 dont le CV est estimé à 22 % (C1) et 31 % (C2). A noter que le laboratoire n°4 n'a pu effectuer l'analyse sur le sédiment dopé à 250 mg/kg en raison d'une détérioration du flacon lors du transport.

Tableau 68 : Concentrations ($\mu g.l^{-1}$) en NP dans des eaux surnageantes de sédiments dopés

Essais du 08/12/2011				
Teneur du dopage (mg/kg.ms)	Labo 1 - LCPP	Labo 2	Labo 3	Labo 4
	n=3		n=1	
Témoin	1,9 ± 0,1	-	0,5	-
C1 : 154	92 ± 9	-	67	-
C2 : 250	214 ± 6	-	153	-
Essais du 09/02/2012				
Teneur du dopage (mg/kg.ms)	Labo 1 - LCPP	Labo 2	Labo 3	Labo 4
	n=3		n=3	n=3
Témoin	0,7 ± 0,1	-	1,9 ± 0,1	< 0,1
C1 : 154	107 ± 8	-	94 ± 12	95 ± 7
C2 : 250	188 ± 10	-	194 ± 15	167 ± 11

- Non analysé

Les essais croisés menés sur les eaux surnageantes des sédiments dopés indiquent, spécialement pour la seconde campagne, une extraction optimale du nonylphénol par les trois laboratoires concernés. En effet, les écart-types (CV%) sont tous inférieurs à 10 %, excepté pour C1 obtenu par le Laboratoire n°3 lors de la deuxième campagne (13 %). La différence entre les laboratoires 1 et 3 lors

de la première campagne provient de l'écart entre les dates d'analyses entre les deux laboratoires. En effet, les échantillons ont été extraits avec trois semaines d'écart. Cette différence de concentration est expliquée par la biodégradation du nonylphénol lors de cette période ainsi qu'à la sorption du composé sur les fines particules en suspension dans les eaux surnageantes.

10. Cartes de contrôle

La dernière étape de la validation de méthode comprend la mise en place d'un suivi de la méthode d'analyse dite « en routine ». Ce suivi consiste à analyser, en parallèle des échantillons, des solutions de contrôle à différents niveaux de concentrations. Pour l'analyse des phtalates et des alkylpéhnols « en routine », deux niveaux de concentrations pour les solutions de contrôle sont considérés. Des solutions à 50 et 200 $\mu g.l^{-1}$ (dans le solvant) sont analysées en début et en fin de séquence, ainsi que tous les 10 échantillons.

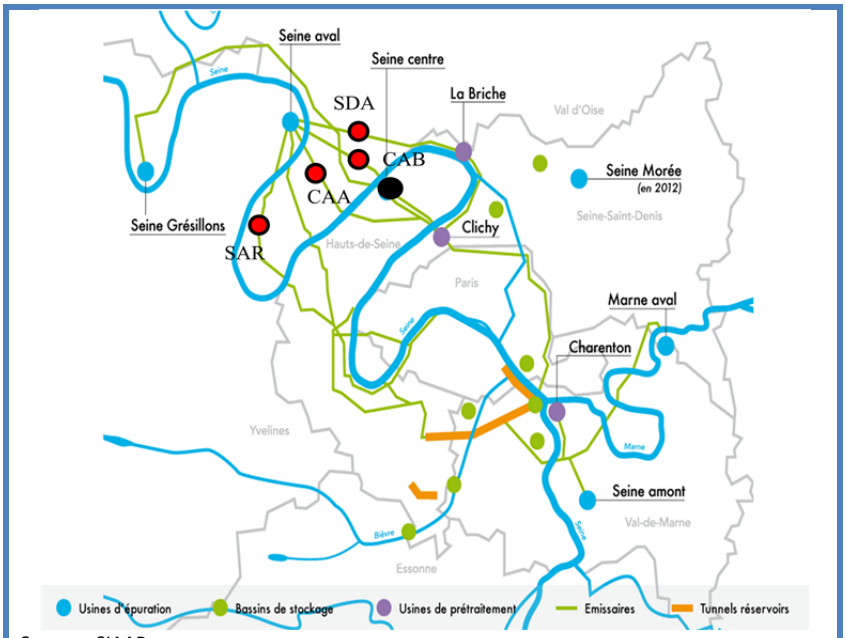
Ces cartes de contrôle sont construites en suivant le modèle qualité du LCPP. Pour ce faire, 20 solutions, pour chaque niveau de concentration et pour chaque composé, sont analysées. Les concentrations de ces 20 solutions subissent un traitement statistique où la concentration moyenne et l'écart-type sont calculés. A partir de ces données, sont déterminées la valeur cible, les limites supérieures et inférieures de surveillance (LSS et LIS) et les limites supérieures et inférieures de contrôle (LSC et LIC), correspondant à la moyenne ainsi qu'à 2 et 3 écart-types, respectivement. Enfin, ces 5 valeurs sont ensuite saisies dans une fiche de suivi de la carte de contrôle. Pour chaque analyse « en routine » les valeurs des solutions de contrôle à 50 et 200 $\mu g.l^{-1}$ sont consignées dans ces fiches de suivi. Pour qu'une fiche de suivi soit valide, il faut deux répétitions minimum par analyse, 30 analyses et enfin que les valeurs des 30 moyennes oscillent autour de la valeur cible et soient comprises entre les LSS et LIS (exemple de construction et de suivi de carte de contrôle en Annexes 1 et 2). Dans le cas où les valeurs des contrôles ne satisfont pas, une mesure corrective sera appliquée. Cette mesure consiste, dans un premier temps à analyser de nouveau les solutions de contrôle afin d'identifier la source d'erreur. Si la valeur des points de contrôle est à nouveau non satisfaisante, l'extraction des échantillons sera réitérée, en même que l'analyse de nouvelles solutions de contrôle.

Chapitre 5 : campagnes épuration

1. Présentation des sites étudiés

1.1. Emissaires de Seine Aval

Dans notre étude, les émissaires permettant l'acheminement des eaux résiduaires de l'agglomération parisienne vers la station d'épuration de Seine Aval (Achères, Yvelines, 78 (SAV)) ont été suivis. Au total, 4 émissaires (Sèvres Achères Reuil (SAR), Clichy Achères Argenteuil (CAA), Clichy Achères Bezons (CAB) et Saint-Denis Argenteuil (SDA)), d'une capacité individuelle journalière de 70 000 à 800 000 m^3, ont été étudiés. Il est intéressant de noter qu'une partie des eaux à destination de Seine Aval passe par l'usine de relevage de Clichy. Au total, 6 jours de prélèvement (en mai et novembre 2011) ont été réalisés dans les émissaires de SAV. Les prélèvements sont des échantillons moyens 24 heures asservis au débit. La Figure 27 représente le bassin versant du Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et indique la situation géographique des stations d'épuration et des grands émissaires parisiens en Ile-de-France.



Source - SIAAP

Figure 27 : Carte du bassin versant du SIAAP

1.2. Station d'épuration de Seine Centre

Tout comme les grands émissaires parisiens, la station d'épuration de Seine Centre (Colombes, Hauts-de-Seine, 92) est gérée par le SIAAP. La station d'épuration de Seine Centre (SEC) traite quotidiennement 240 000 m^3 d'eaux résiduaires urbaines de Paris et sa petite couronne (Figure 28). L'épuration des eaux usées débute par une étape de prétraitement, consistant en une élimination des particules grossières, des huiles et autres graisses. Le traitement primaire consiste en une décantation physico-chimique lamellaire. Les matières en suspension (MES) sont éliminées au moyen d'ajout de polymères anioniques et de chlorure ferrique ($FeCl_3$). Cette décantation physico-chimique permet également l'élimination de la pollution phosphorée par précipitation des ions PO_4^{3-}.

Ce traitement physico-chimique est suivi d'une filtration biologique effectuée sur 3 étages de biofiltres. Les deux premiers étages aérés sont respectivement destinés au traitement de la pollution carbonée et au processus de nitrification ($NH_4^+ \rightarrow N0_3^-$). Le dernier étage non aéré est destiné à la dénitrification des eaux usées qui nécessite l'ajout d'une source de carbone exogène (méthanol).

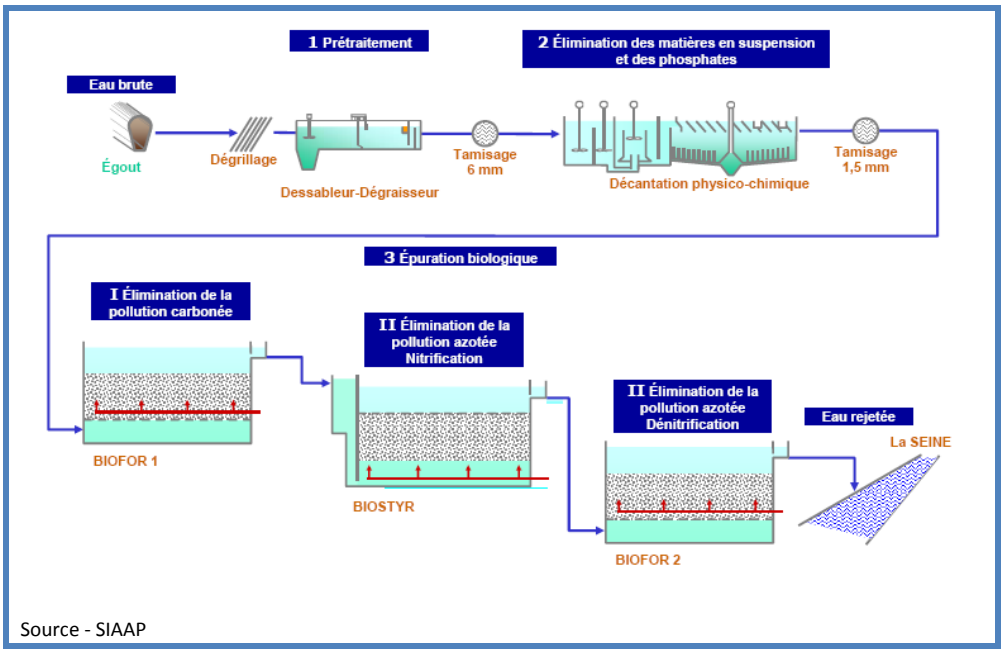


Figure 28 : Fonctionnement de la station Seine-Centre par temps sec

Au total, 9 jours de prélèvement, 3 jours consécutifs par campagne (janvier/février, mai et novembre 2011), ont été réalisés sur SEC. D'autre part, afin de suivre l'efficacité des différentes filières de traitement (décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration), des préleveurs automatiques ont été installés en amont et en aval de ces deux unités de traitement, permettant l'échantillonnage des eaux brutes prétraitées (EB), des eaux décantées (ED) et des eaux traitées avant rejet (ER). A la différence des prélèvements effectués dans les émissaires de SAV, les prélèvements réalisés sur SEC sont des prélèvements moyens 24 heures asservis au pas de temps. Ce choix est dû à la faible variation des débits horaires en entrée de SEC comparativement aux autres stations d'épuration gérée par le SIAAP. Enfin, afin de confirmer la faible variation horaire des débits en entrée de SEC, un pollutogramme sur 24 heures a été effectué sur EB uniquement (mars 2012).

2. Emissaires de Seine Aval

2.1. Paramètres globaux

Sur chaque échantillon, les paramètres globaux, communément utilisés pour suivre la qualité des eaux usées, ont systématiquement été analysés. Ainsi, ont été mesurées les demandes chimique et biochimique en oxygène sous 5 jours (DCO et DBO_5), les matières en suspension (MES), l'azote ammoniacal (NH_4^+) et l'azote Kjeldahl (NTK). Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire d'analyse du SIAAP. Les concentrations des paramètres globaux des émissaires de Seine Aval sont regroupées dans le Tableau 69.

Les eaux usées collectées, durant ces travaux de thèse, dans les émissaires de SAV présentent une forte pollution carbonée ; i.e. 388 et 181 mg $O_2.l^{-1}$ pour la DCO et la DBO_5 lors de la deuxième phase d'OPUR, avec des valeurs moyennes en DCO et DBO_5 de 429 et 193 mg $O_2.l^{-1}$. D'autre part, le ratio

DCO/DBO_5, communément utilisé pour représenter la biodégradabilité des effluents oscille entre 1,3 et 3,3 (moyenne de 2,3 ± 0,5). Ces valeurs témoignent pour ces effluents d'une biodégradabilité de facile à modérée (Tchobanoglous et al. 2003). Les concentrations en azote ammoniacal (44,2 ± 4,3 mg $N.l^{-1}$) et en azote Kjeldahl (62 ± 11 mg $N.l^{-1}$) témoignent de la prépondérance de l'origine domestique des eaux usées transitant dans les émissaires de Seine Aval.

Tableau 69 : Concentrations des paramètres globaux dans les principaux émissaires parisiens

	Date	DCO (mg $O_2.l^{-1}$)	DBO_5 (mg $O_2.l^{-1}$)	Rapport DCO/DBO_5	MES (mg.l^{-1})	NH_4^+ (mg $N.l^{-1}$)	NTK (mg $N.l^{-1}$)
SAR	C_1J_1	381	200	1,9	310	41,1	58
	C_1J_2	312	120	2,6	169	38,3	72
	C_1J_3	392	140	2,8	231	33,2	48
	C_2J_1	480	250	1,9	245	41,3	54
	C_2J_2	448	210	2,1	235	44,0	59
	C_2J_3	502	150	3,3	287	43,1	51
SDA	C_1J_1	448	180	2,5	265	49,2	69
	C_1J_2	441	210	2,1	252	50,0	94
	C_1J_3	444	179	2,5	275	47,5	65
	C_2J_1	480	260	1,8	178	48,0	62
	C_2J_2	556	200	2,8	230	51,0	67
	C_2J_3	526	190	2,8	246	51,6	60
CAA	C_1J_1	185	140	1,3	268	43,0	57
	C_1J_2	403	182	2,2	209	43,9	80
	C_1J_3	367	150	2,4	197	41,8	51
	C_2J_1	506	280	1,8	224	46,6	63
	C_2J_2	436	210	2,1	171	47,3	59
	C_2J_3	420	200	2,1	210	46,4	53
CAB	C_1J_1	235	140	1,7	377	41,2	55
	C_1J_2	463	190	2,4	254	41,1	77
	C_1J_3	401	200	2,0	266	40,1	54
	C_2J_1	440	250	1,8	200	41,7	54
	C_2J_2	456	200	2,3	217	44,7	58
	C_2J_3	584	190	3,1	233	44,0	57
Min		185	140	1,3	171	40,1	51
Médiane		428	195	2,2	221	43,5	57
Moyenne		429	193	2,3	240	44,2	62
Ecart-type		91	40	0,5	46	4,3	11
CV (%)		21,1	21,0	21,0	19,4	9,8	17,3
Max		584	280	3,3	377	47,3	80

C_1J_1 à C_1J_3 : du 16 au 19 mai 2011 ; C_2J_1 à C_2J_3 : du 21 au 24 novembre 2011

2.2. Phtalates et alkylphénols

L'ensemble des résultats portant sur la contamination des alkylphénols et des phtalates dans les émissaires de SAV sont regroupés dans le Tableau 70. Pour les 24 prélèvements, tous les composés ont été quantifiés dans au moins une des deux phases. Seuls les BBP et OP n'ont pas toujours été détectés dans la phase dissoute (< 0,20 µg.l^{-1}). Les autres composés ont systématiquement été quantifiés dans les phases dissoute et particulaire. Comme on peut le noter à partir de nos résultats, les niveaux observés paraissent relativement homogènes d'un émissaire à l'autre et d'une campagne à l'autre, hormis pour le deuxième jour de la première campagne (mai 2011), qui a présenté des concentrations nettement plus importantes, conséquence d'une contamination plus marquée en DEHP pour tous les émissaires : 101 µg.l^{-1} pour SDA, 117 µg.l^{-1} pour CAA, 134 µg.l^{-1} pour SAR et 160 µg.l^{-1} pour CAB. Ainsi, la variabilité spatiale et temporelle des concentrations entre les différents émissaires parait faible et pourrait traduire une homogénéité de la contamination en phtalates. Cependant, si cette relative homogénéité semble visible pour les phtalates, il en est tout autrement

concernant les alkylphénols. En effet, les niveaux de contamination entre les deux campagnes diffèrent d'un facteur allant de 2,0 à 2,5 (basée sur les concentrations médianes de chaque campagne) pour l'OP et le NP. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude statistique sera effectuée entre les différents jours de campagnes ainsi qu'entre les émissaires eux-mêmes. Les concentrations en DEHP mesurées dans les émissaires de SAV témoignent de la forte dissémination de ce composé dans les environnements urbains ; sa concentration médiane variant entre 56,16 et 75,53 µg.l^{-1} suivant l'émissaire étudié. Le DEP a été observé à des concentrations médianes 7 fois plus faibles comprises entre 8,34 et 11,56 µg.l^{-1}. Les niveaux des DnBP et BBP sont du même ordre de grandeur et voisins de 1,50 µg.l^{-1}. Concernant les alkylphénols, le NP a été observé dans le même ordre de grandeur du DEP, avec une concentration médiane qui varie entre 6,55 et 8,65 µg.l^{-1}. Le niveau de contamination de l'OP se rapproche de ceux des DnBP et BBP, voisin de 1,50 µg.l^{-1}.

Tableau 70 : Concentrations des phtalates et des alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens

	Date	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
SAR	C_1J_1	12,52	0,60	0,56	56,97	7,60	1,21
	C_1J_2	11,95	1,32	1,09	133,54	11,33	2,26
	C_1J_3	12,69	1,17	1,10	93,85	10,23	1,75
	C_2J_1	5,23	0,61	0,50	62,40	4,82	0,79
	C_2J_2	7,14	1,03	0,46	49,79	5,50	0,82
	C_2J_3	5,24	1,35	0,63	63,64	3,91	1,23
SDA	C_1J_1	17,65	1,36	2,64	55,69	14,97	1,44
	C_1J_2	14,50	3,31	3,02	101,01	14,51	2,53
	C_1J_3	11,87	1,13	1,31	56,67	11,29	1,48
	C_2J_1	11,26	2,42	3,91	51,20	4,81	1,10
	C_2J_2	9,23	1,48	2,89	51,12	5,41	0,88
	C_2J_3	8,94	1,60	3,77	60,12	4,19	1,51
CAA	C_1J_1	9,73	1,02	1,54	48,07	11,95	1,13
	C_1J_2	15,23	1,58	1,70	116,52	16,13	1,97
	C_1J_3	14,86	1,11	1,29	123,60	13,77	2,52
	C_2J_1	6,24	1,21	3,33	68,46	4,72	0,87
	C_2J_2	7,86	2,72	2,28	73,88	5,34	0,99
	C_2J_3	5,89	1,29	1,59	77,18	4,37	1,65
CAB	C_1J_1	11,14	0,95	2,13	81,30	17,29	2,97
	C_1J_2	7,74	1,40	1,64	159,64	15,75	1,87
	C_1J_3	12,67	1,05	1,34	87,34	10,80	1,53
	C_2J_1	8,94	1,45	1,72	39,48	5,73	0,70
	C_2J_2	7,31	1,29	1,46	47,52	5,22	0,49
	C_2J_3	7,27	1,29	1,90	44,90	5,26	1,59
Min		5,23	0,60	0,46	39,48	3,91	0,49
Médiane		9,48	1,31	1,62	66,05	6,67	1,47
Moyenne		10,13	1,40	1,84	74,75	9,01	1,48
Ecart-type		3,43	0,62	1,03	30,16	4,64	0,65
CV (%)		34,0	43,7	53,7	42,0	51,1	43,5
Max		17,65	3,31	3,91	159,64	17,29	2,97

C_1J_1 à C_1J_3 : du 16 au 19 mai 2011 ; C_2J_1 à C_2J_3 : du 21 au 24 novembre 2011

Globalement, très peu de données concernant les niveaux de contaminations en phtalates et en alkylphénols en réseau d'assainissement sont disponibles dans la littérature. A l'échelle nationale, les concentrations mesurées dans les émissaires de SAV sont légèrement supérieures à celles rapportées par Zgheib et al. (2012) pour le réseau unitaire parisien (de 13,00 à 18,00 µg.l^{-1}) et pour le réseau séparatif d'une zone pavillonnaire de Sucy-en-Brie (de 24,00 à 37,00 µg.l^{-1}). Pour le réseau parisien Gasperi et al. (2008) rapportent, quant à eux, des concentrations en DEHP de 16,00 à 57,00 µg.l^{-1} (médiane de 27,00 µg.l^{-1}), en DEP de 0,82 à 5,95 µg.l^{-1} (médiane de 3,29 µg.l^{-1}) et jusqu'à 0,35 et 0,22 µg.l^{-1} en DnBP et en BBP, respectivement, par temps sec et de 5,00 à 188 µg.l^{-1} pour le DEHP et jusqu'à 2,90 µg.l^{-1} pour le DEP et 0,68 et 0,32 µg.l^{-1} pour le DnBP et le BBP, respectivement, par

temps de pluie. On observe une distribution relativement homogène d'un émissaire à l'autre et d'une campagne à l'autre (Figure 29). Le composé majoritaire est le DEHP (84,2 %), suivi du DEP (12,2 %) et des DnBP et BBP (≈ 2,0 %). Le NP est le composé majoritaire chez les alkylphénols (85,7 %) devant l'OP (14,3 %).

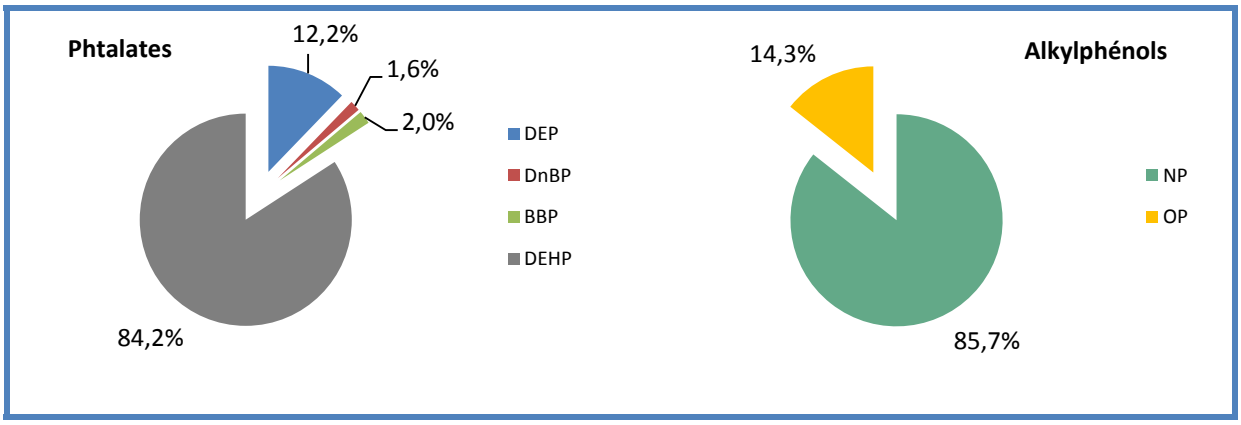


Figure 29 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens

Le DEP est majoritairement présent dans la phase dissoute (89 ,8 %). Le BBP et le DEHP, quant à eux, sont principalement présents dans la phase particulaire (75,3 % et 90,7 %, respectivement). Le DnBP est légèrement plus dissous que particulaire (57,8 % contre 42,2 %). Cependant, l'incertitude concernant sa répartition est plus importante que pour les autres phtalates. En effet, ce composé possède la particularité d'alterner son affinité pour chacune des deux phases. Ainsi, durant les six jours de campagnes, et considérant les 4 émissaires, le DnBP a vu sa répartition pour la phase dissoute osciller entre 14,2 % et 87,4 %. Le NP et l'OP quant à eux sont répartis de façon identique entre phase dissoute et phase particulaire (50,2 % contre 49,8 % pour le NP et 47,6 % contre 52,4 % pour l'OP). La Figure 30 présente les répartitions des phtalates et des alkylphénols dans les quatre émissaires étudiés pendant les six jours de campagne effectués. Ce graphique est intéressant dans la mesure où il montre une part plus importante de la phase particulaire, en particulier pour les composés légers comme le DEP et le DnBP, lors du deuxième jour de la première campagne. Cependant, de façon surprenante, ce jour ne correspond pas aux concentrations en MES les plus élevées mesurées durant les six jours de campagnes. On peut donc supposer que la plus forte affinité des composés pour la phase particulaire, lors de cette journée particulière, ne dépend pas de la quantité de MES mais plutôt de la nature des particules transitant dans les émissaires. Globalement, les distributions des composés, entre phases dissoute et particulaire, sont homogènes et varient peu, exception faite du DnBP. Le comportement « aléatoire » de ce composé entre les deux phases a également été visualisé dans les eaux brutes en entrée de la station d'épuration de Seine Centre ainsi que dans différents rejets industriels (Chapitre 6) et domestiques (Chapitre 7). En effet, ce composé a tantôt été mesuré à hauteur de 80 % sur la phase particulaire (SDA J_2 et CAA J_2), tantôt à 80 % dans la phase dissoute (SAR J_1 et J_6). Concernant les alkylphénols, les comportements du nonylphénol et de l'octylphénol sont similaires avec une distribution qui oscille entre 40 et 60 % entre les deux phases.

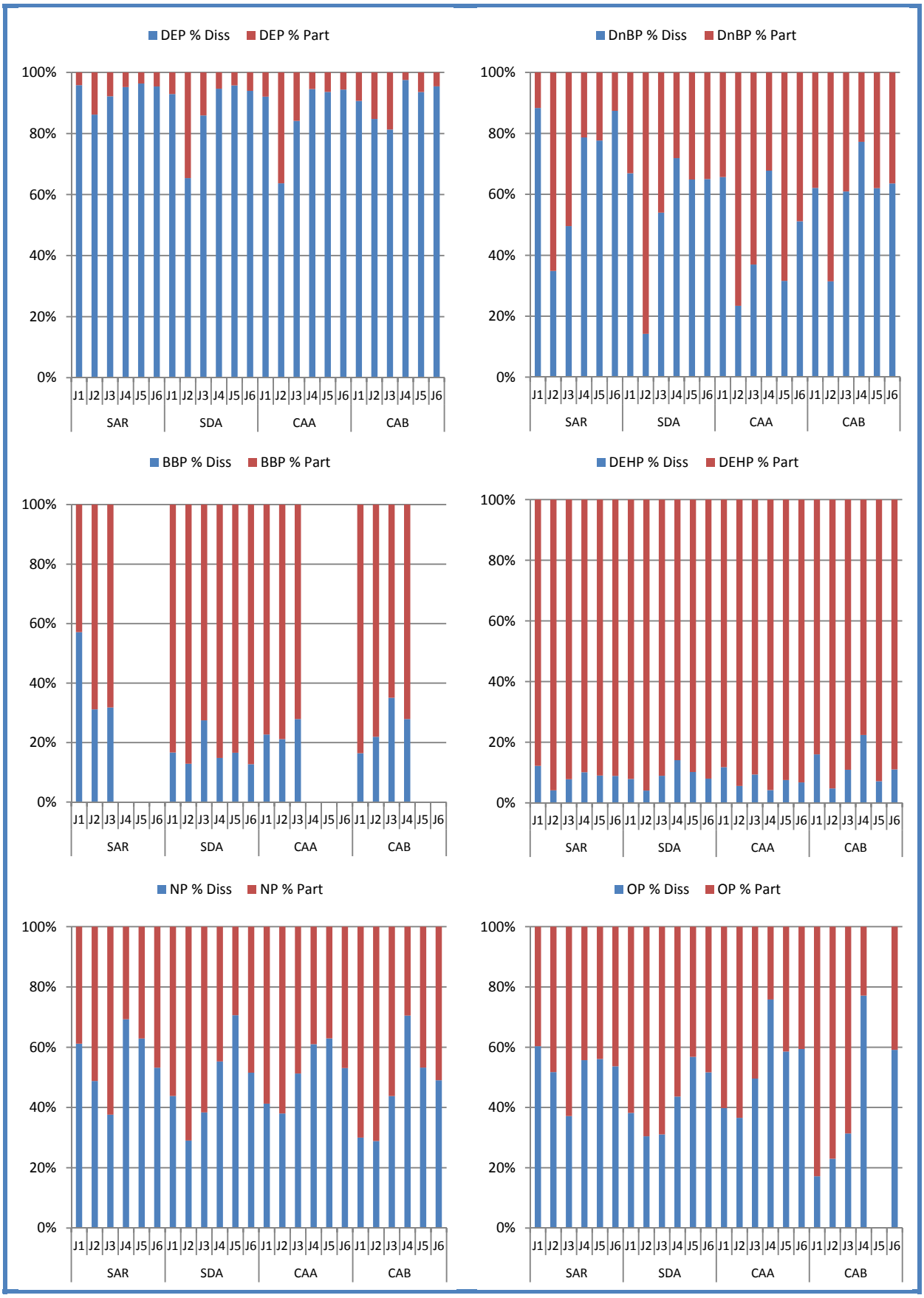


Figure 30 : Evolution des répartitions des phtalates et des alkylphénols dans les émissaires de Seine Aval entre phases dissoute et particulaire

Les teneurs pour chaque campagne sont illustrées en Annexe 3. Quel que soit le composé étudié, les teneurs les plus élevées sont obtenues pour les échantillons de la première campagne (mai 2011) avec une tendance plus marquée pour les alkylphénols que pour les phtalates. D'autre part, en comparant les échantillons prélevés lors de la première campagne, on observe une plus forte disparité entre les trois jours, notamment le deuxième jour, qui présente les plus fortes teneurs (jusqu'à un facteur 7 pour le BBP entre les jours 1 et 2). Cependant, les calculs de log Kd effectués sur chaque composé de chaque échantillon ne montrent aucune anomalie sur les résultats obtenus. En effet, en rapportant les log Kd aux log K_{ow}, nous obtenons des régressions linéaires avec des facteurs de corrélation proche de 0,9 (moyenne de 0,88 ; RSD < 14 % pour tous les composés).

2.3. Calcul des flux

Deux types de flux seront calculés pour chaque série de campagnes : des flux annuels (en kg/an) et des flux par équivalent-habitant (en g/j/EH).

2.3.1. Flux par équivalent-habitant

Des flux par équivalent-habitant sont calculés pour les phtalates et les alkylphénols dans les effluents transitant dans les principaux émissaires parisiens. Ces flux sont calculés à partir des concentrations, des débits et rapportés à l'équivalent-habitant par normalisation à l'azote Kjeldahl (NTK), selon l'équation suivante.

$$F_{EH} = \frac{[C_{polluant}] \times Q}{EH}$$

F_{EH} : flux en g/j/EH
$C_{polluant}$: concentration du poluant en g/l
Q : le débit journalier en l/j
EH : le nombre d'équivalent-habitants

L'intérêt de rapporter à l'équivalent-habitant est de permettre d'associer une population équivalente à des masses quotidiennes de pollution. D'autre part, cette notion permet de quantifier la part apportée par une seule personne. Plusieurs paramètres permettent de calculer cette notion d'équivalent-habitant : 90 g pour les MES, 15 g pour l'azote Kjeldahl ou 12 g pour l'azote ammoniacal. Il est plus intéressant de rapporter à l'azote Kjeldahl car il est considéré comme traceur de la population humaine. Vienneras (2001) détaille les différents apports liés à cet équivalent-habitant de NTK : 11 g/j pour les urines, 1,5 g/j pour les déjections fécales et 3,5 g/j pour les eaux grises. Dans notre étude, le nombre d'équivalent-habitants sera donc calculé par rapport à l'azote Kjeldahl sur la base de 16 g N-NTK/j/EH.

Tableau 71 : Synthèse des flux (par EH d'azote Kjeldahl) des phtalates et alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens

En mg/j/EH	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Min	1,16	0,12	0,09	8,77	0,84	0,10
Médiane	1,99	0,24	0,32	14,05	1,42	0,28
Moyenne	1,99	0,27	0,36	14,54	1,74	0,29
Ecart-type	0,65	0,10	0,18	4,92	0,83	0,13
CV (%)	32,8	37,9	52,0	33,8	47,5	43,4
Max	3,35	0,55	0,76	25,03	3,77	0,65

Le Tableau 71 synthétise les résultats des flux par EH calculés pour les phtalates et les alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens. Le DEHP est le composé possédant le flux le plus important, suivi par le DEP et le NP. Les trois autres composés (DnBP, BBP et OP) possèdent des flux similaires, avoisinant les 0,35 mg/j/EH. Globalement, l'incertitude entourant ces flux reste importante, avec des

coefficients de variation oscillant entre 30 % (DEP : 33 % et DEHP : 34 %), 40 % (DnBP : 38 % et OP : 43 %) et 50 % (NP : 47 % et BBP : 52 %). Cette variation peut provenir de (i) la différence entre les concentrations mesurées durant les deux campagnes, (ii) la différence entre les concentrations mesurées entre les émissaires eux-mêmes et (iii) de la différence entre les débits mesurés dans les 4 émissaires et durant les différents jours d'échantillonnage.

2.3.2. Flux massiques

Des flux annuels massiques en kg/an ont également été calculés pour les phtalates et les alkylphénols dans les émissaires de Seine Aval. Ces flux sont calculés à partir des concentrations et des débits journaliers. A la différence des flux par EH, les flux massiques permettent de quantifier l'apport de chaque polluant sans distinction de la nature des sources (domestique ou industrielle). Les flux sont calculés par la formule suivante.

$$F_m = [C_{polluant}] \times Q$$

F_m : flux en g/j
$C_{polluant}$: concentration du polluant en g/l
Q : débit journalier en l/j

Le Tableau 72 synthétise les résultats des flux massiques en phtalates et alkylphénols transitant dans les émissaires de la station d'épuration de Seine Aval.

Tableau 72 : Synthèse des flux massiques des phtalates et alkylphénols dans les principaux émissaires parisiens

En kg/j	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Min	0,54	0,16	0,13	5,10	0,37	0,07
Médiane	2,55	0,35	0,41	18,30	2,11	0,36
Moyenne	3,35	0,44	0,57	26,42	3,11	0,51
Ecart-type	2,16	0,28	0,43	22,45	2,63	0,42
CV (%)	64,4	64,5	76,0	85,0	84,6	82,8
Max	7,42	1,03	1,51	102,33	10,10	1,68

La synthèse des flux massiques en phtalates et alkylphénols souligne la forte variation des flux au sein des émissaires. En effet, le coefficient de variation oscille entre 64 % pour le DEP et le DnBP et 83 % pour le DEHP, le NP et l'OP. Le BBP est situé entre les deux groupes avec une valeur intermédiaire de 75 %. Cette variation significative observée peut être expliquée par la gestion quotidienne des masses d'eaux usées transitant dans les différents émissaires. En effet, le débit journalier n'est pas constant entre les différents jours de campagne et entre les émissaires eux-mêmes. Ainsi, des facteurs de 1,4 (CAB), 1,7 (SDA), 2,0 (SAR) et 6,4 (CAA) ont été observés entre les valeurs minimales et maximales des débits transitant dans les émissaires. Cette forte variation renforce l'idée que dans un bassin versant étendu tel que l'Ile-de-France, il est préférable de raisonner à l'échelle globale, en regroupant tous les flux entrants dans les stations d'épuration, plutôt qu'à une échelle locale, en se basant sur une seule station d'épuration.

2.4. Traitement statistique des données des émissaires

Au cours des différentes campagnes d'échantillonnage dans les émissaires parisiens, nous avons observé que deux des six jours de campagne présentaient des concentrations plus importantes que lors des quatre autres jours de prélèvement. Afin de valider notre base de données des concentrations, à la fois, des paramètres globaux et des phtalates et alkylphénols, un traitement statistique a été opéré, dans un premier temps, entre les jours 1-4-5-6 (première base de données - BD_{01}) et 2-3 (deuxième base de données – BD_{02}) et, dans un second temps, entre les quatre émissaires de Seine Aval (SAR, SDA, CAA et CAB). Le traitement statistique a été réalisé de la même

façon pour les deux approches. Ainsi, dans un premier, nous nous sommes attachés à étudier la normalité de chacune des bases de données par le test de Shapiro-Wilk. Ensuite, lorsque la population étudiée répondait à une loi normale, des calculs de variance ainsi que des comparaisons de variances ont été effectués entre les différentes populations étudiées avec pour objectif de vérifier l'homogénéité des différentes populations entre elles. Les formules utilisées pour l'ensemble des différents tests sont regroupées en Tableau 73.

Tableau 73 : Formules du traitement statistique

Calcul de d_i	$d_i = x_{n-i+1} - x_i$	x_i : concentration du polluant
Calcul de b_i	$b_i = d_i \times a_i$	a_i : coefficients du test de Shapiro-Wilk pour n valeurs
Calcul de b	$b = \sum_i b_i$	
Ecart-type de population	$s = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}$	N : nombre de données $\bar{x}$: moyenne
Calcul de W_i	$W_i = \frac{b^2}{s^2}$	
Test de normalité	$W_i > W_{0,05\%;n=N}$	Si condition vérifiée alors population normale
Variance	$V = \frac{\sum_{i=1}^{N} n_i \times x_i^2}{\sum_{i=1}^{N} n_i} - \bar{x}^2$	
Calcul de $F_{snedecor}$	$F_{snedecor} = \frac{V_{la\ plus\ haute}}{V_{la\ plus\ faible}}$	
Test d'homogénéité	$F_{snedecor} < F_{0,05\%;(nNum-nDenom)}$	n_{Num} : nombre de données au numérateur n_{Denom} : nombre de données au dénominateur Si condition vérifiée alors populations homogènes entre elles

2.4.1. Comparaison entre BD_{01} et BD_{02}

Premièrement, les tests de Shapiro-Wilk effectués montrent que les populations des concentrations en phtalates, alkylphénols et paramètres globaux sont normales. Ainsi, les comparaisons de variances pourront être appliquées à l'ensemble des composés étudiés. D'autre part, afin de prendre en compte les variations de débits ainsi que les variations sur l'azote, les comparaisons seront également effectuées sur les flux massiques et par Equivalent-Habitant (rapportés à l'azote Kjeldahl). Les résultats de cette comparaison des deux bases de données sont visibles en Tableau 74. Les résultats obtenus montrent que globalement les deux bases de données sont homogènes et que les campagnes d'échantillonnage sont représentatives l'une de l'autre. La valeur indiquée dans les cases où l'homogénéité entre les deux bases de données n'est pas vérifiée, correspond au rapport entre la valeur théorique du coefficient $F_{snedecor}$ et la valeur expérimentale de ce même rapport. Il est intéressant de noter que plus ce rapport est élevé, plus l'hétérogénéité entre les bases de données est grande. Un autre fait intéressant est l'homogénéité pour l'ammonium alors qu'elle ne l'est pas pour l'azote Kjeldahl. En complément, on observe que les DCO mesurées ne sont pas homogènes

entre les 6 jours de campagnes. Ces deux informations soulignent une différence dans la nature de la matière organique transitant dans les émissaires parisiens entre les jours 2 et 3 et le reste des autres jours de campagne. Enfin, il semble que le DEHP soit le composé dont l'hétérogénéité est la plus forte. Ceci est renforcé par le fait que c'est ce composé en particulier qui a attiré l'attention dans les analyses préliminaires de la contamination dans les émissaires parisiens.

Tableau 74 : Résultats de la comparaison statistique des 6 jours de campagnes dans les émissaires de SAV

Paramètre	Test d'homogénéité entre BD_{01} et BD_{02}	Paramètre	Test d'homogénéité entre BD_{01} et BD_{02}
[DEP]		DCO	**1,5**
[DnBP]		DBO_5	
[BBP]		MES	
[DEHP]	**2,1**	NH_4^+	
[NP]		NTK	**4,1**
[OP]		Flux DEP_m	
Flux DEP_{EH}		Flux $DnBP_m$	
Flux $DnBP_{EH}$		Flux BBP_m	
Flux BBP_{EH}	**2,1**	Flux $DEHP_m$	**2,4**
Flux $DEHP_{EH}$		Flux NP_m	
Flux NP_{EH}	**2,3**	Flux OP_m	
Flux OP_{EH}		Légende	**Homogène** / **Non Homogène**

2.4.2. Comparaison entre les quatre émissaires de Seine Aval

De la même façon que précédemment, une analyse statistique a été réalisée, avec pour objectif de comparer les niveaux de contamination entre les émissaires eux-mêmes. En effet, si la gestion des flux et des masses d'eaux usées en Ile-de-France semble globale, il serait intéressant de vérifier l'existence de disparités entre les différents sous-bassins versants que drainent ces émissaires. Les résultats de ce traitement statistique sont répertoriés dans le Tableau 75. Contrairement à ce a pu être indiqué précédemment, les résultats obtenus lors de la comparaison entre les émissaires parisiens indiquent une disparité entre les émissaires. Globalement, les tests de comparaison des variances entre les émissaires pour les paramètres globaux indiquent que la nature de la matière organique est similaire d'un émissaire à l'autre. En effet, si pour quelques paramètres comme la DCO et l'ammonium, des tests d'homogénéité n'ont pu être validés, les rapports entre les valeurs théoriques et expérimentales sont tous inférieurs à 1,3, ce qui tend à montrer que la différence entre les émissaires testés n'est pas si importante. Etant donné l'incertitude entourant la nature des eaux usées transitant dans un réseau d'assainissement, nous pouvons conclure que la matière organique transitant dans les émissaires parisiens est similaire, et ce quel que soit l'émissaire considéré. En revanche, les tests d'homogénéité effectués sur les phtalates et les alkylphénols mettent en évidence des différences selon les émissaires étudiés. Si les niveaux de concentrations au sein des émissaires semblent équivalents entre les émissaires, exception faite pour CAA et CAB, dès que l'on considère les flux, soit par EH, soit massiques, de fortes disparités apparaissent. Ce résultat est d'autant plus surprenant que CAA et CAB ont pour origine commune le déversoir de Clichy. Les deux émissaires devraient en toute logique être similaires. Cependant, c'est pour ces deux émissaires que les tests d'homogénéité sont les plus différents, exception faite des paramètres globaux. Aucune explication n'a pu être apportée pour expliquer ces disparités entre ces deux émissaires, si ce n'est l'apport de sources ponctuelles extérieures présentes dans leurs sous-bassins versants drainés depuis Clichy. En revanche, certaines similitudes ont été observées entre plusieurs émissaires. Ainsi, SAR et CAB ainsi que SDA et CAA montrent plusieurs similitudes, aussi bien au niveau des paramètres globaux que pour les phtalates et les alkylphénols (concentrations et flux). Ces observations sont renforcées par la

proximité géographique de ces émissaires entre eux. Ceci permet d'émettre l'hypothèse que leurs sous-bassins versants drainés sont relativement identiques.

Tableau 75 : Résultats de la comparaison des 4 émissaires de SAV

Test d'homogénéité entre SAR et SDA			
[DEP]		DCO	
[DnBP]	1,3	DBO_5	
[BBP]	1,9	MES	
[DEHP]		NH_4^+	1,4
[NP]		NTK	
[OP]		Flux DEP_m	6,4
Flux DEP_{EH}		Flux $DnBP_m$	
Flux $DnBP_{EH}$	1,1	Flux BBP_m	
Flux BBP_{EH}		Flux $DEHP_m$	11,9
Flux $DEHP_{EH}$		Flux NP_m	1,7
Flux NP_{EH}		Flux OP_m	5,6
Flux OP_{EH}			

Test d'homogénéité entre SAR et CAA			
[DEP]		DCO	
[DnBP]		DBO_5	
[BBP]	1,8	MES	
[DEHP]		NH_4^+	
[NP]		NTK	
[OP]		Flux DEP_m	1,7
Flux DEP_{EH}		Flux $DnBP_m$	
Flux $DnBP_{EH}$		Flux BBP_m	1,7
Flux BBP_{EH}		Flux $DEHP_m$	1,1
Flux $DEHP_{EH}$	1,1	Flux NP_m	
Flux NP_{EH}		Flux OP_m	1,4
Flux OP_{EH}			

Test d'homogénéité entre SAR et CAB			
[DEP]		DCO	
[DnBP]		DBO_5	
[BBP]		MES	
[DEHP]		NH_4^+	1,1
[NP]		NTK	
[OP]		Flux DEP_m	1,8
Flux DEP_{EH}		Flux $DnBP_m$	
Flux $DnBP_{EH}$		Flux BBP_m	
Flux BBP_{EH}		Flux $DEHP_m$	
Flux $DEHP_{EH}$		Flux NP_m	
Flux NP_{EH}		Flux OP_m	
Flux OP_{EH}			

Test d'homogénéité entre SDA et CAA			
[DEP]		DCO	1,2
[DnBP]		DBO_5	
[BBP]		MES	
[DEHP]		NH_4^+	
[NP]		NTK	
[OP]		Flux DEP_m	
Flux DEP_{EH}		Flux $DnBP_m$	
Flux $DnBP_{EH}$		Flux BBP_m	6,4
Flux BBP_{EH}		Flux $DEHP_m$	2,6
Flux $DEHP_{EH}$		Flux NP_m	
Flux NP_{EH}		Flux OP_m	
Flux OP_{EH}			

Test d'homogénéité entre SDA et CAB			
[DEP]		DCO	1,3
[DnBP]	3,6	DBO_5	
[BBP]	1,9	MES	
[DEHP]		NH_4^+	
[NP]		NTK	
[OP]		Flux DEP_m	
Flux DEP_{EH}		Flux $DnBP_m$	1,4
Flux $DnBP_{EH}$	4,5	Flux BBP_m	1,5
Flux BBP_{EH}	1,3	Flux $DEHP_m$	25,6
Flux $DEHP_{EH}$	1,0	Flux NP_m	4,2
Flux NP_{EH}		Flux OP_m	12,3
Flux OP_{EH}			

Test d'homogénéité entre CAA et CAB			
[DEP]		DCO	
[DnBP]	2,5	DBO_5	
[BBP]	1,8	MES	
[DEHP]	1,5	NH_4^+	
[NP]		NTK	
[OP]		Flux DEP_m	
Flux DEP_{EH}		Flux $DnBP_m$	
Flux $DnBP_{EH}$	1,9	Flux BBP_m	1,0
Flux BBP_{EH}	1,2	Flux $DEHP_m$	2,3
Flux $DEHP_{EH}$	1,5	Flux NP_m	2,4
Flux NP_{EH}		Flux OP_m	3,1
Flux OP_{EH}		Légende	Homogène / Non homogène

3. Station d'épuration de Seine Centre

3.1. Pollutogramme des eaux brutes

Un pollutogramme retraçant l'évolution des concentrations et des débits dans les eaux brutes de Seine Centre sur une période de 24 heures a été effectué. L'analyse des débits horaires lors de notre étude montre une stabilité du débit traité, aux alentours de 10 000 m^3/h (Figure 31).

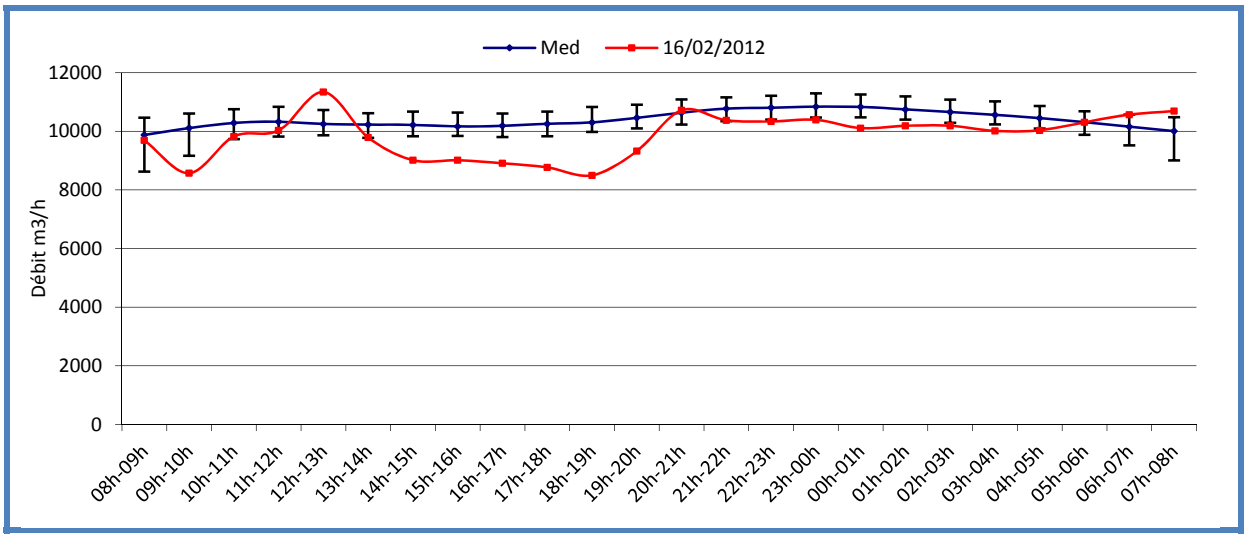


Figure 31 : Débits horaires en entrée de Seine-Centre

Des variations sont néanmoins visibles au cours de la journée avec un pic à 12h00 (11 338 m^3/h), suivie par une diminution jusqu'à 18h00 (8 496 m^3/h) et une stagnation du débit, autour de 10 300 m^3/h, de 20h00 à 08h00 le lendemain matin. Ces variations sont expliquées par les variations des rythmes liées aux activités humaines. L'analyse des chroniques 2011 des débits horaires de SEC (SIAAP) montre un profil plus marqué lors de notre campagne. D'autre part, les incertitudes entourant chaque tranche horaire souligne la constance des débits entrant sur SEC et la faible variation du débit entrant au cours de la journée.

3.1.1. Paramètres globaux

Le pollutogramme effectué montre une distinction entre l'augmentation de la pollution azotée et les MES (Figure 32). En effet, au cours de la journée, les MES augmentent entre 09h00 et 12h00, diminuent jusqu'à 15h00 pour se stabiliser par la suite jusqu'à 23h00. Une autre tendance est observée pour l'azote avec une augmentation de la pollution azotée de 09h00 à 16h00, avant une diminution jusqu'à 19h00 et un nouveau palier entre 20h00 et 04h00 le lendemain matin. Il est important de noter que ces pics sont liés aux cycles des activités humaines. L'analyse de plusieurs pollutogrammes effectués par le SIAAP sur le site de SEC montre des profils identiques pour l'azote (NTK et NH_4^+) et les MES. Cette similitude souligne la représentativité de notre pollutogramme.

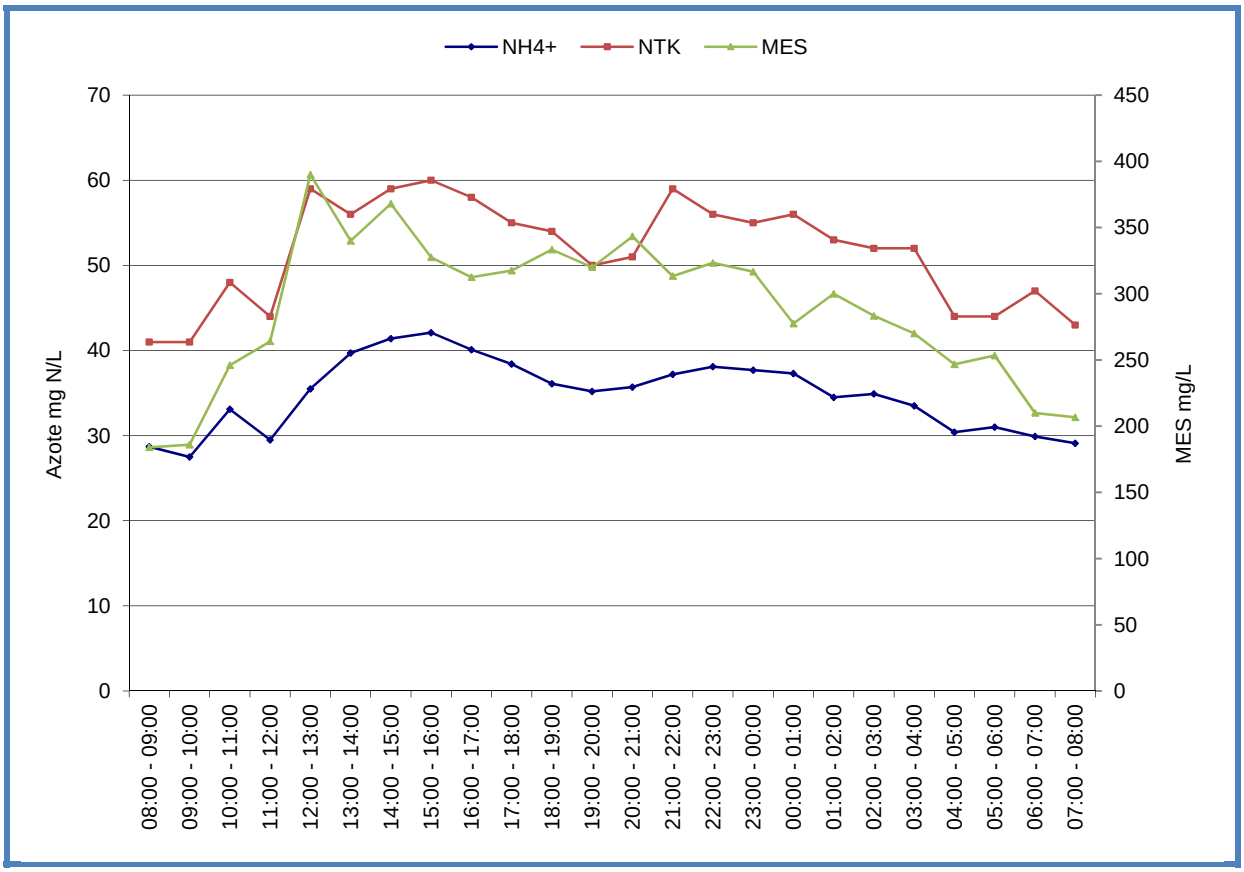


Figure 32 : Pollutogrammes de l'azote et des MES dans les eaux brutes de Seine-Centre

3.1.2. Phtalates et alkylphénols

Sur le pollutogramme disponible (Figure 33), on observe que trois composés (DEP, BBP et DEHP) sur les six analysés ont une variation significative au cours de la journée, avec des pics d'activités décalés au cours du temps. Le DEP atteint son maximum d'activité entre 15h00 et 16h00 alors que le pic d'activité du DEHP est atteint entre 19h00 et 20h00. Celui du BBP est atteint au même moment que celui du DEHP. D'autre part, le DEHP est le composé majoritaire quelle que soit la tranche horaire avec un niveau de concentration minimum de 20,00 $\mu g.l^{-1}$, atteint entre 11h00 et midi. Il est intéressant de noter que le NP ne varie pas de façon significative (entre 2,92 et 5,98 $\mu g.l^{-1}$) au cours de la journée. La même tendance a été observée pour le DnBP (2 pics à 09h00 et 12h00, suivis par une stagnation de 13h00 à 07h00 le lendemain matin) et l'OP (pas systématiquement quantifié). On peut donc supposer que ces composés ne sont pas liés aux activités humaines mais sont représentatifs d'un bruit de fond arrivant continuellement dans les stations d'épurations. Cependant, étant donné qu'un seul pollutogramme n'est disponible, aucune conclusion définitive ne peut être dégagée de ces premières observations.

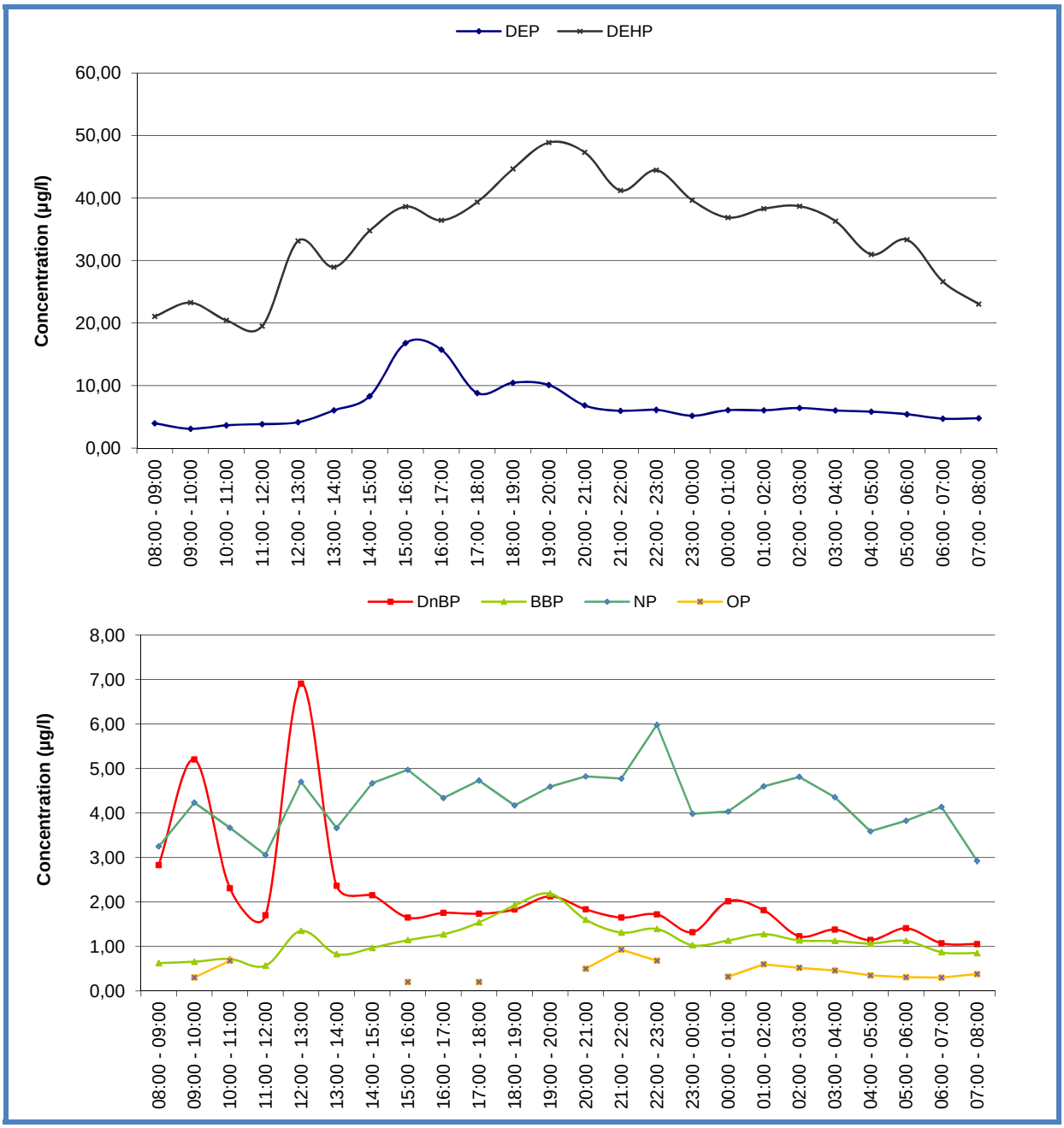


Figure 33 : Pollutogrammes des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine-Centre

L'étude séparée des phases dissoutes et particulaires souligne la stabilité de la répartition des composés, exceptions faites pour le DEP et le DnBP. En effet, le DEP n'a été quantifié dans la phase particulaire que pendant la période 10h00-20h00 et n'a plus été quantifié dans les autres tranches horaires. D'autre part, le DnBP a vu sa répartition varier entre phase dissoute et phase particulaire avec une présence en phase dissoute oscillant entre 31,7 et 77,9 % (entre 22,1 et 68,3 % pour la phase particulaire). Cependant, en prenant en compte la totalité de la journée, et en se basant sur la répartition moyenne, ce composé se répartit équitablement entre les deux phases (49,8 % sur la phase dissoute et 50,2 % sur la phase particulaire). Le DEHP est majoritairement présent dans la phase particulaire (94,8 %). Quant au NP, il sera légèrement plus présent sur la phase particulaire (55,2 %) que sur la phase dissoute (44,8 %). Il est intéressant de noter que l'OP n'a été quantifié qu'à une seule reprise sur les deux phases avec une préférence pour la phase dissoute (66,1 %).

L'étude de la variation journalière des teneurs des composés a été étudiée. Il en ressort des profils différents pour tous les composés. En effet, le DEHP et le BBP présentent des profils avec des pics obtenus au maximum d'activité de la journée. Le NP présente un profil plus haché avec des oscillations tout au long de la journée. Quant au DnBP, son profil est représentatif d'une courbe asymptotique, c'est-à-dire, en partant d'un maximum en début de journée (08h00-09h00) pour finir sur un plateau entre 02h00 et 08h00 (Annexe 4). Ces variations des teneurs peuvent être expliquées par une nature différente des particules au cours de la journée, avec des particules plus ou moins chargées suivant la nature des eaux brutes arrivant en entrée de STEP.

Une légère corrélation (R^2 de 0,43 et 0,40) a été observée entre les phases dissoutes du DEP et du DEHP et la concentration en ammonium (représentatif de la pollution dissoute), confirmant la possible relation entre ces composés et les activités humaines. Cette corrélation n'est pas visible pour les autres composés (R^2 variant entre 0,01 et 0,13).

3.1.3. Flux entrants

De la même façon que pour les émissaires, deux types de flux seront calculés pour chaque série de campagnes : des flux horaires (en kg/h) et des flux par équivalent-habitant (en g/j/EH).

3.1.3.1. Flux par équivalent-habitants

Les flux par équivalent-habitant dans les eaux usées de Seine Centre seront calculés à partir des concentrations en NTK mesurées durant nos campagnes d'échantillonnage.

Tableau 76 : Synthèse des flux (par EH d'azote Kjeldahl) des phtalates et des alkylphénols dans le pollutogramme des eaux brutes de Seine-Centre

En mg/j/EH	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Min	0,84	0,27	0,16	5,11	0,79	0,04
Médiane	1,35	0,40	0,26	8,14	0,98	0,11
Moyenne	1,57	0,49	0,27	7,97	0,99	0,11
Ecart-type	0,66	0,32	0,08	1,66	0,12	0,04
CV (%)	42,4	65,1	31,7	20,9	12,6	40,1
Max	3,36	1,52	0,53	11,73	1,28	0,19

Le Tableau 76 synthétise la variation intra-journalière des phtalates et des alkylphénols. En termes de flux, le DEHP présente les valeurs les plus élevées avec une valeur médiane de 10,18 mg/j/EH, suivi par le DEP (1,69 mg/j/EH) et le NP (1,22 mg/j/EH). La variation des flux au cours de la journée est importante pour tous les composés (rapport max/min > 4) à l'exception du DEHP (2,3) et du NP (1,6). Ce résultat est surprenant si on considère la variabilité significative des concentrations en DEHP et en NTK au cours de la journée.

3.1.3.2. Flux massiques

Le Tableau 77 synthétise les résultats des flux horaires massiques en phtalates et alkylphénols transitant dans la station d'épuration de Seine Centre au cours de la journée. La dispersion des flux massiques horaires (rapport max/min > 3) est significative pour le DEP, le DnBP, le BBP et l'OP. En revanche la dispersion n'est pas importante pour le DEHP et le NP. La somme des flux massiques sur les 24 heures du pollutogramme coïncide avec les valeurs obtenues lors de nos 9 campagnes de prélèvement (cf 3.2.3.2.). Néanmoins, les valeurs obtenues pendant ce pollutogramme sont toutes situées dans la fourchette basse des valeurs obtenues précédemment, mais sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de la dernière campagne de prélèvement (novembre 2011). Ceci

pourrait expliquer une tendance à la baisse de ces composés en entrée de la station d'épuration SEC par rapport aux premières campagnes.

Tableau 77 : Synthèse des flux massiques des phtalates et des alkylphénols dans le pollutogramme des eaux brutes de Seine-Centre

En g/h	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Min	26,55	11,26	5,64	195,83	30,66	1,75
Médiane	60,89	17,09	11,30	346,63	41,43	4,06
Moyenne	66,21	20,66	11,35	338,95	41,84	4,54
Ecart-type	29,24	14,10	3,72	86,99	7,57	2,18
CV (%)	44,2	68,2	32,8	25,7	18,1	48,0
Max	151,39	78,36	20,40	507,19	61,85	9,65
∑ 24 heures (en g/j)	1 589	496	272	8 135	1 004	68

3.2. Qualité des eaux brutes

3.2.1. Paramètres globaux

De la même façon que pour les émissaires de Seine Aval, les paramètres globaux permettant de représenter la qualité des eaux, ont systématiquement été analysés. D'autre part, afin de suivre l'efficacité des différentes filières de traitement (décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration), des préleveurs automatiques ont été installés en amont et en aval de ces deux unités de traitement, permettant l'échantillonnage des eaux brutes prétraitées (EB), des eaux décantées (ED) et des eaux traitées avant rejet (ER). La synthèse des concentrations des paramètres globaux des eaux brutes de Seine Centre a été regroupée dans le Tableau 78.

Tableau 78 : Concentrations des paramètres globaux dans les eaux brutes de Seine Centre

Date	DCO (mg $O_2.l^{-1}$)	DBO_5 (mg $O_2.l^{-1}$)	Rapport DCO/DBO_5	MES (mg.l^{-1})	NH_4^+ (mg N.l^{-1})	NTK (mg N.l^{-1})
C_1J_1	426	190	2,2	214	34,7	53
C_1J_2	546	200	2,7	278	36,2	55
C_1J_3	534	220	2,4	327	35,1	51
C_2J_1	279	273	1,0	326	36,8	54
C_2J_2	491	200	2,5	290	39,3	59
C_2J_3	554	280	2,0	424	39,0	57
C_3J_1	508	260	2,0	288	35,7	52
C_3J_2	524	260	2,0	315	36,9	50
C_3J_3	594	220	2,7	398	36,7	50
Min	279	190	1,0	214	34,7	50
Médiane	524	220	2,2	288	36,7	53
Moyenne	495	234	2,2	318	36,7	53
Ecart-type	93	35	0,5	63	1,6	3
CV (%)	18,9	14,8	24,0	19,9	4,3	5,9
Max	594	280	2,7	424	39,3	59

Les concentrations en pollution carbonée sont plus importantes dans les effluents entrants de Seine Centre que dans les émissaires de Seine Aval, avec des valeurs moyennes en DCO et DBO_5 de 495 et 234 mg $O_2.l^{-1}$ contre 439 et 193 mg $O_2.l^{-1}$. D'autre part, la concentration en MES est également plus importante sur Seine Centre que pour Seine Aval (318 contre 240 mg.l^{-1}). En revanche, la pollution azotée, représentée par l'azote ammoniacal et l'azote Kjeldahl, est légèrement plus élevée dans les émissaires que dans SEC. Cette différence peut être due à une part plus importante de la pollution domestique sur SAV qu'à SEC. Cette différence peut également être due au passage des eaux usées collectées à SEC par le déversoir de Clichy. Les rapports DCO/DBO_5 moyens sont du même ordre de

grandeur entre les deux sites, avec une variation plus faible sur SEC. Cette faible variation traduit une meilleure biodégradabilité des effluents entrants dans SEC. De plus, les résultats des paramètres globaux concernant nos campagnes de prélèvements ont été comparées aux chroniques du SIAAP pour l'année 2011 (Tableau 79).

Tableau 79 : Concentrations des paramètres globaux dans Seine Centre (SIAAP / ce travail [AB]) au cours de l'année 2011

	DCO ($mg\ O_2.l^{-1}$)		DBO_5 ($mg\ O_2.l^{-1}$)		MES ($mg.l^{-1}$)		NH_4^+ ($mg\ N.l^{-1}$)		NTK ($mg\ N.l^{-1}$)	
	AB	SIAAP	AB	SIAAP	AB	SIAAP	AB	SIAAP	AB	SIAAP
Min	279	190	190	78	214	95	34,7	9,5	50	19
Q_1	491	395	200	170	288	228	35,7	25,8	51	39
Médiane	524	446	220	180	288	257	36,7	30,5	53	44
Moyenne	495	442	234	187	318	260	36,7	29,4	53	43
Ecart-type	93	79	35	38	63	49	1,6	5,8	3	8
CV (%)	18,9	17,9	14,8	20,6	19,9	18,8	4,3	19,9	5,9	18,0
Q_3	546	485	274	210	403	286	36,9	33,5	55	48
Max	594	737	280	310	424	448	39,3	43,0	59	71

Globalement, les concentrations mesurées pour les paramètres globaux se situent dans la fourchette haute de ces chroniques. Enfin, les travaux de thèse effectués par Solène Gilbert entre 2008 et 2011 rapportent des concentrations légèrement plus faibles que lors de nos campagnes pour la DCO (422 $mg\ O_2.l^{-1}$) et la DBO_5 (174 $mg\ O_2.l^{-1}$) mais du même ordre de grandeur pour l'azote ammoniacal (33,3 $mg\ N.l^{-1}$).

3.2.2. Phtalates et alkylphénols

L'étude du comportement des phtalates et des alkylphénols au sein de Seine Centre (Tableau 80) montre que pour les eaux brutes prétraitées (EB), le DEHP présente la concentration médiane la plus forte avec 42,95 $\mu g.l^{-1}$, devant le DEP (21,00 $\mu g.l^{-1}$), le NP (5,95 $\mu g.l^{-1}$), le DnBP (3,81 $\mu g.l^{-1}$), le BBP (1,57 $\mu g.l^{-1}$) et l'OP (1,08 $\mu g.l^{-1}$).

Tableau 80 : Concentrations des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre (en $\mu g.l^{-1}$)

Date	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
C_1J_1	35,61	4,21	1,57	32,91	5,78	-
C_1J_2	36,03	5,11	1,70	32,42	5,80	-
C_1J_3	21,00	1,86	2,08	44,53	6,30	-
C_2J_1	25,58	2,29	1,66	48,60	10,63	1,88
C_2J_2	15,90	1,97	1,29	50,73	6,78	1,37
C_2J_3	25,13	6,01	2,29	71,88	10,32	1,87
C_3J_1	9,68	3,81	0,97	39,16	4,08	0,17
C_3J_2	10,16	2,74	1,09	36,48	5,63	0,35
C_3J_3	7,00	4,21	1,22	42,95	5,95	0,80
Min	7,00	1,86	0,97	32,42	4,08	0,17
Médiane	21,00	3,81	1,57	42,95	5,95	1,08
Moyenne	20,68	3,58	1,54	44,41	6,81	1,07
Ecart-type	10,86	1,46	0,44	12,15	2,20	0,75
CV (%)	52,6	40,7	28,9	27,4	32,4	69,6
Max	36,03	6,01	2,29	71,88	10,63	1,88

La Figure 34 synthétise la répartition des composés par famille dans les eaux brutes prétraitées de SEC. Le DEHP représente 68 % du total des phtalates, suivi par le DEP (24 %). La somme DnBP + BBP ne représente que 8 % tu total des phtalates des EB. Cette répartition est cohérente avec les productions de ces composés à l'échelle européenne où le DEHP est le composé majoritaire et la

somme DnBP + BBP représente 10 % de la production totale européenne. Concernant les alkylphénols, le NP représente 87 % de la somme totale. Cette distribution est également cohérente avec la littérature où les nonylphénols représentent 80 % de la production totale des alkylphénols. Les 20 % restant correspondant à la production des octylphénols.

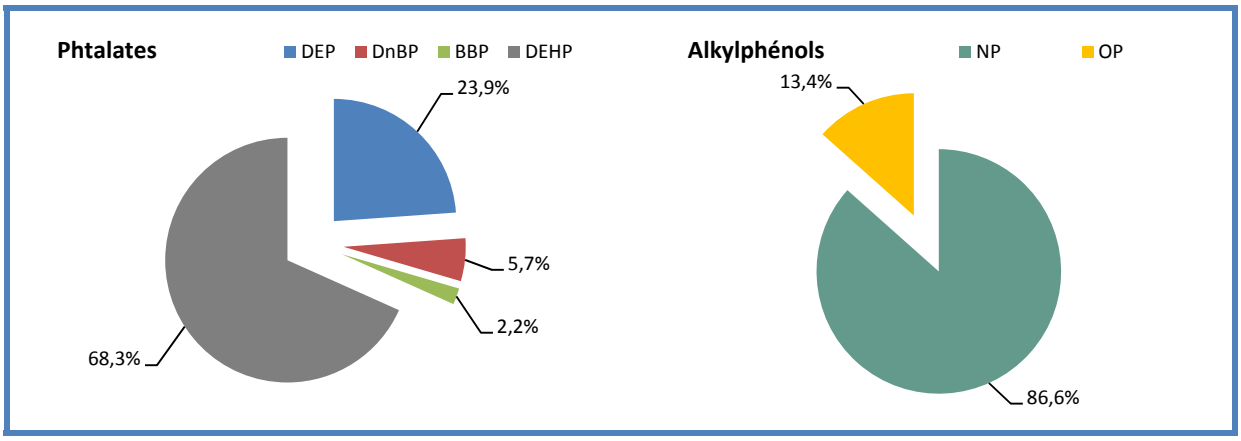


Figure 34 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre

Par comparaison avec les niveaux observés dans les émissaires de Seine Aval, on constate que les niveaux pour EB sont significativement plus faibles pour le DEHP (66,05 µg.l^{-1} en médiane), alors que pour le DEP (9,48 µg.l^{-1}) et le DnBP (1,31 µg.l^{-1}), au contraire, ils sont significativement plus forts d'un facteur 2 et 3, respectivement, et , enfin, identiques pour le NP (6,67 µg.l^{-1}) le BBP (1,62 µg.l^{-1}) et l'OP (1,47 µg.l^{-1}). Ces différences pourraient s'expliquer par le maillage du réseau parisien, et la gestion dynamique des flux, qui rendent difficile toute interprétation sur la provenance des eaux usées en entrée de station d'épuration. Cela pourrait aussi être une conséquence du prétraitement que subissent les eaux brutes résiduaires provenant des émissaires puisque l'échantillonnage d'EB a été réalisé en aval du prétraitement.

A l'échelle nationale, les concentrations en phtalates relevées pour EB sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans 21 stations d'épurations par Choubert et al. (2011) dans le projet ANR Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (AMPERES) : DEHP : 52,8 ± 54,9 µg.l^{-1}. Cependant, les valeurs obtenues durant nos campagnes sont supérieures à celle obtenues par Dargnat (2008) sur la station d'épuration de Marne Aval (SIAAP, MAV) durant ses travaux de thèse (22,46 ± 13,22 µg.l^{-1} de DEHP, 7,71 ± 5,21 µg.l^{-1} de DEP et 1,12 ± 0,54 µg.l^{-1} de BBP) et par Gasperi et al. (2008) sur le même site de SEC : DEHP : de 10 à 25 µg.l^{-1}. Cette différence entre les deux stations peut provenir de la nature différente des bassins versants des deux stations et donc avoir une incidence sur les niveaux de concentration des composés dans les eaux brutes arrivant dans chacune des deux stations. Concernant les différences observées sur le même site, celles-ci proviennent de la variabilité des eaux usées. Les concentrations en alkylphénols relevées durant nos campagnes sont supérieures à celle obtenues par Solène Gilbert dans ses travaux de thèse (0,81 µg.l^{-1} pour le NP et 0,25 µg.l^{-1} pour l'OP) sur le même site de SEC. D'autre part, les concentrations mesurées durant nos campagnes sont inférieures à celle rapportées par Martin-Ruel et al. (2010) (15,70 µg.l^{-1} de NP et 5,60 µg.l^{-1} d'OP) dans le cadre du projet AMPERES.

A l'échelle internationale, les concentrations mesurées dans EB sont du même ordre de grandeur que celle relevées par Barnabé et al. (2008) au Canada (de 41,00 à 70,00 µg.l^{-1} de DEHP) et par Sanchez-Avila et al. (2009) dans des effluents espagnols (50,70 ± 19,00 µg.l^{-1} de DEP et 47,90 ± 25,00 µg.l^{-1} de DEHP). En revanche les niveaux mesurés durant nos campagnes sont légèrement supérieurs à ceux rapportés par Clara et al. (2010) dans des effluents autrichiens (de 1,20 à 2,70 µg.l^{-1} de DEP, de 0,15 à 0,47 µg.l^{-1} de DnBP et de 4,10 à 13,00 µg.l^{-1} de DEHP) ainsi que par Jackson and Sutton (2008) aux

Etats-Unis (de 9,20 à 33,00 µg.l^{-1} de DEHP et jusqu'à 10,00 µg.l^{-1} de DEP). Concernant les alkylphénols, les concentrations mesurées dans EB sont du même ordre de grandeur que celles relevées par Isobe and Takada (2004) dans des effluents japonais (1,00 µg.l^{-1} de NP), par Jackson and Sutton (2008) aux Etats-Unis (jusqu'à 5,00 µg.l^{-1} de NP) mais sont inférieures à celles rapportées par Céspedes et al. (2008)c (de 5,59 à 17,50 µg.l^{-1} de NP et de 1,26 à 3,98 µg.l^{-1} d'OP) ainsi que par Vega-Morales et al. (2010) (9,70 µg.l^{-1} de NP et 6,10 µg.l^{-1} d'OP) dans des eaux usées espagnoles.

Contrairement aux émissaires parisiens où la variabilité dans les eaux usées était faible, il existe une variabilité saisonnière plus importante sur Seine Centre, essentiellement pour le DEP. En effet, un facteur quatre a été observé pour le DEP dans EB entre la première (janvier/février) et la troisième campagne d'échantillonnage. Toutefois, quelle que soit la période d'échantillonnage, le DEHP (68,3 %) et le DEP (23,9 %) restent les phtalates majoritaires ; le DnBP et le BBP représentent 5,7 et 2,2 %, respectivement, du total des phtalates. Cette tendance est cohérente avec l'utilisation importante du DEHP dans les applications domestiques et industrielles. De plus, les restrictions d'usage des autres composés, qui ne concerne pas le DEP, participent à la forte imprégnation du DEP et du DEHP dans les eaux usées. D'autre part, les quelques données disponibles sur les productions et consommations de ces composés à l'échelle mondiale confirment également la tendance observée dans les effluents de Seine Centre. Contrairement aux phtalates, les niveaux de concentrations des alkylphénols dans les grands émissaires parisiens et les eaux usées de Seine Centre sont similaires. Enfin le NP représente 86,6 % du total des alkylphénols.

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, trois profils s'opposent dans la répartition entre phase dissoute et phase particulaire au sein des phtalates et des alkylphénols. En effet, les composés les plus légers, tel que le DEP (log K_{ow} de 2,4) sont majoritairement présents dans la fraction dissoute (90,3 %). Le DnBP, le NP et l'OP (log K_{ow} égaux à 4,6, 4,5 et 4,1, respectivement) sont également répartis entre les phases dissoute et particulaire (47,2 et 52,8 % pour le DnBP, 46,5 et 53,5 % pour le NP et 49,7 et 50,3 % pour l'OP, respectivement). Enfin, les composés plus lourds comme le BBP et le DEHP (log K_{ow} de 4,8 et 7,5, respectivement) sont préférentiellement associés à la phase particulaire (à hauteur de 70,0 % pour le BBP et 93,0 % pour le DEHP), comme la grande majorité des polluants hydrophobes. La Figure 35 synthétise la répartition, entre les phases dissoute et particulaire, de tous les composés au cours des neuf jours de prélèvement. Globalement cette répartition est stable pour tous les composés exception faite du DnBP. En effet, ce composé est passé de majoritairement dissous (81 %) lors du premier jour à majoritairement particulaire (83 %) lors du dernier jour de prélèvement. Pour l'OP, seulement 4 répartitions sont disponibles car il n'a pas été quantifié systématiquement sur les deux phases ni lors de la première campagne.

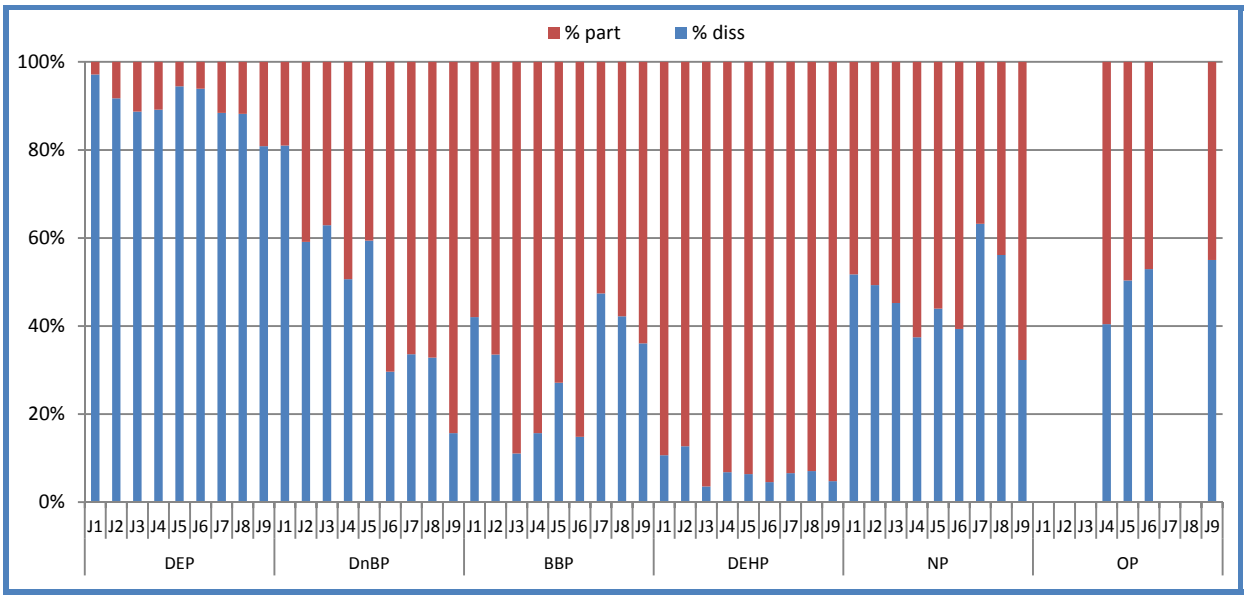


Figure 35 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre

L'étude spécifique des teneurs en phtalates et alkylphénols met en évidence la variabilité inter-journalière observée précédemment dans les eaux brutes de SEC, à l'exception du DEHP. En effet, contrairement aux autres composés, les teneurs du DEHP sur les particules restent relativement stables au cours du temps, avec un coefficient de variation inférieur à 20 % (18,8 %) tandis que pour tous les autres composés, ce dernier est supérieur à 40 % (DEP : 51,2 % ; DnBP : 48,8 % et OP : 48,6 %). L'étude des teneurs du DnBP souligne l'augmentation de cette dernière au cours des différentes campagnes. Cette augmentation est en adéquation avec l'augmentation de la proportion de ce composé sur la phase particulaire au cours de ces mêmes campagnes. De même, NP montre des teneurs plus importantes lors de la deuxième campagne. Cette observation est également corrélée à l'augmentation des concentrations ainsi qu'à l'augmentation de la proportion particulaire de ce composé lors de cette campagne (du 09 au 12 mai 2011).

3.2.3. Flux entrants des phtalates et des alkylphénols

De la même façon que pour les émissaires, deux types de flux seront calculés pour chaque série de campagnes : des flux quotidiens (en kg/j) et des flux par équivalent-habitant (en g/j/EH).

3.2.3.1. Flux par équivalent-habitant

Les flux par équivalent-habitant dans les eaux usées de Seine Centre sont calculés à partir des concentrations en NTK mesurées durant nos campagnes d'échantillonnage.

Tableau 81 : Synthèse des flux (par EH d'azote Kjeldahl) des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre

En mg/j/EH	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Min	1,68	0,40	0,22	7,07	0,94	0,04
Médiane	4,94	0,88	0,36	10,31	1,38	0,24
Moyenne	4,60	0,80	0,35	9,93	1,52	0,23
Ecart-type	2,37	0,31	0,09	2,37	0,45	0,16
CV (%)	51,6	39,0	27,5	23,9	29,8	67,1
Max	8,06	1,27	0,49	15,13	2,36	0,42

Le Tableau 81 synthétise les résultats des flux par EH en mg/j/EH des phtalates et des alkylphénols dans les effluents entrants de la station d'épuration de Seine Centre. A l'échelle nationale, les flux calculés durant nos campagnes sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés par Coquery et al. (2011) dans des stations d'épurations rurales (15,81 ± 15,17 mg/j/EH de DEHP, 1,05 ± 0,40 mg/j/EH de NP et 0,22 ± 0,15 mg/j/EH d'OP) ainsi que dans des stations d'épuration urbaines (8,78 ± 4,21 mg/j/EH de DEHP, 2,11 ± 1,92 mg/j/EH de NP et 1,03 ± 1,22 mg/j/EH d'OP). A l'échelle internationale, Marttinen et al. (2003) rapporte un flux de DEHP variant de 9,00 à 31,00 mg/j/EH dans des stations d'épuration finlandaises.

3.2.3.2. Flux massiques

Le Tableau 82 synthétise les résultats des flux massiques en phtalates et alkylphénols transitant dans les émissaires de la station d'épuration de Seine Aval. Contrairement aux grands émissaires parisiens, le flux massique du DEHP est relativement constant (24 % de coefficient de variation). Le DEP quant à lui reste un composé très variable avec un coefficient de variation de l'ordre de 54 %. Cette forte variabilité est due à la fluctuation importante des concentrations en DEP dans les eaux brutes de SEC. Un facteur 7 a été mesuré entre les concentrations de la première et de la troisième campagne tandis que le débit entrant est resté identique durant ces mêmes périodes d'échantillonnage.

Tableau 82 : Synthèse des flux massiques des phtalates et des alkylphénols dans les eaux brutes de Seine Centre

En kg/j	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Min	1,55	0,44	0,24	7,92	1,00	0,04
Médiane	5,00	0,93	0,39	9,65	1,42	0,25
Moyenne	4,95	0,85	0,37	10,49	1,61	0,25
Ecart-type	2,68	0,34	0,10	2,57	0,50	0,17
CV (%)	54,1	39,7	28,0	24,5	31,2	69,7
Max	8,80	1,36	0,52	16,25	2,57	0,45

3.3. Efficacité de la décantation physico-chimique lamellaire

3.3.1. Paramètres globaux

Les abattements ont été calculés, pour chaque ouvrage en rapportant la différence entre les concentrations amont et aval de l'ouvrage à la concentration amont. Ainsi, pour la décantation physico-chimique lamellaire, l'abattement est calculé somme suit :

$$Abattement_{polluant} = 100 \times \frac{[EB] - [ED]}{[EB]}$$

[EB] : concentration totale dans l'eau brute
[ED] : concentration totale dans l'eau décantée

Pour mieux appréhender les résultats de nos campagnes, les abattements relatifs à nos différents jours de prélèvement ont été comparés aux chroniques du SIAAP pour l'année 2011.

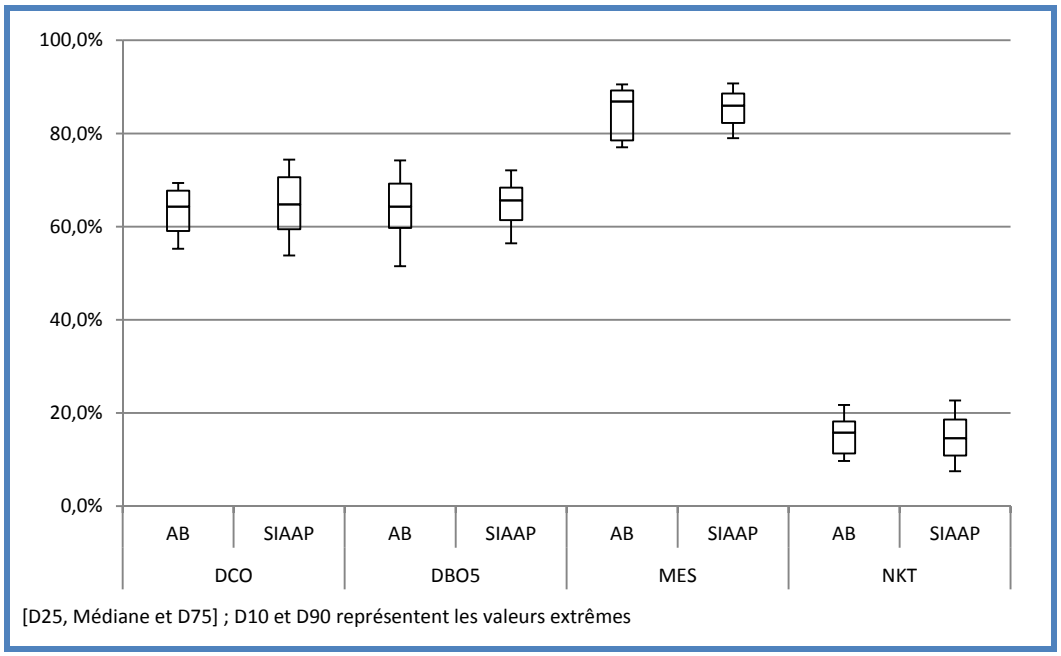


Figure 36 : Abattements des paramètres globaux en décantation physico-chimique lamellaire sur Seine Centre (AB : cette étude ; SIAAP : chronique 2011 du SIAAP)

La Figure 36 synthétise les résultats des abattements de la DCO, de la DBO_5, des MES et du NTK lors de la décantation physico-chimique lamellaire. Il est intéressant de noter que l'abattement de la pollution azotée sous forme ammoniacale n'a pas été calculé pour cet ouvrage car l'ammonium est un polluant dissous qui ne sera pas éliminé, ou alors très faiblement, lors de la décantation. Les données du SIAAP représentent les premiers et neuvièmes déciles ainsi que la valeur médiane pour chaque paramètre. Globalement, les abattements calculés pour nos campagnes de prélèvements sont en adéquation avec les chroniques du SIAAP pour l'année 2011. L'élimination de la DCO et de la DBO_5 sont élevés, avec des taux d'abattements compris entre 54,0 et 70,8 % pour la DCO et 49,5 et 76,5 % pour la DBO_5. L'élimination des MES est le paramètre qui possède le taux d'abattement le plus élevé avec un abattement compris entre 74,8 et 90,7 %. L'abattement de l'azote sous forme NTK (de 9,3 à 24,0 %) correspond à l'élimination de l'azote organique particulaire.

3.3.2. Phtalates et alkylphénols

La Figure 37 synthétise la répartition des composés par famille dans les eaux décantées de SEC. Le DEHP n'est plus le composé majoritaire et ne représente plus que 46 % du total des phtalates, à égalité avec le DEP (46 %). La somme DnBP + BBP reste à 8 % du total des phtalates des ED. Concernant les alkylphénols, aucun changement dans la distribution n'est visible après la décantation physico-chimique lamellaire. En effet, le NP représente 89 % de la somme totale.

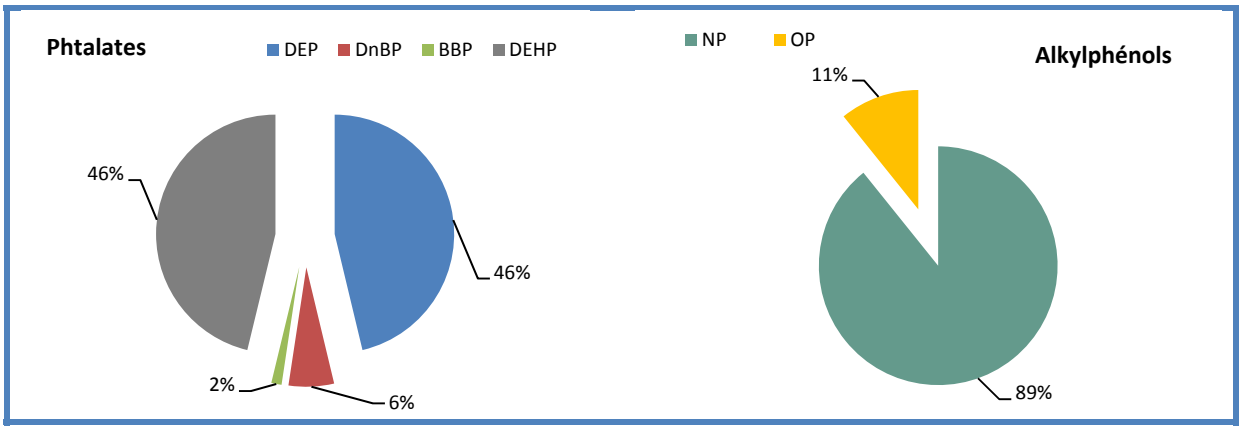


Figure 37 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les eaux décantées de Seine Centre

La Figure 38 synthétise les abattements journaliers, basés sur les concentrations totales (D + P), pour les phtalates et les alkylphénols pour les neufs jours de campagnes. Globalement, la variation des abattements est peu significative pour le DEHP, le NP et le DEP. Concernant le BBP et l'OP les variations sont légèrement plus significatives, en raison de deux-trois jours où les rendements d'élimination ont été meilleurs. En revanche, la variation de l'abattement du DnBP lors de la décantation physico-chimique lamellaire est plus marquée avec des abattements plus importants lors de la troisième campagne (novembre) que lors de la première (janvier/février).

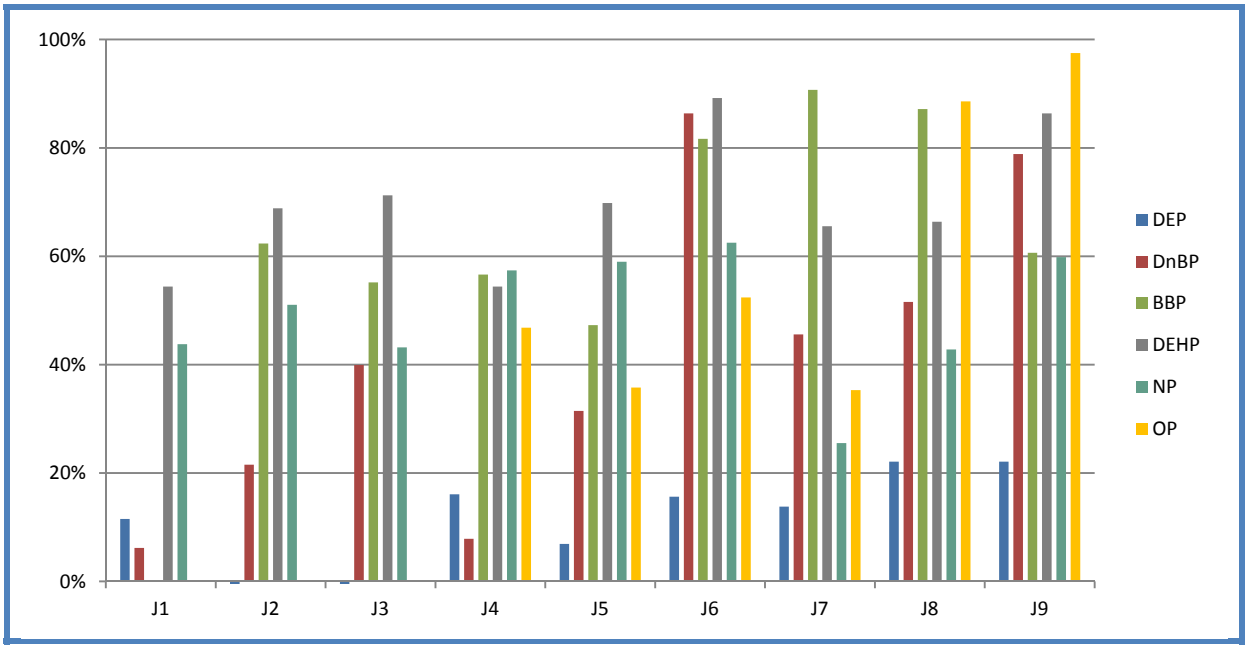


Figure 38 : Abattements journaliers des phtalates et des alkylphénols en décantation physico-chimique lamellaire de Seine Centre

Pour mieux comprendre le comportement des phtalates et des alkylphénols lors de la décantation physico-chimique lamellaire, la discussion sur l'abattement portera, à la fois, sur les concentrations totales et les concentrations dissoute et particulaire, considérées séparément. Lors de la décantation physico-chimique lamellaire, sur la base des concentrations totales, trois comportements ont été observés pour les abattements médians sur les neufs jours de campagne. Le DEP est faiblement éliminé – de l'ordre de 13,8 % –, le DnBP moyennement, autour de 39,9 %, alors que le BBP et le DEHP sont plus fortement éliminés à hauteur de 61,5 et 68,8 %, respectivement. Concernant les alkylphénols, le comportement est identique entre le NP et l'OP avec une élimination moyenne de ces composés durant la décantation (51,0 % pour le NP et 49,6 % pour l'OP). Ces abattements sont

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

De plus, l'étude spécifique des phases dissoutes et particulaires souligne l'élimination mineure des phtalates et alkylphénols dissous et majoritaire des phtalates et alkylphénols particulaires. L'abattement particulaire du DnBP, du BBP, du DEHP, du NP et de l'OP est supérieur à 61,7 %, 77,8 %, 70,9 %, 72,2 % et 84,9 %, respectivement, et représente 47,1 % pour le DEP. Comparativement, l'élimination de la fraction dissoute, lors de la décantation physico-chimique lamellaire, oscille entre 13,6 et 14,1 % pour le DEP et le DnBP, entre 16,5 et 17,8 % pour le BBP et le DEHP et entre 21,2 et 21,5 % pour l'OP et le NP. Elle est essentiellement liée à l'élimination des colloïdes comme cela a été observé pour certains alkylphénols (Gilbert et al., 2011) et PBDE (Song et al., 2006).

Tableau 83 : Concentrations des phtalates et des alkylphénols dans les eaux décantées de Seine Centre

Date	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
C_1J_1	31,50	3,95		15,00	3,25	-
C_1J_2	37,90	4,01	0,64	10,10	2,84	-
C_1J_3	21,80	1,12	0,93	12,80	3,58	-
C_2J_1	21,47	2,11	0,72	22,16	4,53	1,00
C_2J_2	14,80	1,35	0,68	15,30	2,78	0,88
C_2J_3	21,20	0,82	0,42	7,16	3,87	0,89
C_3J_1	8,34	2,07	0,09	13,49	3,03	0,11
C_3J_2	7,92	1,33	0,14	13,27	3,22	0,04
C_3J_3	5,45	0,89	0,48	5,85	2,39	0,02
Min	5,45	0,82	0,09	5,85	2,39	0,02
Médiane	21,20	1,35	0,56	12,80	3,22	0,50
Moyenne	18,93	1,96	0,51	12,75	3,28	0,49
Ecart-type	11,01	1,23	0,29	4,75	0,64	0,48
CV (%)	58,2	62,8	59,1	37,3	21,3	103,0
Max	37,90	4,01	0,93	22,16	4,53	1,00

L'étude de la répartition dissous-particulaire indique une augmentation de la fraction dissoute pour le DEHP, le BBP, le DnBP, le NP et l'OP entre EB et ED (de 6,6 à 15,7 %, de 50,7 à 70,4 %, de 33,5 à 50,4 %, de 45,2 à 73,2 % et de 51,7 à 63,6 %, respectivement) tandis que la proportion de DEP dissous reste similaire (proche de 90 %). De plus, en sortie de décanteur, les concentrations totales (dissous + particulaire) restent supérieures à 20,00 $\mu g.l^{-1}$ pour le DEP et 10,00 $\mu g.l^{-1}$ pour le DEHP (Tableau 83). Finalement, les phtalates et les alkylphénols majoritairement particulaires (DnBP, BBP, DEHP, NP et OP), dans les eaux brutes prétraitées, sont préférentiellement éliminés lors de la décantation physico-chimique lamellaire.

3.4. Efficacité de la biofiltration

3.4.1. Paramètres globaux

De la même façon que pour la décantation physico-chimique lamellaire, les abattements ont été calculés, pour chaque ouvrage en rapportant la différence entre les concentrations amont et aval de l'ouvrage à la concentration amont. Ainsi, pour la biofiltration, l'abattement est calculé somme suit :

$$Abattement_{polluant} = 100 \times \frac{[ED] - [ER]}{[ED]}$$

[ED] : concentration totale dans l'eau décantée
[ER] : concentration totale dans l'eau de rejet

Pour mieux appréhender les résultats de nos campagnes, les abattements relatifs à nos différents jours de prélèvement seront comparés aux chroniques du SIAAP pour l'année 2011.

La Figure 39 synthétise les résultats des abattements de la DCO, de la DBO_5, des MES, de l'azote ammoniacal et du NTK lors de la biofiltration. Les données du SIAAP représentent les premiers et neuvièmes déciles ainsi que la valeur médiane pour chaque paramètre. Globalement, les abattements calculés pour nos campagnes de prélèvements sont en adéquation avec les chroniques du SIAAP pour l'année 2011. La biofiltration permet l'élimination combinée des pollutions carbonées et azotées. Pour la pollution carbonée, la biofiltration élimine 74,7 % de la DCO (entre 68,5 et 88,5 %) et 91,8 % de la DBO_5 (entre 67,7 et 90,0 %). Les MES sont abattues à hauteur de 86,7 % et les concentrations dans les eaux de rejet avoisinent généralement 4 à 7 mg/l. Pour la pollution azotée les abattements de l'azote, sous forme ammoniacale ou NTK, sont les taux les plus importants. L'ammonium est éliminé à hauteur de 98,9 % et le NTK à 96,2 %. Les concentrations en ammonium dans les eaux de rejet sont de l'ordre de 0,4 mg $N.l^{-1}$.

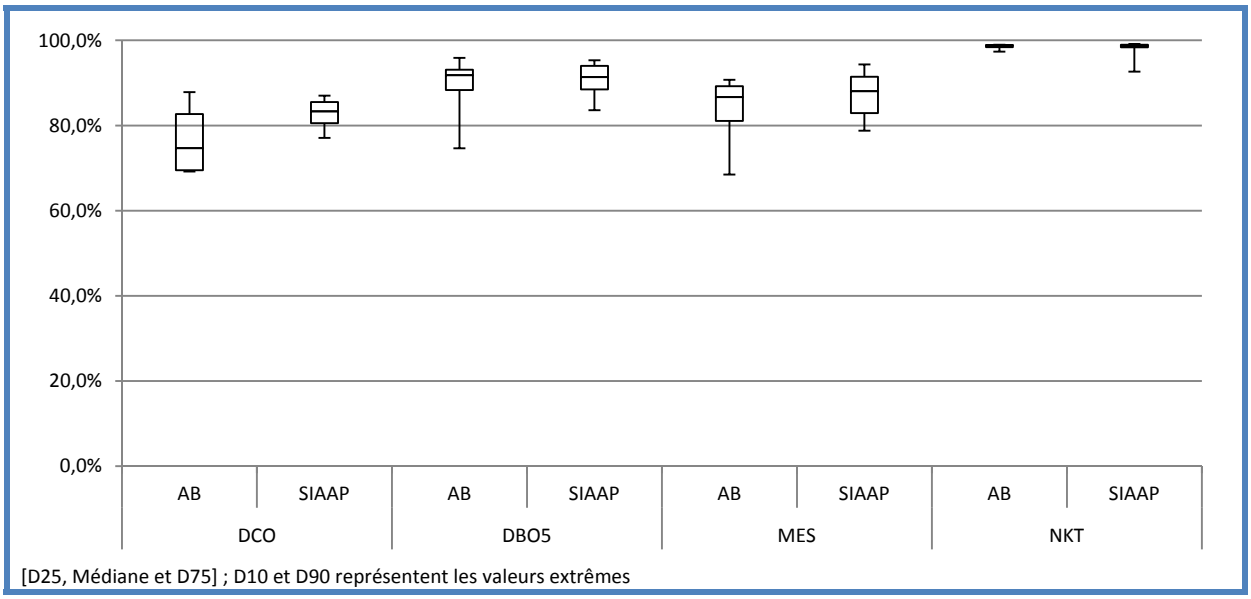


Figure 39 : Abattements des paramètres globaux en biofiltration sur Seine Centre (AB : cette étude ; SIAAP : chronique 2011 du SIAAP)

3.4.2. Phtalates et alkylphénols

La Figure 40 synthétise la répartition des composés par famille dans les eaux de rejet de SEC. Le DEP devient le composé majoritaire, à hauteur de 49 % du total des phtalates, suivi par le DEHP (43 %). La somme DnBP + BBP reste à 8 % du total des phtalates des ER. Concernant la proportion du NP, elle augmente encore pour atteindre 96 % de la somme totale, dû essentiellement à une faible fréquence de quantification de l'OP, qui est à des niveaux de concentrations proches de la limite de quantification.

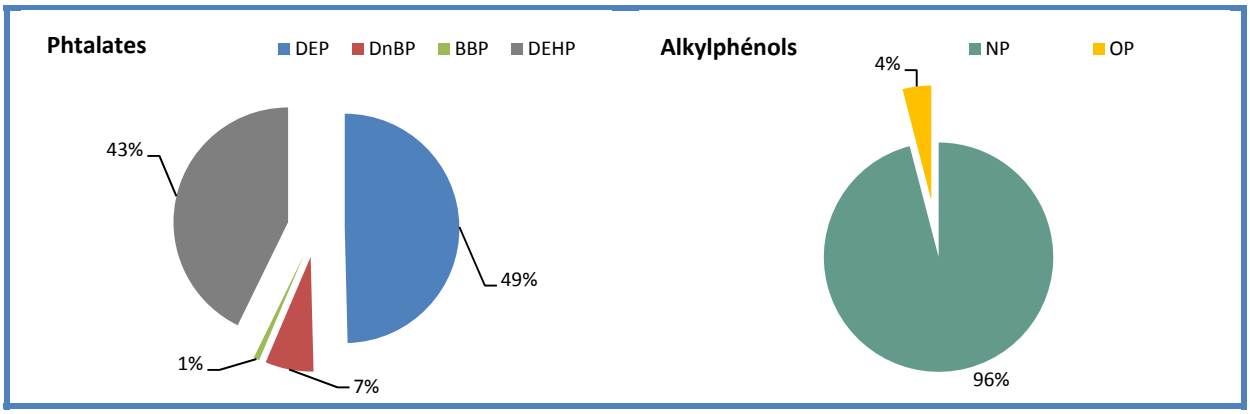


Figure 40 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les eaux de rejets de Seine Centre

Les résultats sur l'abattement des phtalates et des alkylphénols lors de la biofiltration montrent (Figure 41), que globalement, sur la base des concentrations totales médianes, l'élimination est au-delà de 67,6 % pour tous les composés : OP (88,0 %) ≈ DEP (87,3 %) > DEHP (81,9 %) ≈ NP (81,5) ≈ BBP (81,0 %) > DnBP (67,6 %). D'autre part, la Figure 41 montre que la variation des abattements des composés au cours des neuf jours d'étude est moins importante que pour la décantation physico-chimique lamellaire, mis à part pour le DnBP dont l'abattement oscille entre 48 et 99 %. Cette élimination peut s'expliquer soit par : (i) une forte biodégradation du composé, (ii) une volatilisation de ce dernier ou encore (iii) par une adsorption sur la biomasse des biofiltres. Pour la seule fraction particulaire des phtalates, l'élimination est voisine de 90 % : DEP (92,5 %) ≈ DEHP (92,2 %) ≈ DnBP (91,3 %) > BBP (81,0 %). L'abattement de la phase particulaire des alkylphénols se situe entre les taux minimaux et maximaux obtenus pour les phtalates avec des taux de 85,4 % pour le NP et 82,8 % pour l'OP. Les abattements pour la fraction dissoute présentent des résultats plus contrastés, compris entre 25,0 % (BBP) et 86,9 % (DEP), avec des valeurs intermédiaires pour le DnBP, le DEHP et l'OP : 41,7 %, 49,6 % et 57,7 %, respectivement. La phase dissoute du NP est éliminée à hauteur de 79,8 %. Cela peut s'expliquer par une forte proportion de composés lourds sur les particules fines présentes dans les eaux décantées qui seront éliminées lors du traitement biologique.

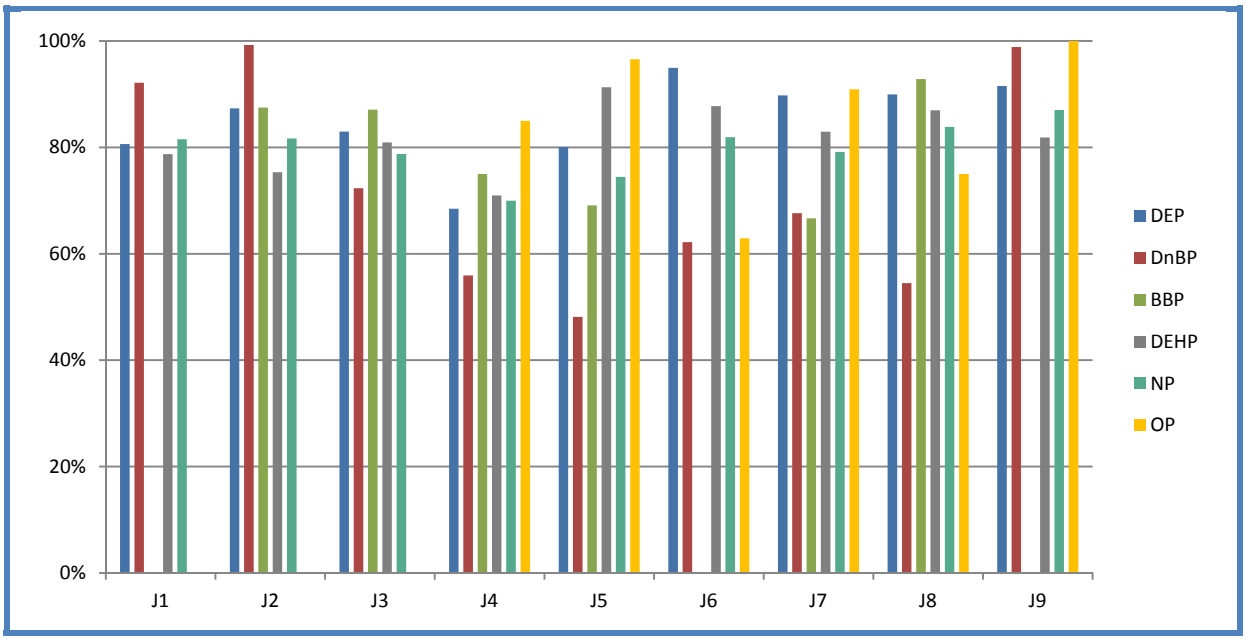


Figure 41 : Abattements journaliers des phtalates et des alkylphénols en biofiltration de Seine Centre

Dans les eaux de rejet, les fractions particulaires du DnBP, du BBP et du DEHP diminuent significativement (de 29,6 à 6,5 %, de 49,6 à 34,0 % et de 84,3 à 51,4 %, respectivement). L'OP n'a jamais été détecté simultanément dans les deux phases (dissoute et particulaire) des eaux de rejet. Le NP a vu sa proportion en phase dissoute augmenter légèrement entre les eaux décantées et les eaux de rejet, en passant de 73,2 à 81,0 %. Quant au DEP, sa répartition reste similaire entre les deux points de prélèvement (phase dissoute : 94,3 % pour ED et 95,6 % pour ER).

Tableau 84 : Concentrations des phtalates et des alkylphénols dans les eaux de rejets de Seine Centre

Date	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
C_1J_1	6,10	0,31	< LD	3,19	0,60	-
C_1J_2	4,80	0,03	0,08	2,49	0,52	-
C_1J_3	3,71	0,31	0,12	2,44	0,76	-
C_2J_1	6,77	0,93	0,18	6,43	1,36	0,15
C_2J_2	2,95	0,70	0,21	1,33	0,71	< LD
C_2J_3	1,07	0,31	< LD	0,95	0,70	0,33
C_3J_1	0,85	0,67	0,03	2,30	0,63	0,01
C_3J_2	0,80	0,60	0,01	1,60	0,52	0,01
C_3J_3	0,46	0,01	< LD	1,06	0,31	< LD
Min	0,46	0,01	0,01	0,95	0,31	0,01
Médiane	2,95	0,31	0,10	2,30	0,63	0,08
Moyenne	3,06	0,43	0,11	2,42	0,68	0,13
Ecart-type	2,43	0,31	0,08	1,68	0,29	0,15
CV (%)	78,7	77,8	76,4	69,4	42,5	130,3
Max	6,77	0,93	0,21	6,43	1,36	0,33

Pour certains composés, les valeurs de concentrations rapportées dans le Tableau 84 sont inférieures à leur limite de quantification (< 0,20 µg.l^{-1}). Ces valeurs concernent des concentrations exclusivement mesurées dans la phase particulaire de l'échantillon et dont les teneurs étaient supérieures aux limites de quantification sur la phase particulaire (> 0,20 mg/kg.ms). Globalement, les concentrations totales (dissous + particulaire) en sortie de la filière de traitement biologique sont du même ordre de grandeur que celle observées dans les effluents de rejets de Marne Aval (0,78 ± 0,22 µg.l^{-1} de DEP et 5,02 ± 1,53 µg.l^{-1} de DEHP) par Dargnat et al. (2009). Cependant, les distributions entre les composés diffèrent entre les deux sites. A Marne Aval, le composé majoritaire dans les eaux traitées avant rejet était le DEHP (5,02 µg.l^{-1}) devant le DEP (0,78 µg.l^{-1}) tandis qu'à Seine Centre, la concentration en DEP (2,95 µg.l^{-1}) est légèrement supérieure à celle du DEHP (2,30 µg.l^{-1}). Cette différence peut être due à la filière de traitement employé sachant qu'à l'époque des campagnes d'échantillonnage réalisées par Dargnat et al. (2009), la filière biologique de Marne Aval comprenait des boues activées, remplacée depuis par une biofiltration. En outre, en sortie de STEP, des concentrations plus importantes en MES ont été mesurées à Marne Aval qu'à Seine Centre, favorisant ainsi la présence de DEHP, dont l'affinité pour la phase particulaire est signicativement plus importante que pour les autres composés. De plus, les concentrations mesurées dans les eaux de rejet sont proches de celles rapportées par Martin-Ruel et al. (2010) (4,20 µg.l^{-1} de DEHP). Les concentrations en alkylphénols mesurées dans notre étude sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Martin-Ruel et al. (2010) dans des effluents de station d'épuration (1,30 µg.l^{-1} pour le NP et 0,21 µg.l^{-1} pour l'OP).

A l'échelle internationale, les concentrations mesurées dans ER sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Clara et al. (2010) dans des effluents autrichiens (jusqu'à 1,10 µg.l^{-1} de DEP et entre 0,08 et 6,00 µg.l^{-1} de DEHP). Cependant, les concentrations mesurées dans notre étude sont inférieures à celles observées dans des effluents espagnols par Sanchez-Avila et al. (2009) (9,43 µg.l^{-1} de DEHP et 49,80 µg.l^{-1} de DEP) ainsi que dans des effluents canadiens par Barnabé et al. (2008) (54,00 µg.l-1 de DEHP). Dans ER, les concentrations en NP et OP varient entre la limite de

quantification (< 0,20 µg.l^{-1}) et 1,36 µg.l^{-1}, avec des valeurs d'OP qui ne dépassent pas 0,33 µg.l^{-1}. Ces concentrations sont similaires à celles rapportées par Nakada et al. (2006) dans des effluents japonais (jusqu'à 1,10 et 0,20 µg.l^{-1} pour le NP et l'OP, respectivement). Néanmoins, les concentrations médianes mesurées durant nos campagnes sont inférieures à celles rapportées par Vega-Morales et al. (2010) (18,70 µg.l^{-1} pour le NP et 9,30 µg.l^{-1} pour l'OP) et Sanchez-Avila et al. (2009) (21,90 µg.l^{-1} pour le NP et 53,80 µg.l^{-1} pour l'OP) dans des effluents espagnols ainsi que par Arditsoglou et Voutsa (2010) (jusqu'à 37,90 µg.l^{-1} de NP) dans des eaux traitées de station d'épuration de Grèce.

3.4.3. Flux massiques en sortie de biofiltration

Sur Seine Centre, les débits entrants sont équivalents aux débits sortants de la station d'épuration. Ainsi, pour chaque jour de prélèvement, des flux massiques ont été calculés afin de quantifier l'apport de ces composés par les STEP dans le milieu récepteur. Les flux sont calculés par la formule suivante.

$$F_m = [C_{polluant}] \times Q$$

F_m : flux en g/j
$C_{polluant}$: concentration du polluant en g/l
Q : débit journalier en l/j

Le Tableau 85 synthétise les résultats des flux massiques en phtalates et alkylphénols rejetés par la station d'épuration de Seine Centre.

Tableau 85 : Synthèse des flux massiques des phtalates et des alkylphénols dans les eaux de rejets de Seine Centre

En kg/j	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Min	0,10	0,01	0,01	0,21	0,07	0,01
Médiane	0,68	0,11	0,03	0,57	0,16	0,04
Moyenne	0,74	0,12	0,03	0,58	0,16	0,04
Ecart-type	0,59	0,07	0,02	0,41	0,07	0,03
CV (%)	80,7	60,7	57,5	70,5	43,3	86,4
Max	1,63	0,22	0,05	1,55	0,33	0,07

La synthèse des flux massiques en phtalates et alkylphénols souligne la forte variation des flux sortant de SEC. Contrairement aux flux entrant sur SEC, les flux massiques fluctuent de façon importante (coefficient de variation > 40 %) pour tous les composés avec des variations de 71 % pour le DEHP, 81 % pour le DEP et 86 % pour l'OP. Cette forte variabilité est due celle, importante, des concentrations dans les eaux de rejets de SEC. A titre de comparaison, Dargnat (2008), dans ses travaux de thèse, fournit des flux massiques pour certains phtalates en sortie de la station de Marne Aval (MAV). Ainsi, des flux de 15 ± 23 g/j en DEP, 2,9 ± 2,3 g/j en DnBP, 5,9 ± 2,3 g/j en BBP et 99 ± 32 g/j en DEHP ont été mesurés. Ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues lors de nos campagnes, cependant le débit d'eau rejeté dans le milieu naturel est significativement plus faible à MAV (30 000 m^3/j avant la refonte de la station en 2009, qui a conduit à une augmentation de la capacité de traitement à 75 000 m^3/j) qu'à SEC (environ 240 000 m^3/j).

3.5. Efficacité de la Station d'épuration de Seine Centre

3.5.1. Paramètres globaux

La Figure 42 synthétise les rendements d'élimination des paramètres globaux obtenus durant cette étude et comparés aux chroniques du SIAAP pour le site de SEC durant l'année 2011. Globalement, les données obtenues durant les neufs jours de campagne sont du même ordre de grandeur, mis à

part un ou deux jours où les rendements sur la DCO (de 53 à 95 %, médiane de 90 %) et la DBO_5 (de 84 à 99 %, médiane de 98 %) sont inférieures aux valeurs (D10 et D90) de l'année 2011 (de 93 à 95 % et de 95 à 98 % %, respectivement pour la DCO et la DBO_5). Ces différences proviennent de valeurs élevées en sortie de traitement biologique, essentiellement due à la présence de mousse (nettoyage des biofiltres) lors du premier jour de la deuxième campagne (DCO = 125 mg $O_2.l^{-1}$; DBO_5 = 32 mg $O_2.l^{-1}$ et MES = 30 $mg.l^{-1}$). Les abattements des paramètres globaux obtenus lors de nos campagnes sont en accord avec l'étude de Rocher et al. (2006) menée sur le même site. D'autre part, les auteurs montrent les mêmes tendances d'élimination de ces paramètres pour les deux traitements étudiés, à savoir une élimination importante de la DCO, de la DBO_5 et des MES lors de la décantation physico-chimique et une élimination plus importante de l'azote sous forme ammoniacale lors de la biofiltration.

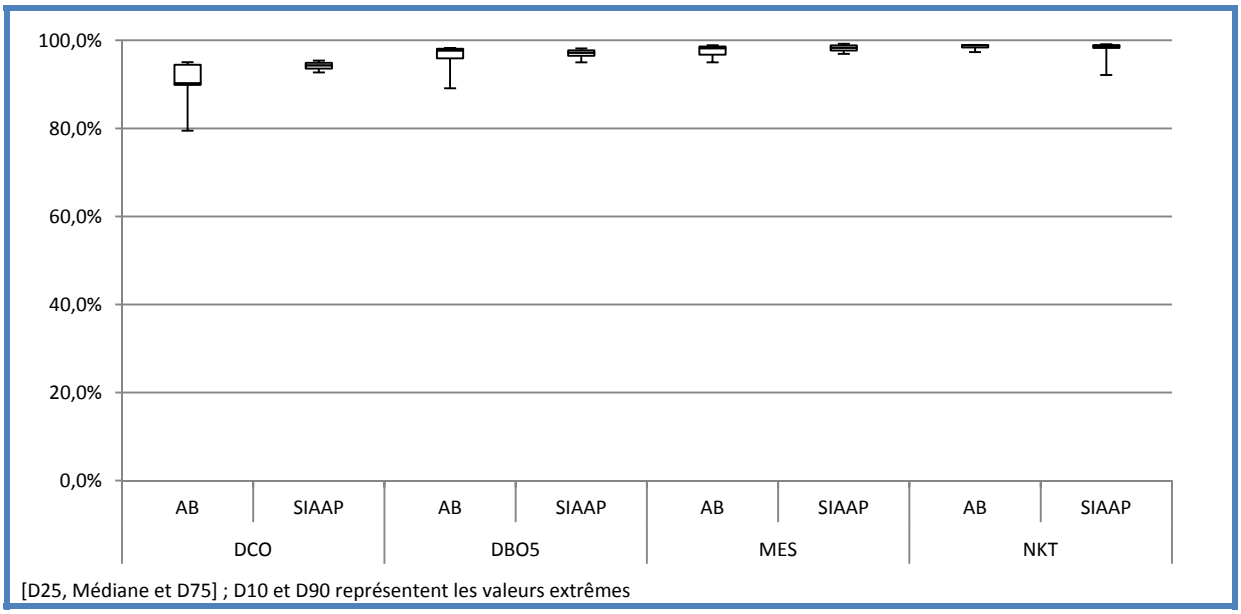


Figure 42 : Abattements totaux des paramètres globaux dans Seine Centre (AB : cette étude ; SIAAP : chronique 2011 du SIAAP)

3.5.2. Phtalates et alkylphénols

La Figure 43 synthétise les voies préférentielles d'élimination des phtalates et des alkylphénols au cours de leur transit au sein de la station d'épuration de Seine Centre. Le suivi de SEC a mis en évidence trois profils d'élimination différents des phtalates et des alkylphénols. Le premier concerne l'élimination des composés lourds lors de la décantation physico-chimique lamellaire. En effet, le BBP et le DEHP sont plus fortement éliminés à hauteur de 61,5 et 68,8 %, respectivement. Concernant les alkylphénols, le comportement est identique entre le NP et l'OP avec une élimination moyenne de ces composés durant la décantation (51,0 % pour le NP et 49,6 % pour l'OP). Le second concerne les composés légers tels que le DEP, qui subiront une dégradation plus importante lors de la biofiltration. En effet, l'élimination du DEP lors de la biofiltration représente 74,5 % de l'abattement global de ce composé dans la station d'épuration. Le dernier profil concerne le DnBP, qui suivant sa répartition entre phase dissoute et phase particulaire dans les eaux brutes prétraitées, est passé d'une élimination marquée lors de la biofiltration (36,8 %) à une élimination lors de la décantation physico-chimique lamellaire (39,9 %). Ce changement de profil s'est avéré en adéquation avec le changement de répartition observé pour ce composé lors des différentes campagnes d'échantillonnage. En effet, ce phtalate est passé de composé essentiellement dissous à majoritairement particulaire.

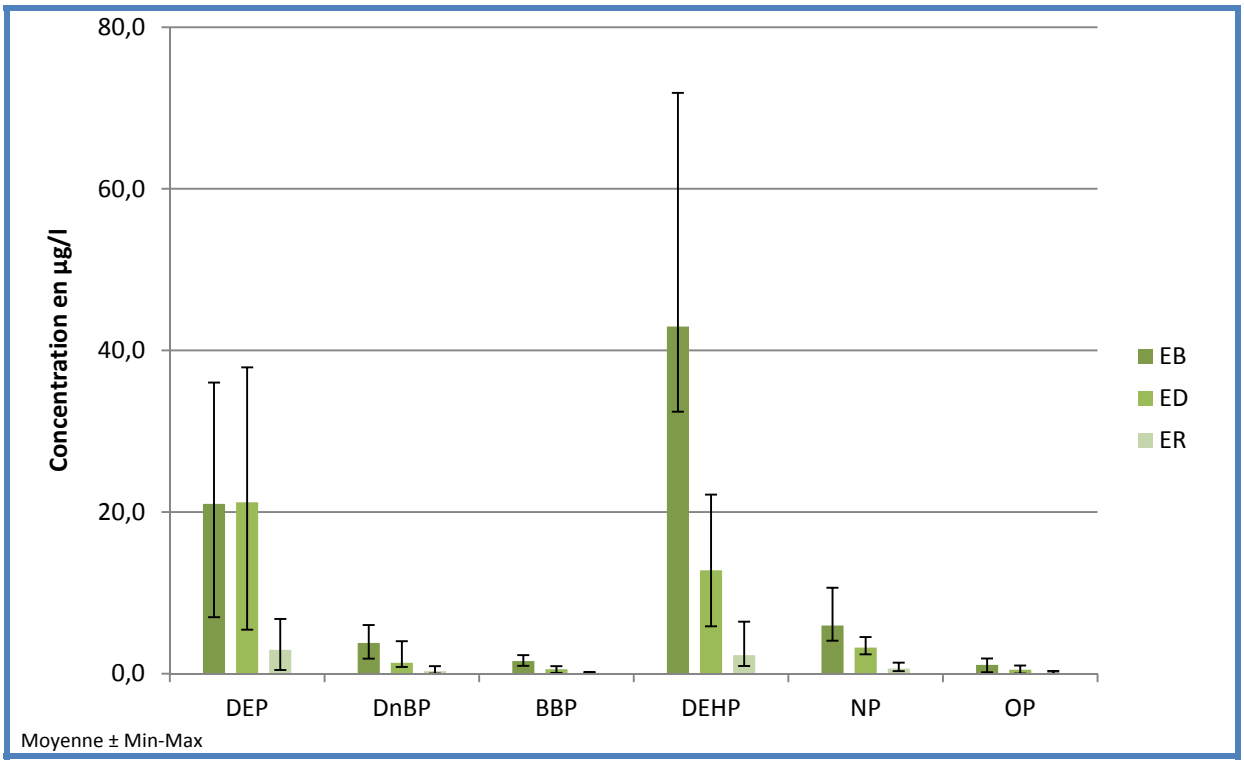


Figure 43 : Evolution des concentrations en phtalates et alkylphénols au cours du traitement dans Seine Centre

La Figure 44 synthétise les abattements totaux en phtalates et alkylphénols dans SEC pendant les neuf jours de prélèvement. Globalement les abattements totaux journaliers sont supérieurs à 80 %, excepté pour le DnBP lors des quatrième, cinquième et huitième jours ainsi que pour le DEP lors du quatrième jour. Pour les autres composés la variation des abattements journaliers reste faible, spécialement pour le BBP, le DEHP et le NP. En examinant simultanément les deux unités de traitement, à savoir la décantation physico-chimique lamellaire et la biofiltration, cette étude a permis de montrer que ces deux filières de traitement étaient complémentaires pour éliminer une majeure partie des phtalates et des alkylphénols en station d'épuration.

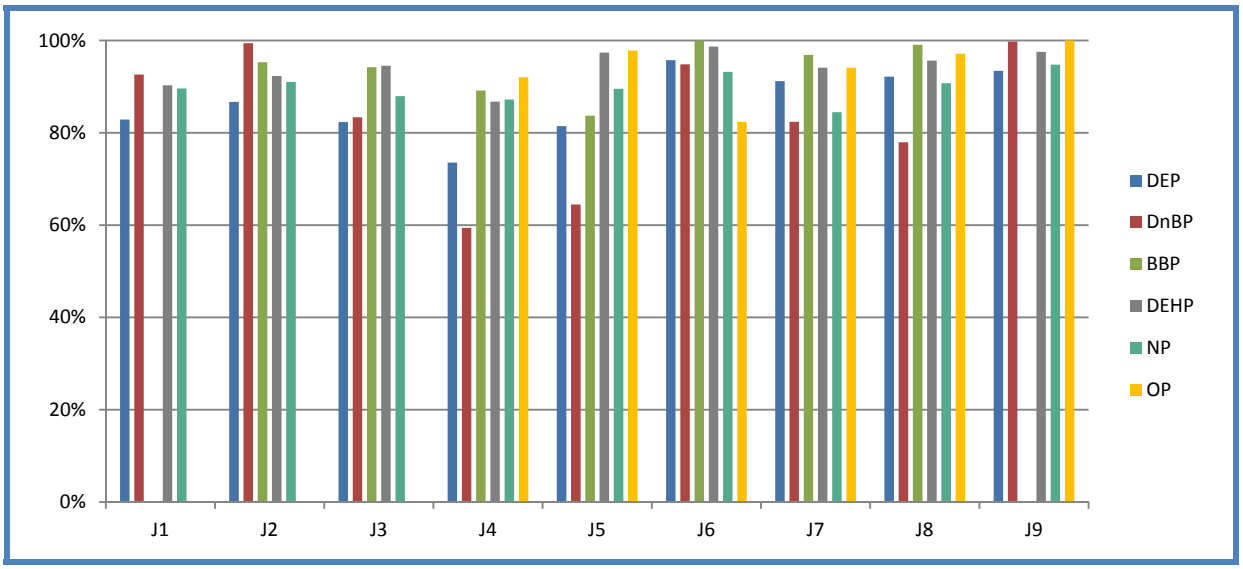


Figure 44 : Abattement totaux des phtalates et des alkylphénols dans Seine Centre

A l'échelle nationale, Gasperi et al. (2010) ont rapportés des rendements épuratoires similaires pour le DEHP sur les deux unités de traitement (de 50 à 80 % lors de la décantation physico-chimique lamellaire et entre 20 et 50 % lors de la biofiltration). En outre, Martin-Ruel et al. (2010) rapportent un rendement global de 92 % pour le DEHP pour 6 stations d'épuration. Ces mêmes auteurs ont mesurés des abattements moyens globaux de 84 et 88 %, respectivement pour le NP et l'OP. Enfin, Dargnat et al. (2009) ont mesurés des abattements totaux similaires à nos campagnes sur le site de Marne Aval (93,4 % pour le DEP, 79,9 % pour le DnBP, 96,7 % pour le BBP et 78,1 % pour le DEHP).

Conclusions

Cette étude fournit les premières informations sur la contamination en phtalates et alkylphénols des principaux émissaires de l'agglomération parisienne et sur l'efficacité de la station d'épuration Seine Centre intégrant décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration. L'étude des émissaires a permis de souligner l'homogénéité spatiale et temporelle des niveaux en phtalates et alkylphénols ainsi que de leurs distributions. Quel que soit l'émissaire considéré, le DEHP et le NP sont les composés majoritaires parmi les deux familles analysées. D'autre part, les concentrations en phtalates et alkylphénols mesurées dans les émissaires parisiens témoignent de la forte dissémination de ces derniers dans les environnements urbains ; malgré les restrictions restreignant les usages et productions de certains composés au sein des deux familles.

L'étude statistique des émissaires parisiens a permis de mettre en évidence quelques disparités entre certains émissaires, notamment pour les flux, et d'émettre l'hypothèse que malgré le fort maillage du réseau parisien, et la gestion globale des masses d'eaux usées, les sous-bassins versants drainés par les émissaires parisiens peuvent apporter des contaminations ponctuelles plus ou moins importantes selon les émissaires considérés.

Le Tableau 86 récapitule les domaines d'abattements pour les paramètres globaux, les phtalates et les alkylphénols obtenus lors des neuf campagnes d'échantillonnage sur SEC. Les fourchettes d'abattements sont réparties de la façon suivante : de 0 à 20 % en rouge, de 20 à 50 % en orange, de 50 à 80 % en jaune et de 80 à 100 % en vert. Le code couleur est appliqué à la médiane des abattements calculés.

Tableau 86 : Domaine d'abattement des paramètres globaux, des phtalates et des alkylphénols dans Seine Centre

	DCO	DBO_5	MES	NH_4^+	NTK	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Décantation PC lamellaire											
Biofiltration											
Total											

[0 à 20 %]	] 20 à 50 %]	] 50 à 80 %]	] 80 à 100 %]	Légende

La capacité différente de chacune des techniques pour éliminer les phtalates et les alkylphénols peut évidente ; néanmoins, l'élimination des polluants est toujours dépendante des propriétés physico-chimiques des substances ainsi que des conditions au sein de la station d'épuration (Tableau 86). Cependant, cette capacité s'est avérée plus complexe pour un composé : le DnBP. Celui-ci évoluant entre phase dissoute et phase particulaire, rendant aléatoire la prédiction préférentielle de l'abattement de ce composé entre les deux unités de traitement. En effet, l'élimination des composés organiques est fortement tributaire du log K_{ow} du composé considéré favorisant selon sa valeur son affinité pour la phase particulaire et donc une élimination lors de la décantation physico-chimique lamellaire.

Si la décantation physico-chimique lamellaire est efficace pour éliminer la pollution particulaire, elle n'est cependant pas adaptée à la pollution dissoute. En effet, des abattements faibles (< à 20 %) ont été obtenus pour les phases dissoutes des phtalates et des alkylphénols. De plus, un abattement nul a été observé dans le cas de l'ammonium.

Au regard du traitement biologique (biofiltration) les rendements sont importants pour des polluants essentiellement dissous tels que l'azote et le DEP (entre 50 et 100 %). Cependant, le traitement par biofiltration n'est pas adapté à l'élimination des MES (< à 20 %).

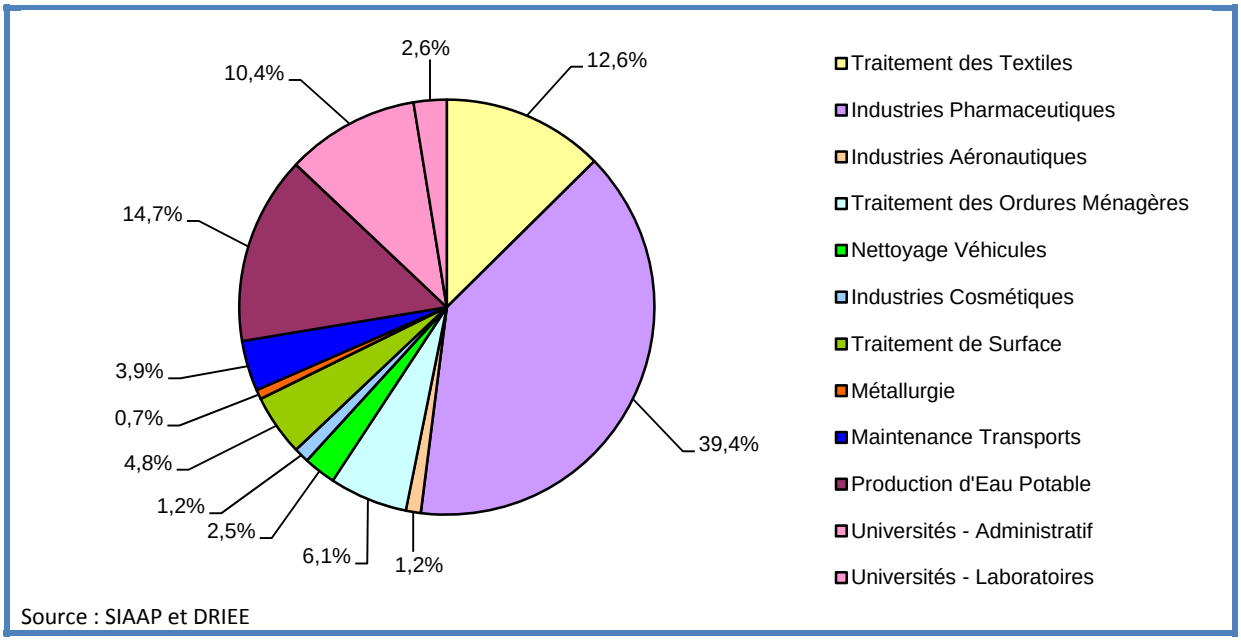
Les concentrations mesurées dans les effluents de rejet de la station d'épuration de SEC démontrent que bien qu'elle ne soit, à la base, non conçue dans l'objectif de traiter les micropolluants, celle-ci élimine une grande partie des phtalates et des alkylphénols. D'autre part, bien que les deux processus de traitement éliminent une part significative de la pollution totale en phtalates et alkylphénols (abattement total médian > 83 % pour l'ensemble des composés), les concentrations dans les eaux de rejets dépassent légèrement les Normes de Qualité Environnementales (NQE) en vigueur. Cependant, les eaux de rejets de Seine Centre ne représentent qu'une infime partie du débit total de la Seine. En conséquence, les effluents en sortie de station subiront un effet de dilution important dans le milieu naturel. Enfin, si les rendements d'élimination des phtalates et des alkylphénols dans la filière eau sont importants, il serait intéressant d'approfondir les études concernant le transfert de ces polluants dans les boues et autres déchets solides (sables, graisses et autres refus de grilles issus du prétraitement) produits par les filières de traitement ainsi que dans le compartiment atmosphérique.

Chapitre 6 : campagnes industrielles

La préservation de la qualité de l'eau et des milieux aquatiques est un enjeu important pour notre société. Cette préservation est rendue difficile en raison de la diversité des sources de pollution et des pressions (urbaines, industrielles ou agricoles) que subissent les masses d'eau. L'industrie a souvent été pointée pour être un vecteur important de la pollution arrivant dans les stations d'épuration, apportant des niveaux de contamination que ne pouvaient gérer les exploitants de ces stations d'épuration. Même si l'industrie a depuis de nombreuses années entrepris un certain nombre d'actions, en réaction aux réglementations mises en place par les pouvoirs publics, afin de réduire et surveiller les volumes rejetés dans le milieu naturel, essentiellement pour des pollutions classiques (carbonées, azotées et phosphorées), l'incertitude reste encore importante sur beaucoup de substances toxiques telles que les phtalates ou les alkylphénols. L'objectif de cette partie est d'effectuer un état des lieux des concentrations en phtalates et alkylphénols mesurées dans les rejets industriels. De plus, des flux en phtalates et alkylphénols seront calculés et rapportés à l'échelle de l'agglomération parisienne.

1. Stratégie et description des sites étudiés

Les effluents générés par onze secteurs d'activités différents ont été considérés dans le cadre de cette étude. Les prélèvements ont été réalisés dans le département des Hauts-de-Seine en collaboration avec la Société des Eaux de Versailles et de Saint Cloud (SEVESC), organisme en charge de la gestion du réseau d'assainissement. L'ensemble de ces secteurs d'activités représente 95 % des volumes rejetés dans les réseaux d'assainissement francilien ; le volume total étant évalué à 14 millions de m^3 par an. Les contributions des différents secteurs d'activités ne sont pas homogènes, les industries pharmaceutiques représentant à elles seules près de 40 % des volumes rejetés (Figure 45).



Source : SIAAP et DRIEE

Figure 45 : Répartition des volumes d'eaux usées industrielles par secteur d'activité

L'activité pharmaceutique représente 39,4 % du volume suivie par la production d'eau potable (14,7 %), les universités et autres centres de recherche (12,9 %) et enfin les blanchisseries (12,6 %). Il est

intéressant de noter que ces quatre secteurs d'activité constituent plus de 80 % du volume total d'eaux usées d'origine industrielle. D'autre part, l'activité liée aux laboratoires du secteur Recherche et Universités ne représente que 20 % du volume total rejeté par ce secteur d'activité. Le reste est constitué des rejets d'eaux grises, caractéristiques de l'activité domestique.

Des flux annuels massiques en kg/an ont été calculés pour les phtalates et les alkylphénols dans les émissaires alimentant la station d'épuration Seine Aval. Ces flux sont calculés à partir des concentrations et des débits journaliers. Les flux sont calculés selon l'équation 1. Un des objectifs de cette étude est d'établir un bilan des flux de rejets industriels à l'échelle du bassin versant géré par le SIAAP, à savoir Paris et sa petite couronne (Hauts-de-Seine, Seine Saint-Denis et Val-de-Marne). Pour ce faire, des flux en phtalates et alkylphénols par secteur d'activité ont été calculés à partir des concentrations et des débits pour chaque composé et chaque secteur d'activité (Figure 45). Les formules et hypothèses de calculs sont regroupées dans le Tableau 87. Ainsi, après avoir calculé la concentration médiane de chaque composé par secteur d'activité, cette concentration médiane est multipliée par le débit annuel du secteur d'activité afin d'obtenir un flux massique (équation 2). Le flux industriel de chaque composé correspond à la somme des flux du composé dans tous les secteurs d'activités (équation 3). Des ajustements au flux industriel ainsi qu'au flux transitant dans les émissaires de Seine Aval sont nécessaires afin d'extrapoler la contribution en phtalates et alkylphénols, des rejets industriels, à l'ensemble de l'agglomération parisienne (équations 4 à 6). Les formules et hypothèses de calculs sont regroupées dans le Tableau 87. En effet, le flux de chaque phtalate et alkylphénol transitant dans les émissaires de Seine Aval est ajusté par un facteur de correction du flux (équation 4), correspondant au fait que Seine Aval traite 68 % du volume total des eaux résiduaires urbaines générées en agglomération parisienne et transitant dans les stations d'épuration du SIAAP. Concernant le flux industriel, ce dernier subit également un ajustement (équation 5) correspondant au fait que 93 % des industriels raccordés sont considérés dans cette étude. Enfin, l'équation 6 permet d'évaluer la contribution pour chaque phtalate et alkylphénol dans les rejets industriels à la pollution véhiculée dans les réseaux d'assainissement, à l'échelle de l'agglomération parisienne.

Tableau 87 : Synthèse des formules utilisées pour le calcul des flux (1ère méthode)

Flux Seine Aval	$F_m = [C_{polluant}] \times Q$	F_m : flux en g/j $C_{polluant}$: concentration du polluant en g/l Q : débit journalier en l/j	(1)
Flux secteur d'activité	$Flux_{Secteur} = [Polluant]_{Secteur} \times Q_{Secteur}$	$Flux_{Secteur}$: flux du secteur d'activité (kg/an) $[Polluant]_{Secteur}$: concentration médiane du secteur d'activité (kg/m^3) $Q_{Secteur}$: débit annuel du secteur d'activité (m^3/an)	(2)
Flux industriels	$Flux_{industriel} = \sum Flux_{Secteur}$	$Flux_{industriel}$: somme de tous les flux par secteur d'activité (kg/an)	(3)
Ajustement du flux entrant dans les STEP du SIAAP	$Flux_{corrigé}^{BV\ SIAAP} = Flux_{SAV} \times \frac{1}{0,68}$	$Flux_{SAV}$: flux transitant dans les émissaires Seine Aval (kg/an)	(4)
Ajustement du flux des industriels	$Flux_{corrigé}^{industriel} = Flux_{industriel} \times \frac{1}{0,93}$	$Flux_{industriel}$: somme des flux des 11 secteurs d'activités	(5)
Contribution des rejets industriels	$Contribution\ (\%)_{industriels} = \frac{Flux_{corrigé}^{industriel}}{Flux_{corrigé}^{BV\ SIAAP}} \times 100$		(6)

Une autre méthode de calcul, basée sur les flux journalier d'industriels, a été effectuée. Ces flux ont été calculés à partir du bilan de l'activité d'un industriel sur 24 heures (équation 7). Pour chaque bilan, une mesure du débit rejeté par l'industriel a été réalisée. Des flux médians par secteur d'activité seront calculés à partir de ces bilans (équation 8). Ces flux médians seront ensuite pondérés au nombre de sites, par secteur d'activité, présents dans le bassin versant (équation 9). Enfin, et de la même façon que pour la première méthode, ces flux seront rapportés au flux entrant dans les stations d'épuration. Il est important de préciser que le facteur de correction appliqué aux flux sera différent de celui utilisé pour la première méthode (équation 10). En effet, dans cette méthode, il n'y a pas de rapport aux débits annuels par secteur d'activité comme précédemment. Le flux industriel correspond à la somme des flux des différents secteurs considérés (équation 11). Le facteur de correction des flux ne prendra en compte que le rapport des flux entrants dans le bassin versant du SIAAP (équation 12). Les formules utilisées pour le calcul des flux par la deuxième méthode sont regroupées dans le Tableau 88.

Tableau 88 : Synthèse des formules utilisées pour le calcul des flux (2ème méthode)

Flux industriel	$Flux_{industriel} = [Polluant] \times Q_{industriel}$	$Flux_{industriel}$: flux de l'industriel (kg/j) [Polluant] : concentration du polluant (kg/m^3) $Q_{industriel}$: débit de l'industriel (m^3/j)	(7)
Flux médian par secteur d'activité	$Flux_{Secteur} = médiane(Flux_{industriel}) \times 365$	$Flux_{Secteur}$: médiane des flux (kg/an)	(8)
Flux total par secteur d'activité	$Flux_{total} = Flux_{Secteur} \times nb_{sites}$	$Flux_{total}$: flux total par secteur d'activité (kg/an) nb_{sites} : nombre de sites présents sur le BV pour le secteur d'activité	(9)
Ajustement du flux du bassin versant	$F_{STEP} = \frac{Q_{SAV}}{\sum Q_{STEPs}} = 0{,}68$	Q_{SAV} : débit Seine Aval (m^3/j) $\sum Q_{STEPs}$: somme des débits des 6 stations gérées par le SIAAP (m^3/j)	(10)
Flux industriels	$Flux_{industriel} = \sum Flux_{Total}$	$Flux_{industriel}$: somme de tous les flux par secteur d'activité (kg/an)	(11)
Rapport industriel – BV SIAAP	$\%_{industriel} = \left(\frac{Flux_{industriel}}{Flux_{BV\ SIAAP}}\right) \times F_{STEP}$		(12)

Parallèlement au suivi des différents secteurs d'activités étudiés, une zone témoin a été délimitée au sein de notre sous-bassin versant des Hauts-de-Seine. Il s'agit d'une zone industrielle regroupant plus d'une cinquantaine de sites industriels. Cette zone est intéressante dans le sens où les rejets de chaque site convergent vers un seul exutoire avant d'entrer dans le réseau d'assainissement. Deux types d'approche ont été mises en place sur cette zone. La première concerne le suivi ponctuel de cette zone entre janvier 2011 et février 2012. La seconde a été basée sur le suivi temporel du rejet général de la zone sur une période de 7 heures avec un prélèvement ponctuel effectué toutes les 30 minutes. Cette approche a été mise en place afin de pallier la difficulté à installer un préleveur automatique dans le réseau.

2. Zone témoin : zone industrielle

2.1. Première approche : suivi ponctuel

Les phtalates et les alkylphénols ont fait l'objet d'un suivi ponctuel, dans notre zone témoin, entre janvier 2011 et février 2012. A noter que les prélèvements ont tous été effectués entre 06h30 et

12h00, par les équipes techniques de la SEVESC. Pour chaque échantillon, les paramètres globaux, communément utilisés pour représenter la qualité des eaux, ont systématiquement été analysés. Ainsi, ont été mesurés les demandes chimique et biochimique en oxygène sous 5 jours (DCO et DBO_5), les matières en suspension (MES) et l'azote Kjeldahl (NTK). Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire d'analyse du LCPP.

2.1.1. Paramètres globaux

Le Tableau 89 synthétise les résultats des paramètres globaux obtenus lors des 8 échantillons prélevés entre janvier 2011 et février 2012 sur la zone industrielle. Globalement, il existe une forte variabilité sur la zone témoin. En effet, des facteurs 6 et 7 ont été mesurés entre les valeurs minimales et maximales de DCO et DBO_5, respectivement. De plus, un facteur 11 a été relevé entre la valeur minimale et la valeur maximale de MES. Enfin, un facteur 4 a été rapporté sur l'azote Kjeldahl (NTK). Les effluents collectés dans le rejet général de la zone industrielle présentent une forte pollution carbonée, par rapport aux valeurs mesurées dans les émissaires parisiens (Chapitre 5, DCO = 428 mg $O_2.l^{-1}$ et DBO_5 = 195 mg $O_2.l^{-1}$), avec des valeurs moyennes en DCO et DBO_5 de 952 et 467 mg $O_2.l^{-1}$. D'autre part, le ratio DCO/DBO_5, communément utilisé pour représenter la biodégradabilité des effluents, oscille entre 1,7 et 2,8 (moyenne de 2,2 ± 0,3). Ces valeurs témoignent d'une biodégradabilité de ces effluents de facile à modérée (Tchobanoglous et al. 2003). La même tendance a été observée dans les émissaires parisiens (Chapitre 5, 2,3 ± 0,5). Enfin, les concentrations en azote Kjeldahl (55,8 ± 23,4 mg $N.l^{-1}$) témoignent de la présence d'un mélange d'effluents purement industriels à des effluents domestiques tels que des eaux de toilettes.

Tableau 89 : Concentrations des paramètres globaux dans la zone témoin

Date	Heure	DCO (mg $O_2.l^{-1}$)	DBO_5 (mg $O_2.l^{-1}$)	MES (mg.l^{-1})	NTK (mg $N.l^{-1}$)	Rapport DCO/DBO_5
05/01/2011	11:15	1 204	580	24	63,9	2,1
09/02/2011	09:15	411	170	130	50,2	2,4
02/03/2011	09:45	857	380	165	91,7	2,3
06/04/2011	10:25	1 100	570	100	63,1	1,9
17/05/2011	08:45	334	170	32	24,3	2,0
03/11/2011	10:45	1 920	915	268	52,4	2,1
16/01/2012	09:30	366	130	83	24,5	2,8
08/02/2012	11:45	1 421	820	240	76,1	1,7
Min		334	170	24	24,3	1,7
Médiane		979	475	115	57,8	2,1
Moyenne		952	467	130	55,8	2,2
Ecart-type		569	304	90	23,4	0,3
CV (%)		59,8	65,1	68,9	42,0	15,5
Max		1 920	915	268	91,7	2,8

2.1.2. Phtalates et alkylphénols

L'ensemble des résultats portant sur la contamination des phtalates et des alkylphénols dans les effluents du rejet général de la zone industrielle sont regroupés dans le Tableau 90. Parmi les 8 prélèvements, tous les composés ont, au minimum, été quantifiés à une reprise. Cependant, certains composés ont été quantifiés soit dans la phase dissoute, soit dans la phase particulaire, soit dans les deux phases. Seuls les BBP et OP n'ont, partiellement, pas été détectés dans la phase dissoute (< 0,20 µg.l^{-1}). En revanche, les autres composés ont systématiquement été observés à la fois dans les phases dissoute et particulaire. D'autre part, l'OP n'a pas été quantifié dans les 3 premiers échantillons car ce composé ne faisait pas partie de la liste des composés analysés à cette période. L'étude du comportement des phtalates et des alkylphénols au sein de la zone industrielle (Tableau 90) montre que le DEHP présente la concentration médiane la plus forte avec 28,34 µg.l^{-1}, devant le DEP (6,12

µg.l^{-1}), le NP (4,50 µg.l^{-1}), le DnBP (1,89 µg.l^{-1}), le BBP (1,88 µg.l^{-1}) et l'OP (0,29 µg.l^{-1}). Comme on peut le noter à partir de nos résultats, les niveaux observés sont relativement peu homogènes d'un jour à l'autre, mis à part pour un ou deux jours en particulier. En effet, des concentrations très largement supérieures aux autres ont été mesurées le 8 février 2012 pour le NP, le 03 novembre 2011 pour le DEHP et le 16 janvier 2012 pour le DEP et le DnBP. Ces fortes concentrations, par comparaison aux concentrations recensées durant les autres jours de prélèvement augmentent la dispersion temporelle des concentrations avec des écart-types relatifs (CV %) s'échelonnant de 33 et 41 % (respectivement pour l'OP et le BBP) à 101 et 149 % (respectivement pour le DEP et le DEHP) avec des valeurs intermédiaires pour le NP (68 %) et le DnBP (72 %). Ces différences importantes peuvent être expliquées par les variations de l'intensité de l'activité de certains industriels d'un jour à l'autre et d'une période à l'autre.

Tableau 90 : Concentrations (µg.l^{-1}) des phtalates et des alkylphénols dans la zone industrielle

Date	Heure	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
05/01/2011	11:15	12,98	1,06	1,89	39,95	4,89	-
09/02/2011	09:15	9,56	1,42	3,21	42,85	3,68	-
02/03/2011	09:45	5,25	1,95	2,41	39,59	3,71	-
06/04/2011	10:25	5,51	2,35	1,84	9,67	6,70	0,29
17/05/2011	08:45	2,68	1,12	0,76	2,13	3,58	0,47
03/11/2011	10:45	6,73	1,83	1,88	228,51	4,10	0,26
16/01/2012	09:30	35,10	6,12	< LD	19,10	7,14	< LD
08/02/2012	11:45	5,10	2,23	1,28	14,71	16,28	< LD
Min		2,68	1,06	0,76	2,13	3,58	0,26
Médiane		6,12	1,89	1,88	28,34	4,50	0,29
Moyenne		10,36	2,26	1,90	49,56	6,26	0,34
Ecart-type		10,48	1,63	0,78	73,91	4,28	0,11
CV (%)		101,1	72,2	41,3	149,1	68,4	32,7
Max		35,10	6,12	3,21	228,51	16,28	0,47

La Figure 46 synthétise la répartition des composés par famille dans les effluents du rejet général de la zone industrielle. Le DEHP représente 65,9 % du total des phtalates, suivi par le DEP (22,1 %). La somme DnBP + BBP ne représente que 12 % du total des phtalates des effluents. Cette répartition est cohérente avec les productions de ces composés à l'échelle européenne où le DEHP est le composé majoritaire et la somme DnBP + BBP représente 10 % de la production totale européenne. Concernant les alkylphénols, le NP représente 94,0 % de la somme totale. Cette distribution est également cohérente avec la littérature où les nonylphénols représentent 80 % de la production totale des alkylphénols. Les 20 % restant correspondant à la production des octylphénols (6,0 % du total des alkylphénols dans notre étude).

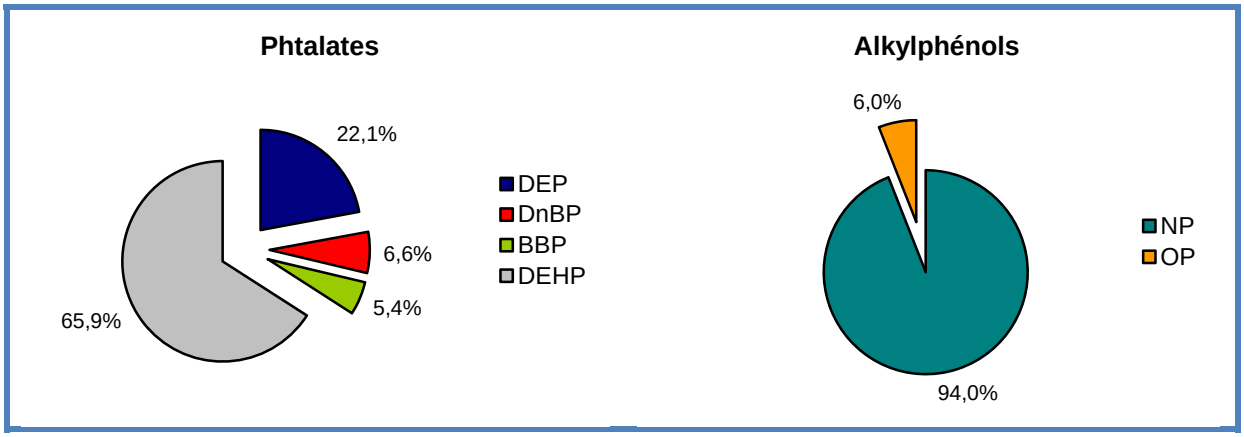


Figure 46 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les effluents de la zone indutrielle

Concernant les distributions, entre phases dissoute et particulaire, le DEP est moins présent dans la phase dissoute (73,5 %) que dans celles des grands émissaires parisiens et des eaux brutes de la station d'épuration de Seine Centre (93,6 et 89,1 %, respectivement). Le DnBP est plus présent dans la phase dissoute (61,0 %) que sur la phase particulaire (39,0 %). Enfin, le BBP et le DEHP sont principalement présents sur la phase particulaire (58,2 et 91,1 %, respectivement). Concernant les alkylphénols, le NP et l'OP seront principalement présents dans la phase dissoute (67,1 et 55,6 %, respectivement). La distribution du NP est intéressante dans la mesure où ce composé est considéré comme hydrophobe. Sa contribution à la phase particulaire devrait être plus importante, comme cela a été observé dans les émissaires parisiens ainsi que dans les eaux brutes de Seine Centre (48,6 et 54,8 %). Contrairement aux émissaires parisiens, l'incertitude entourant la distribution entre phase dissoute et phase particulaire est moins significative avec un coefficient de variation inférieur à 22 % pour tous les composés avec des valeurs de 9,8 % pour le DEHP, 17,5 % pour le BBP, 19,7 % pour le NP, 20,6 % pour le DEP et 22,0 % pour le DnBP. Aucun coefficient de variation n'a été calculé pour l'OP car ce dernier n'a été quantifié qu'à une seule reprise sur les deux phases d'un même échantillon.

Les teneurs des phtalates et des alkylphénols mesurées dans les effluents de la zone industrielle sont regroupées dans le Tableau 91. L'étude des teneurs en phtalates et alkylphénols montre une prédominance du DEHP (210,62 mg/kg), suivi par le DEP (20,25 mg/kg), le BBP (11,34 mg/kg), le NP (8,87 mg/kg) et le DnBP (6,16 mg/kg). Enfin, l'OP est quantifié à une teneur de 2,94 mg/kg. Des teneurs similaires en DEHP, OP et NP ont été mesurées dans les émissaires parisiens ; 238,00 mg/kg pour le DEHP, 11,55 mg/kg pour le NP et 3,10 mg/kg pour l'OP. Comme on peut le noter à partir de nos résultats, les teneurs observées sont relativement hétérogènes d'un jour à l'autre, essentiellement pour le DEP, le BBP, le DEHP et le NP. En effet, des coefficients de variation de 128, 141, 129 et 115 % ont été calculés pour ces composés, respectivement. L'incertitude encadrant le DnBP est légèrement plus faible avec un CV de 82 % et seulement une ou deux teneurs qui diffèrent de la population de données. L'incertitude encadrant la teneur de l'OP est de 83 %, cependant, seulement 3 teneurs ont pu être mesurées durant nos campagnes. Ces fortes disparités entre les teneurs mesurées montrent la nature différente des particules en suspension dans les effluents de la zone industrielle. Ces natures différentes pourraient s'expliquer par la prépondérance d'une activité différente selon le jour de prélèvement. Ceci renforce l'idée de la forte variabilité entourant la pollution des sites industriels dans la mesure où celle-ci est dépendante de l'activité de ces sites.

Tableau 91 : Teneurs (mg/kg) des phtalates et des alkylphénols dans la zone industrielle

Date	Heure	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
05/01/2011	11:15	143,75	24,58	78,75	1 615,00	87,08	-
09/02/2011	09:15	39,00	4,54	16,46	313,85	8,38	-
02/03/2011	09:45	18,58	4,99	11,34	225,27	5,62	-
06/04/2011	10:25	5,67	6,69	12,91	92,27	9,36	2,94
17/05/2011	08:45	21,91	9,55	7,08	46,03	33,02	6,49
03/11/2011	10:45	1,46	5,63	3,25	843,28	6,90	0,97
16/01/2012	09:30	121,34	11,78	< LD	195,98	60,13	< LD
08/02/2012	11:45	0,68	1,71	3,13	57,57	4,73	< LD
Min		0,68	1,71	3,13	46,03	4,73	0,97
Médiane		20,25	6,16	11,34	210,62	8,87	2,94
Moyenne		44,05	8,68	18,99	423,66	26,90	3,46
Ecart-type		56,37	7,13	26,82	545,77	31,07	2,80
CV (%)		128,0	82,1	141,2	128,8	115,5	80,7
Max		143,75	24,58	78,75	1 615,00	87,08	6,49

A l'échelle nationale, aucune étude n'est disponible sur la contamination en phtalates et en alkylphénols d'une zone industrielle de la taille de notre zone témoin. En revanche, à l'échelle

internationale, Sanchez-Avila et al. (2009) rapportent des concentrations allant de 22,20 à 53,60 µg.l^{-1} pour le DEP, de 8,00 à 36,40 µg.l^{-1} pour le DEHP, jusqu'à 10,00 µg.l^{-1} de BBP, de 8,60 à 79,80 µg.l^{-1} de NP et jusqu'à 114 µg.l^{-1} d'OP. Compte tenu de l'incertitude importante entourant les concentrations mesurées dans les rejets industriels, nous pouvons en conclure que les concentrations mesurées dans notre étude sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Sanchez-Avila et al. (2009), exception faite du NP et de l'OP pour lesquels nos valeurs sont inférieures. Enfin, Vethaak et al. (2005) rapportent des concentrations dans des effluents industriels légèrement inférieures à celles mesurées durant nos campagnes : de 0,35 à 5,20 µg.l^{-1} de DEP, de 0,17 à 1,30 µg.l^{-1} de BBP, de 1,00 à 15,00 µg.l^{-1} de DEHP et de 0,44 à 3,90 µg.l^{-1} de NP. Cependant, ces mêmes auteurs rapportent des concentrations similaires en OP (de 0,16 à 0,53 µg.l^{-1}).

2.2. Deuxième approche : suivi temporel

Les phtalates et les alkylphénols ont fait l'objet d'un suivi continu sur 7 heures, avec un prélèvement toutes les 30 minutes (entre 08h45 et 15h15), dans notre zone témoin. Pour chaque échantillon, les paramètres globaux ont systématiquement été analysés. Ainsi, ont été mesurés les demandes chimique et biologique en oxygène sous 5 jours (DCO et DBO_5), les matières en suspension (MES) et l'azote ammoniacal (NH_4^+). Dans cette étude, l'azote ammoniacal a été préféré à l'azote Kjeldahl afin d'identifier une possible corrélation entre les phtalates et les alkylphénols et l'ammonium, polluant caractéristique d'une pollution d'origine humaine. Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire d'analyse du LCPP.

2.2.1. Paramètres globaux

La Figure 47 synthétise les résultats des paramètres globaux, sous la forme de pollutogrammes, obtenus pour les 14 échantillons prélevés entre 08h45 et 15h15 le 3 novembre 2012 sur la zone industrielle.

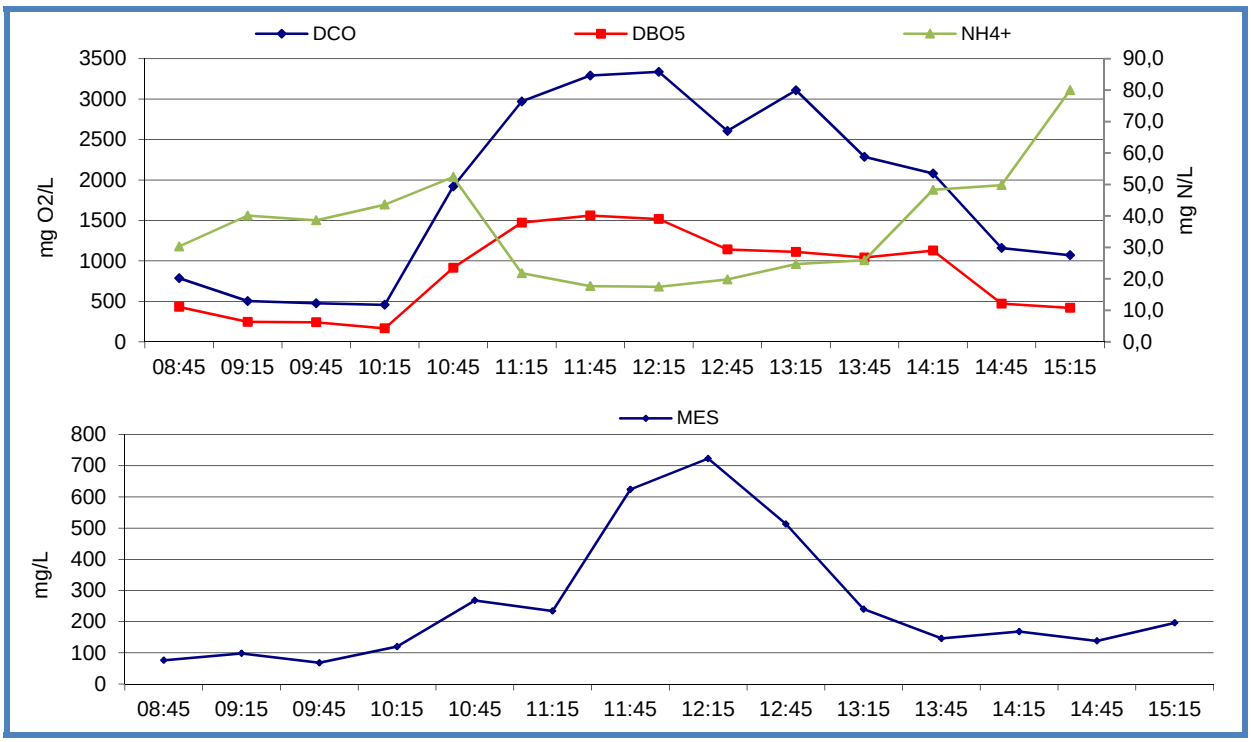


Figure 47 : Pollutogrammes des paramètres globaux dans les effluents de la zone industrielle – campagne du 3 novembre 2011

Les pollutogrammes de la pollution carbonée (DCO et DBO_5) et des matières en suspension témoignent de la présence d'une évolution de l'activité au cours du temps sur la zone industrielle, avec un maximum d'intensité à 12h00. Il est intéressant de noter que le profil de l'azote est antagoniste à ceux de la DCO, de la DBO_5 et des MES. En effet, les maximums sont atteints pour 10h45 et 15h15, périodes correspondant aux valeurs minimums pour la DCO. Or la pollution azotée est assimilée à une pollution d'origine domestique. Cette anti-corrélation met en évidence la prédominance des activités industrielles dans le rejet de la zone industrielle, mis à part aux deux pics énoncés précédemment. Cette augmentation de la proportion de l'azote ammoniacal en fin de journée correspond à la fin de l'activité de certains sites industriels et à la prépondérance des rejets domestiques à partir d'une certaine heure, due essentiellement aux eaux vannes des différents sites. Cette hypothèse est à considérer avec prudence car aucune information n'est disponible quant au rythme de l'activité de certains sites présents dans la zone (2x8, 3x8, journée continue, etc.). Il est également intéressant de noter que pendant plus de 3h30, le rejet de la zone industrielle dépasse le seuil autorisé, en DCO (2 000 mg $O_2.l^{-1}$), pour les installations classées.

2.2.2. Phtalates et alkylphénols

L'ensemble des résultats portant sur l'évolution de la contamination en phtalates et alkylphénols dans le rejet général de la zone industrielle au cours de la journée du 3 novembre 2011 sont regroupés en Tableau 92.

Tableau 92 : Suivi continu des concentrations en phtalates et alkylphénols dans la zone industrielle

Heure	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
08:45	5,39	2,24	0,28	15,49	3,58	< LD
09:15	3,69	1,62	< LD	10,10	2,67	0,05
09:45	2,12	1,20	0,50	7,53	2,30	0,03
10:15	3,44	1,31	1,44	18,71	4,75	0,05
10:45	6,73	1,83	1,88	228,51	4,10	0,26
11:15	12,02	5,23	1,02	234,79	6,50	0,05
11:45	10,98	1,62	3,59	353,75	5,55	0,08
12:15	14,30	9,36	3,90	1 182,71	9,02	0,64
12:45	11,97	5,36	< LD	1 078,22	11,66	0,64
13:15	11,39	4,78	< LD	257,84	11,78	0,72
13:45	15,13	5,75	< LD	121,01	10,21	0,68
14:15	9,79	1,91	< LD	91,64	7,88	0,56
14:45	6,74	0,58	0,68	35,21	9,39	0,39
15:15	11,27	0,81	1,98	61,40	5,10	0,30
Min	2,12	0,58	0,28	7,53	2,30	0,03
Médiane	10,39	1,87	1,44	106,33	6,03	0,30
Moyenne	8,93	3,11	1,70	264,07	6,75	0,34
Ecart-type	4,19	2,56	1,30	383,60	3,24	0,28
CV (%)	47,0	82,2	76,6	145,3	48,0	80,7
Max	15,13	9,36	3,90	1 182,71	11,78	0,72

L'étude des concentrations en phtalates et alkylphénols regroupées dans le Tableau 92 nous informent que plusieurs composés suivent une évolution liée à l'augmentation de l'activité sur la zone industrielle. Ainsi, tous les composés, exception faite du BBP qui n'est pas quantifié pendant une période de 2 heures (entre 12h45 et 14h45) suivent, globalement, le même profil que pour les paramètres globaux détaillé précédemment, avec des pics d'intensité différents selon les composés. Le DEP atteint son maximum à 13h45, le DEHP à 12h15, le NP entre 12h45 et 13h15, l'OP à 13h15 et enfin le DnBP à 12h15. Néanmoins tous ces composés possèdent leur maximum durant la période maximale d'activité (de 3h30) entre 10h45 et 14h15 délimitée par le dépassement de seuil en DCO.

Les résultats des concentrations en phtalates et alkylphénols dans le rejet de la zone industrielle (Tableau 92) soulignent la prépondérance du DEHP (de 84,6 ± 12,2 %) suivi par le DEP (10,5 ± 8,0 %), le DnBP (3,6 ± 3,8 %) et le BBP (2,0 ± 1,8 %). Il est intéressant de noter que pendant une période de 2 heures et demie (de 10h45 à 13h15), le DEHP représente plus de 90 % du total des phtalates. Cette distribution coïncide avec la forte augmentation de ce composé dans le rejet de la zone au cours de l'étude, avec des valeurs pouvant atteindre 1 180 $\mu g.l^{-1}$, soit 900 fois la NQE en vigueur (1,3 $\mu g.l^{-1}$). Concernant le NP, ce dernier représente 96,0 % (± 2,4 %) du total des alkylphénols. L'OP ne compte que pour les 4,0 % restant (± 2,4 %).

Quelle que soit la période étudiée, l'OP et le DEP sont majoritaires dans la phase dissoute (de 82,3 à 97,6 % pour le DEP et de 54,7 à 96,7 % pour l'OP) avec des valeurs moyennes au cours de la journée de 79,4 et 90,0 %, respectivement. Le DEHP, quant à lui, est principalement présent dans la phase particulaire (de 73,0 à 99,9 %) avec une moyenne de 94,2 %. Le DnBP et le BBP sont légèrement plus particulaire que dissous (de 10,3 à 97,8 % et de 19,1 à 87,2 %, respectivement avec des valeurs moyennes de 75,4 % pour le DnBP et de 61,1 % pour le BBP), cependant leur répartition oscille entre phase dissoute et phase particulaire tout au long de la journée. Ce phénomène a déjà été observé pour le DnBP dans les eaux brutes de la station d'épuration de Seine Centre. Enfin, tout comme l'OP, le NP est préférentiellement présent dans la phase dissoute (de 35,8 à 92,3 %).

Les évolutions intra-journalières des teneurs des phtalates et des alkylphénols sont illustrées en Annexe 5. Plusieurs profils s'opposent au sein de ces composés. Le DEHP possède une évolution de la teneur liée à l'activité du site. En effet, le maximum est atteint pendant la période de dépassement de seuil observée sur la DCO. Les particules sont donc de plus en plus chargées en DEHP au fur et à mesure que l'activité de la zone industrielle augmente. A l'opposé, le DEP et le NP ont des variations aléatoires de leur teneur au cours de la journée, avec plusieurs maximums et minimums atteints au cours de l'activité. Cette tendance souligne que la pollution de ces composés dans la zone industrielle est majoritairement due à une pollution dissoute. Ceci est renforcé par la répartition de ces composés sur les différentes phases, discutées ci-dessus. Cependant, la teneur maximale du DEP (7,99 mg/kg) est obtenue au même moment que celle du DEHP, à 12h45. L'OP n'a pas été systématiquement quantifié sur la phase particulaire au cours de cette étude. Cependant, les teneurs mesurées tendent à obtenir le même profil que pour le NP et le DEP. Enfin, le DnBP possède un profil plus haché que les autres composés. Même si ce composé semble suivre l'activité de la zone, le maximum atteint est décalé par rapport à celui du DEHP. En effet, la teneur maximale du DEHP (2 100 mg/kg) est obtenue à 12h45 et celle du DnBP (37,83 mg/kg) est obtenue à 13h45. Quant au BBP, aucun profil n'a pu être établi en raison de sa faible fréquence de quantification sur la phase particulaire.

3. Rejets industriels dans les réseaux d'assainissement franciliens

Les données obtenues dans le cadre de cette étude des rejets industriels concernent une trentaine de sites (33) répartis dans le département des Hauts-de-Seine (92). Au total 101 prélèvements ont été réalisés et correspondent à des rejets industriels dans le réseau d'assainissement. Pour chaque rejet analysé, on dispose de la concentration mesurée pour chaque phtalate et alkylphénol et systématiquement des paramètres globaux, communément utilisés pour déterminer la qualité des eaux usées. Ainsi, ont été analysés les demandes chimiques et biologiques en oxygène (DCO et DBO_5) ainsi que les MES. Dans cette étude l'azote Kjeldahl (NTK) a été préféré à l'azote ammoniacal. Les prélèvements ont été réalisés lors des heures de fonctionnement des sites, c'est-à-dire entre 06h00 et 17h00. D'autre part, quand cela était possible, des échantillons moyens 24 heures ont été mis en œuvre (25 % des échantillons analysés). Il est important de noter que tous les sites (à l'exception d'un seul qui rejette directement dans le milieu naturel) sont raccordés au réseau d'assainissement.

Les rejets mesurés sont en majorité des rejets d'eaux industrielles après traitement, c'est-à-dire que la majorité des sites étudiés possèdent des stations de traitement des effluents industriels, permettant la réduction de la pollution avant rejet dans le réseau collectif (neutralisation, décantation physico-chimique, …). La Figure 48 illustre la répartition des échantillons prélevés et des sites étudiés en fonction des secteurs d'activités. Globalement, mis à part pour certains secteurs (Industries Cosmétiques), la répartition des sites suivis est représentative de celle du département des Hauts-de-Seine. En revanche, le constat est tout autre pour la répartition des échantillons. En effet, la fréquence de contrôle de certains secteurs n'a pas permis d'obtenir un nombre suffisant de données, notamment pour les industries cosmétiques et le nettoyage de véhicules..

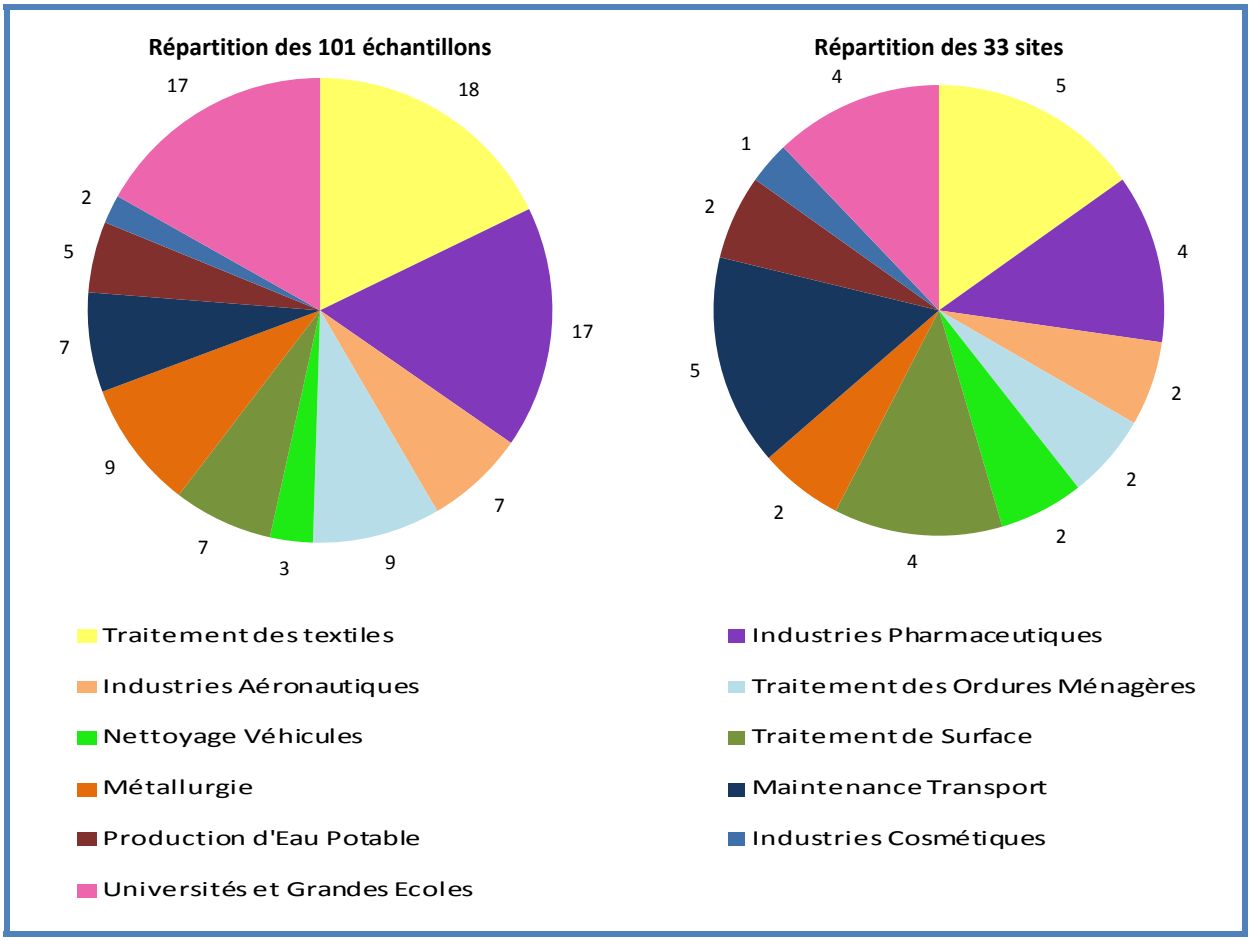


Figure 48 : Répartition des échantillons et des sites étudiés en fonction des différents secteurs d'activité

3.1. Paramètres globaux

La Figure 49 illustre les concentrations en DCO et DBO_5 mesurées dans les différents secteurs industriels. Globalement, les secteurs du traitement de textiles, des industries pharmaceutiques et de la maintenance des transports en commun présentent les concentrations médianes les plus importantes, avec des valeurs de 1 310, 553 et 545 mg $O_2.l^{-1}$, respectivement. Il est intéressant de noter que plusieurs sites industriels des industries pharmaceutiques et du traitement de textiles échantillonnés au cours des différentes campagnes de prélèvement entre novembre 2010 et avril 2012 ont dépassés les seuils réglementaires en DCO (2 000 mg $O_2.l^{-1}$). Comparativement, des concentrations de l'ordre de 430 et 500 mg $O_2.l^{-1}$ ont été mesurées, respectivement, dans les émissaires parisiens et les eaux brutes de la station d'épuration de Seine Centre (représentatifs d'une pollution d'origine domestique – Chapitre 5). *A contrario*, les secteurs de la production d'eau potable, de nettoyage des véhicules, de la métallurgie et du traitement des ordures ménagères

témoignent de concentrations médianes nettement inférieures aux autres secteurs, avec des valeurs respectives de 15, 29, 101 et 169 mg $O_2.l^{-1}$.

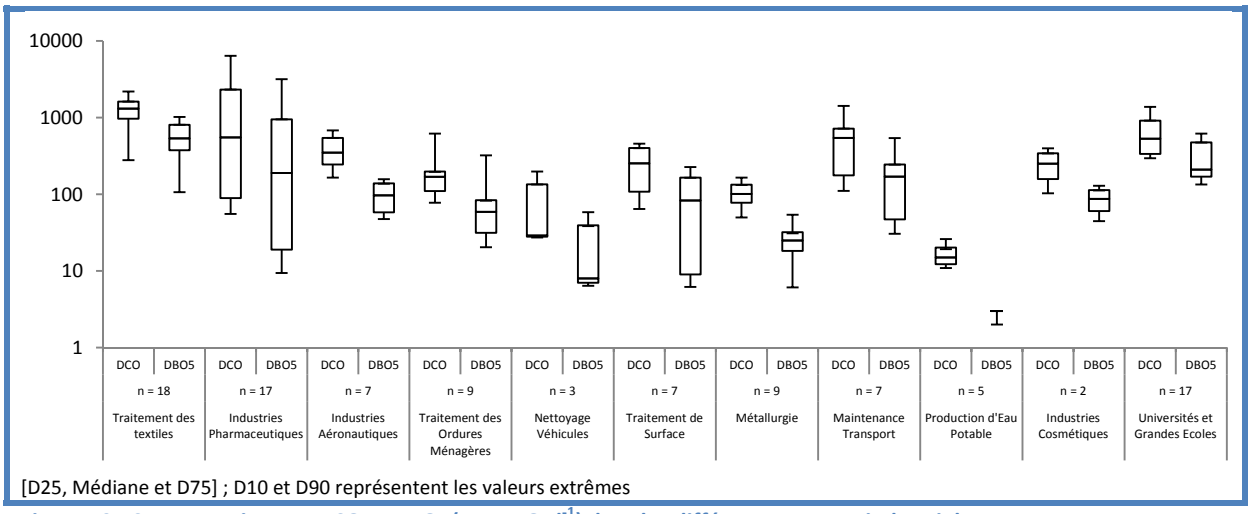


Figure 49 : Concentrations en DCO et DBO_5 (en mg $O_2.l^{-1}$) dans les différents secteurs industriels

La Figure 50 illustre les concentrations en MES mesurées dans les eaux usées des différents secteurs industriels. Les universités et grandes écoles ainsi que les industries du traitement de textiles et de la maintenance des transports en commun présentent les concentrations en MES les plus élevées, avec des concentrations respectives de 250, 139 et 97 $mg.l^{-1}$. A l'inverse, des concentrations de l'ordre de 9 à 12 $mg.l^{-1}$ ont été mesurées dans les effluents des sites de nettoyage de véhicules ainsi que dans les industries cosmétiques et aéronautiques. Globalement, mis à part pour les universités et grandes écoles, les concentrations en MES mesurées dans les différents secteurs industriels sont significativement plus faibles que celle mesurées dans les émissaires parisiens (234 $mg.l^{-1}$) et en entrée de SEC (315 $mg.l^{-1}$). On peut supposer que la nature des MES est différente entre celles d'origine industrielle et celles retrouvées en fin de réseau d'assainissement.

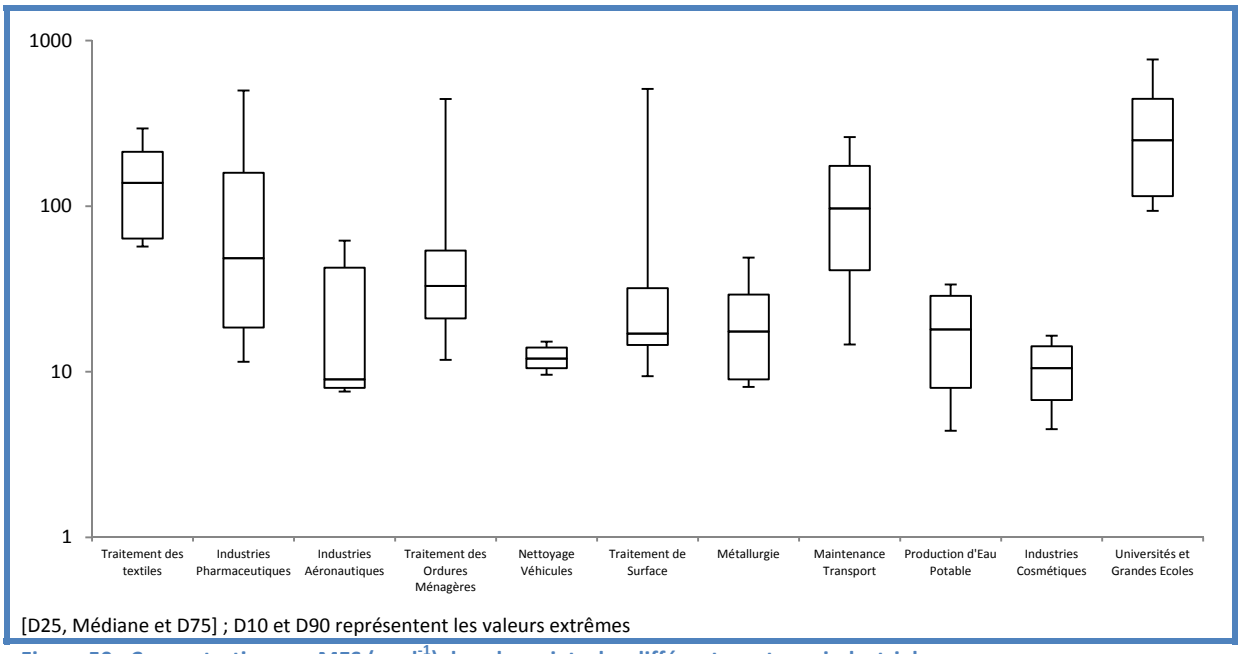
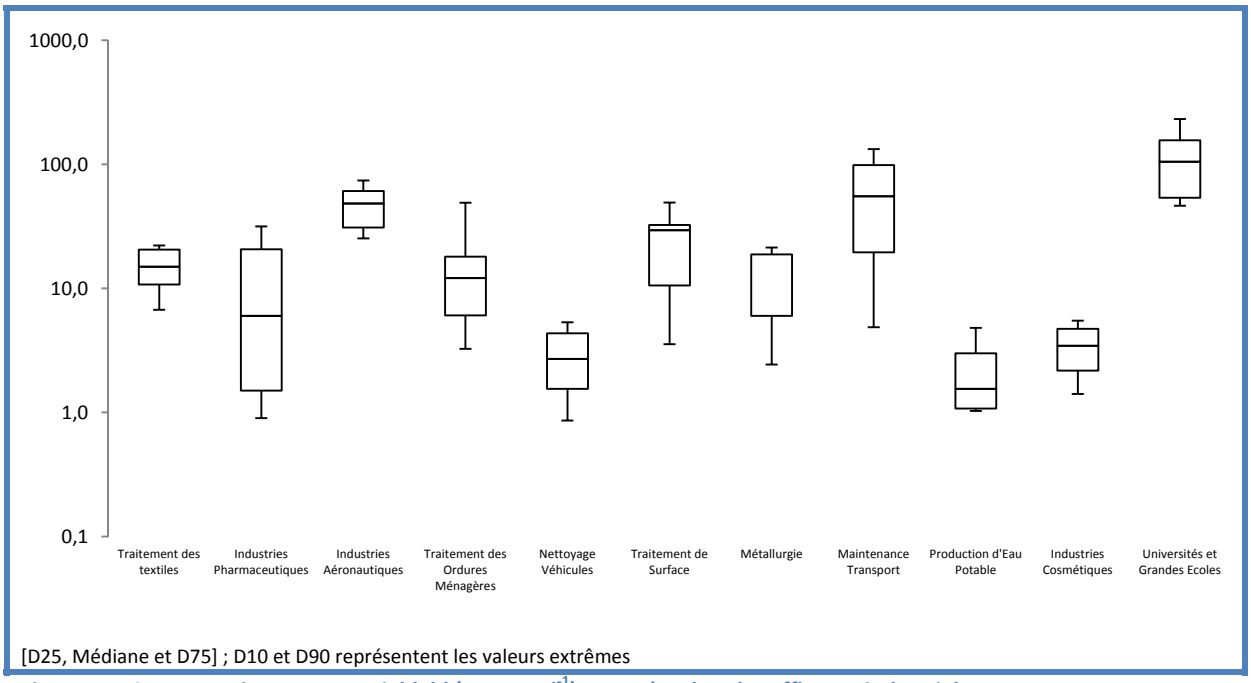


Figure 50 : Concentrations en MES ($mg.l^{-1}$) dans les rejets des différents secteurs industriels

Enfin la Figure 51 présente les concentrations en azote Kjeldahl mesurées dans les effluents des différents sites industriels échantillonnés. Globalement, les sites des universités et grandes écoles, de maintenance des transports en commun et des industries aéronautiques présentent les concentrations en NTK les plus importantes avec des valeurs de 105, 55 et 48 mg $N.l^{-1}$. Des valeurs similaires ont été mesurées dans les émissaires parisiens (59 mg $N.l^{-1}$) ainsi que dans les eaux brutes de SEC (53 mg $N.l^{-1}$). *A contrario*, des concentrations oscillant entre 2 et 6 mg $N.l^{-1}$ ont été mesurées dans les eaux usées prélevées sur des sites de production d'eau potable, de nettoyage de véhicules ainsi que dans les industries cosmétiques et pharmaceutiques. Ces différences de concentrations entre les différents secteurs mettent en exergue la présence de rejets d'eau vannes et/ou grises avec les rejets des activités purement industrielles présents sur plusieurs sites industriels. En effet, l'azote Kjeldahl est considéré comme traceur de l'activité humaine dans les zones urbaines.



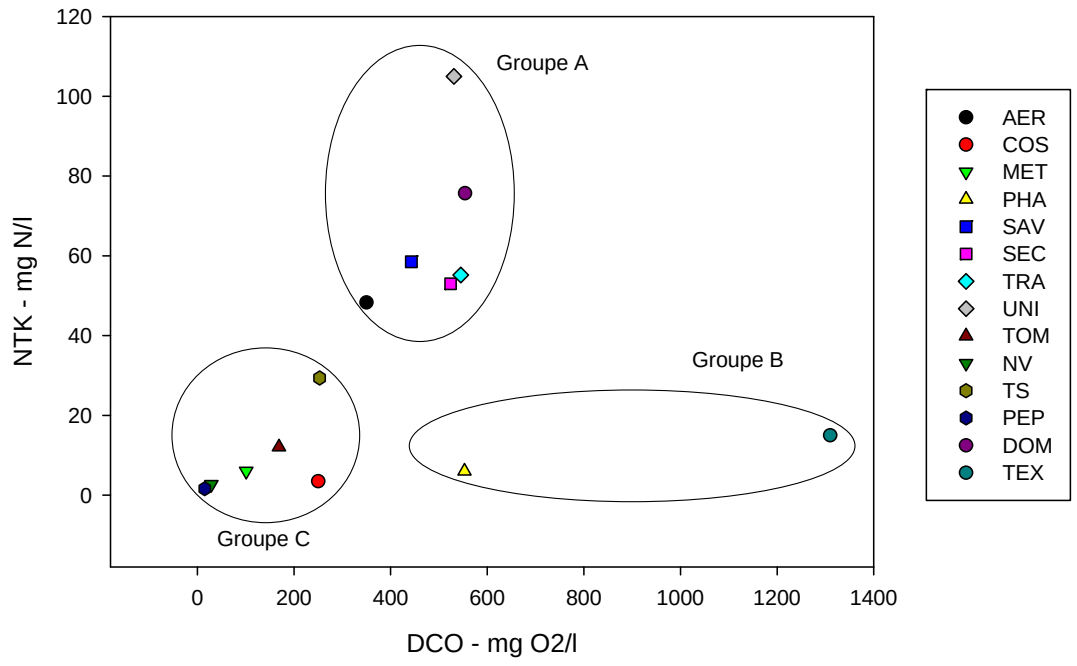
[D25, Médiane et D75] ; D10 et D90 représentent les valeurs extrêmes

Figure 51 : Concentration en azote Kjeldahl (en mg $N.l^{-1}$) mesurées dans les effluents industriels

Les concentrations en DCO, DBO_5, MES et NTK mesurées dans les différents secteurs industriels témoignent de la forte variabilité, tant spatiale que temporelle, qui entoure la qualité des eaux usées industrielles. Pourtant, plusieurs secteurs se démarquent et témoignent de contaminations plus importantes, tels que les secteurs du traitement de textiles, de la maintenance des transports en commun ou encore les universités et grandes écoles. D'autre part, les différences observées entre différents sites, appartenant parfois à un même secteur d'activité, souligne la présence de station de traitement des effluents industriels sur les sites qui présentent les concentrations les plus faibles. Cependant, plusieurs sites possédant le même type d'installation de traitement ont montré des concentrations résiduelles encore importantes. Ce phénomène met en évidence que, même si globalement les traitements sont efficaces, ces derniers ne sont pas toujours adaptés au type d'effluents sortant de certains sites industriels.

La Figure 52 illustre la régression entre les valeurs d'azote Kjeldahl et de DCO des différents secteurs industriels, des émissaires de Seine Aval, des eaux brutes de Seine Centre et des effluents domestiques. Cette figure permet de distinguer 3 types d'effluents. Le groupe A comprend les effluents dont les concentrations en NTK et DCO sont proches de 50 mg $N.l^{-1}$ et 500 mg $O_2.l^{-1}$, respectivement. Il est composé des eaux brutes de Seine Centre, des effluents domestiques, des émissaires de Seine Aval, des sites de maintenance des transports en commun, des universités et des

industries aéronautiques. Le deuxième groupe comprend des effluents où la concentration en azote Kjeldahl est faible (inférieur à 20 mg $N.l^{-1}$) mais où la concentratin en DCO est importante (supérieure à 500 mg $O_2.l^{-1}$). Ce groupe est composé par les industries pharmaceutiques et le traitement des textiles. Enfin, le troisième groupe comprend des secteurs où les concentrations en NTK et DCO sont inférieures à 35 mg $N.l^{-1}$ et 300 mg $O_2.l^{-1}$, respectivement. Ce groupe est composé du traitement de surface, du traitement des ordures ménagères, des industries cosmétiques, des sites de production d'eau potable, des sites de nettoyage des véhicules et de la métallurgie.



AER : industries aéronautiques ; COS : industries cosmétiques ; MET : métallurgie ; PHA : industries pharmaceutiques ; SAV : émissaires Seine Aval ; SEC : STEP Seine Centre ; TRA : maintenance des transports en commun ; UNI : universités ; TOM : traitement des ordures ménagères ; NV : nettoyage des véhicules ; TS : traitement de surface ; PEP : production d'eau potable ; DOM : domestique ; TEX : traitement des textiles

Figure 52 : Régression NTK vs DCO pour les rejets industriels et domestiques

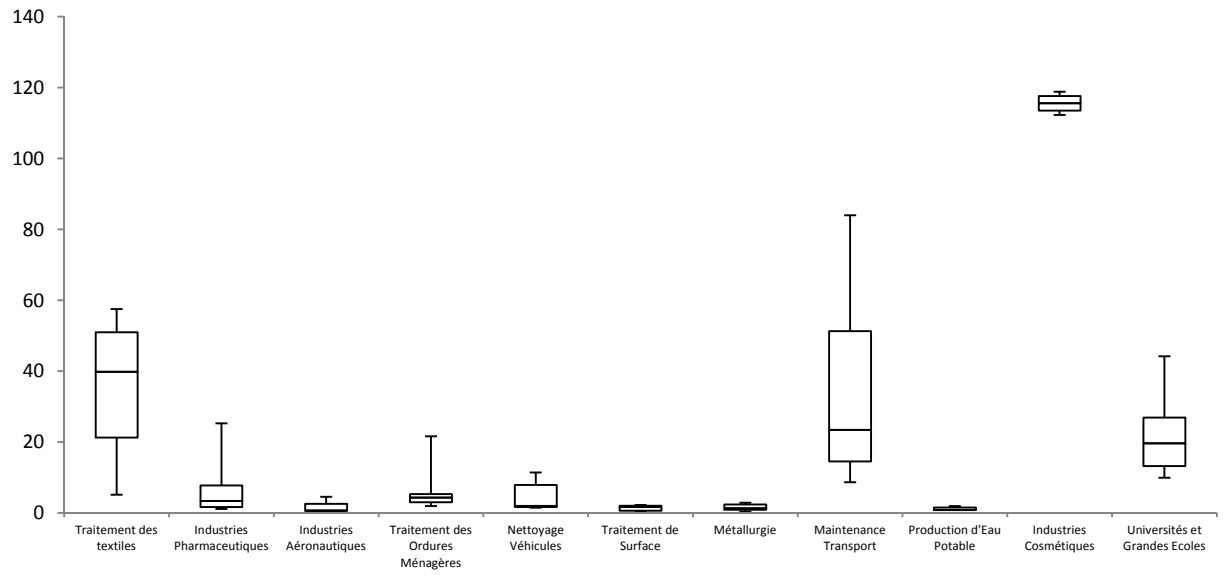
3.2. Phtalates et alkylphénols

En raison de la diversité des applications industrielles de certains composés au sein des deux familles de polluants, cette partie s'attachera à détailler les résultats composé par composé. Ainsi, seront traités au cours de cette partie, les concentrations, les teneurs ainsi que la répartition entre les phases dissoute et particulaire pour chaque composé selon les différents secteurs d'activités considérés.

3.2.1. Diéthyle phtalate (DEP)

Le DEP est un phtalate dont la production annuelle européenne avoisinait les 10 000 tonnes en 1999 (Chemical-Daily 2001). Les caractéristiques physico-chimiques de ce composé rendent son emploi efficace dans les cosmétiques et les produits de soin corporels. D'autre part, ce composé est également utilisé dans les emballages alimentaires et les composants automobiles (cf. Chapitre 1). La Figure 53 illustre les concentrations en DEP mesurées dans les eaux usées prélevées dans les

différents secteurs industriels. Globalement, le DEP est principalement présent dans les secteurs des industries cosmétiques, du traitement de textiles, de la maintenance des transports en commun et des universités et grandes écoles avec des concentrations respectives de 116, 40, 23 et 20 µg.l^{-1}. A l'inverse, ce composé a été très peu quantifié dans les autres rejets avec des concentrations médianes toutes inférieures à 5 µg.l^{-1} et seulement une à deux valeurs extrêmes supérieures à 20 µg.l^{-1}, et uniquement dans les industries pharmaceutiques et le traitement des ordures ménagères. Si pour les industries cosmétiques, la présence de DEP peut être directement liée à la production des produits cosmétiques, les concentrations en DEP mesurées dans les 3 autres secteurs prépondérants peuvent être assimilées à des transferts d'activités domestiques vers des activités industrielles, c'est-à-dire, les eaux vannes pour les universités et le nettoyage des vêtements pour le traitement de textiles. A titre de comparaison, des concentrations en DEP oscillant entre 0,4 et 5,2 µg.l^{-1}, entre 22,2 et 53,6 µg.l^{-1} et entre 1,0 et 100 µg.l^{-1} ont été mesurées dans des effluents industriels hollandais, espagnols et américains, respectivement (Jackson &Sutton 2008, Sanchez-Avila et al. 2009, Vethaak et al. 2005).



[D25, Médiane et D75] ; D10 et D90 représentent les valeurs extrêmes

Figure 53 : Concentrations en DEP (en µg.l^{-1}) dans les rejets industriels

La Figure 54 illustre les teneurs en DEP mesurées dans les particules des rejets industriels. L'étude de ces teneurs indique que les particules des industries cosmétiques sont les plus chargées en DEP avec une teneur médiane de 113 mg/kg. Les autres particules chargées en DEP proviennent des secteurs du nettoyage des véhicules, et dans une moindre mesure, de la maintenance des transports en commun, avec des teneurs variant entre 13 et 120 mg/kg (médiane de 67 mg/kg) et entre 1 et 205 mg/kg (médiane de 13 mg/kg), respectivement. Globalement, mis à part pour les trois secteurs préalablement cités, les teneurs en DEP varient entre 5 à 10 mg/kg. Des teneurs voisines de 3 et 4 mg/kg ont été mesurées dans les émissaires parisiens et les eaux brutes de Seine Centre, respectivement. L'étude de la répartition du DEP entre les phases dissoute et particulaire montre que généralement ce composé présente une affinité plus forte pour la phase dissoute (entre 78,1 et 99,9 %, médiane de 89,2 %). Des répartitions similaires ont été observées dans les eaux brutes de SEC (89,1 %) et dans les émissaires de SAV (93,6 %).

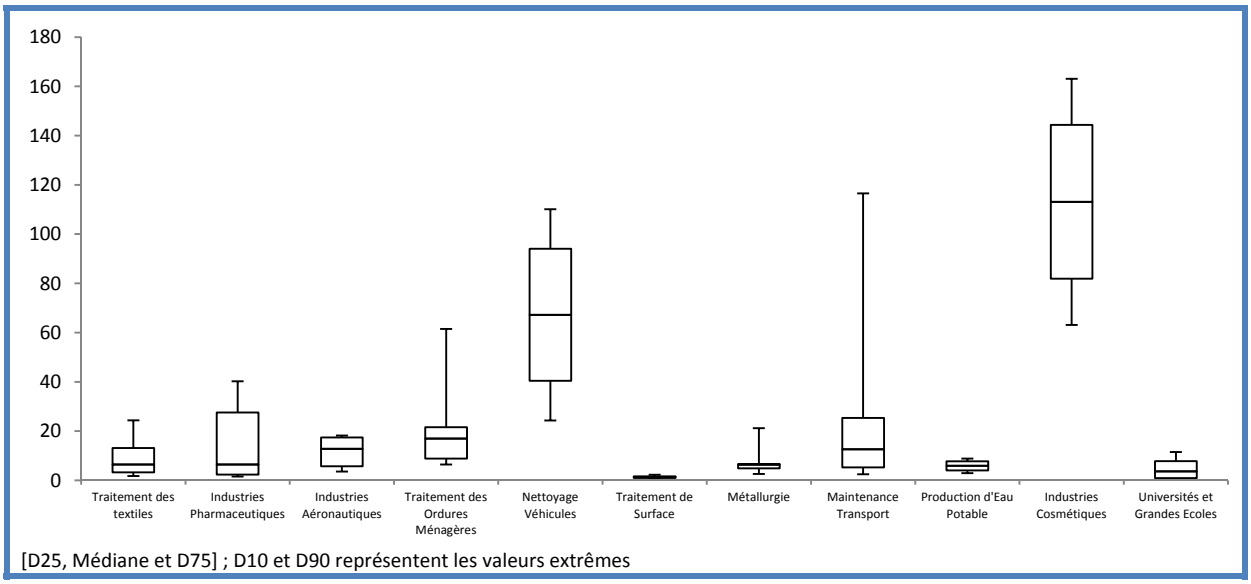


Figure 54 : Teneurs en DEP (en mg/kg) dans les rejets industriels

3.2.2. Di-n-butyle phtalate (DnBP)

La production européenne du DnBP en 1998 était estimée à 26 000 tonnes. Cette production en faisait le troisième phtalate le plus produit et consommé en Europe dans les années 1990-2000. Depuis, des restrictions d'usage et de consommation au niveau Européen sont venus réduire l'utilisation de ce composé au profit de phtalates plus lourds tels que le DiNP et le DiDP. Ce composé a été principalement utilisé dans les cosmétiques, les adhésifs, les encres pour imprimantes et en tant qu'agent anti-moussant. La Figure 55 illustre les concentrations en DnBP mesurées dans les rejets industriels des différents secteurs. Globalement, ce composé présente des concentrations médianes toutes inférieures à 5 µg.l^{-1}. Pourtant des concentrations jusqu'à 20-30 µg.l^{-1} ont été mesurées dans différents rejets de production d'eau potable et dans les effluents des sites de maintenance des transports en commun.

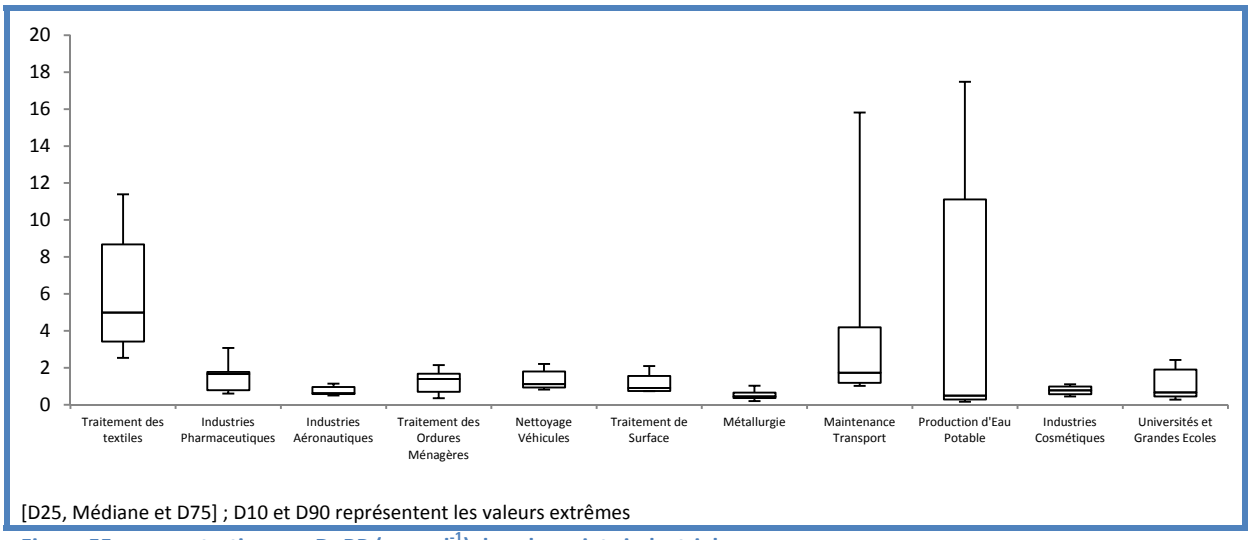
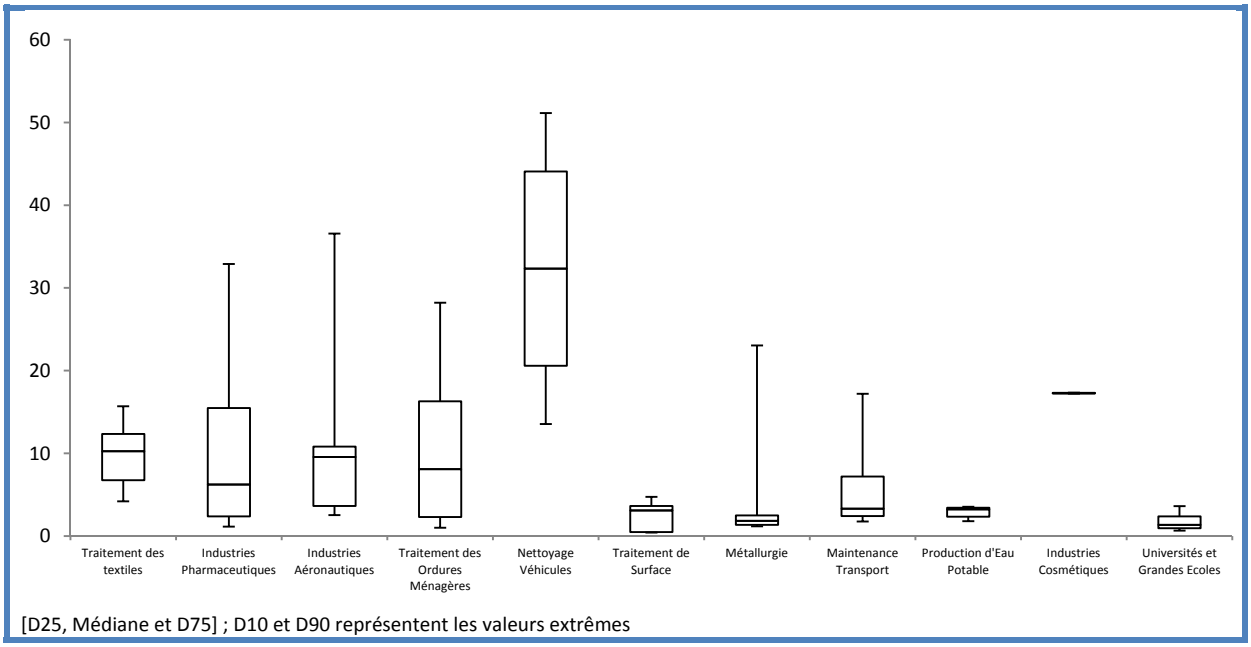


Figure 55 : concentrations en DnBP (en µg.l^{-1}) dans les rejets industriels

A titre de comparaison, des concentrations du même ordre de grandeur et oscillant entre 2 et 6 µg.l^{-1} (médiane de 3,81 µg.l^{-1}) et entre 1 et 3 µg.l^{-1} (médiane de 1,29 µg.l^{-1}) ont été mesurées dans les eaux brutes de SEC et les émissaires parisiens, respectivement. Au niveau international, des

concentrations de 0,7 à 21,0 µg.l^{-1} ont été mesurées dans des effluents hollandais (Vethaak et al. 2005) et entre 0,4 et 120 µg.l^{-1} dans des eaux usées industrielles américaines (Jackson &Sutton 2008).

La Figure 56 illustre les teneurs en DnBP mesurées dans les différents secteurs industriels. Contrairement aux concentrations, l'étude des teneurs en DnBP montre plusieurs secteurs prépondérants tels que le nettoyage de véhicules et les industries cosmétiques avec des teneurs médianes de 32 et 17 mg/kg, respectivement. Ensuite, suivent deux groupes de secteurs ; le premier avec des teneurs médianes qui oscillent entre 6 et 10 mg/kg (traitement de textiles, industries pharmaceutiques et aéronautiques et le traitement des ordures ménagères) et le second avec des teneurs médianes variant entre 1 et 3 mg/kg (traitement de surface, métallurgie, maintenance des transports en commun, production d'eau potable et les universités et grandes écoles). D'autre part, les teneurs du premier groupe coïncident avec celles mesurées dans les eaux brutes de Seine Centre (de 2 à 10 mg/kg, médiane de 6 mg/kg) tandis que celles du deuxième groupe sont similaires à celles mesurées dans les émissaires de Seine Aval (de 0,2 à 14 mg/kg, médiane de 2 mg/kg). De façon surprenante, compte tenu de leurs caractéristiques physico-chimiques, la teneur médiane en DnBP mesurée dans l'ensemble des différents rejets industriels est inférieure à celle du DEP, de l'ordre de 50 % (6 mg/kg pour le DEP contre 4 mg/kg pour le DnBP). En termes de répartition, le DnBP reste préférentiellement présent dans la phase dissoute (de 57,5 à 91,6 %, médiane de 80,1 %). A titre de comparaison, la répartition dans les émissaires parisiens (62,8 %) et dans les eaux brutes de Seine Centre (50,7 %) ont montré une affinité plus forte pour la phase particulaire.



[D25, Médiane et D75] ; D10 et D90 représentent les valeurs extrêmes

Figure 56 : Teneurs en DnBP (en mg/kg) dans les rejets industriels

3.2.3. Butyle benzyle phtalate (BBP)

Le BBP est un phtalate utilisé dans les adhésifs et colles, le revêtement de surfaces intérieures, les cosmétiques, les composants automobiles mais dont la principale utilisation reste son emploi comme plastifiant industriel. La production européenne de ce composé était de 45 000 tonnes entre 1994 et 1997 (EU 2001c). Depuis, tout comme le DnBP, des restrictions d'usage et de consommation au niveau européen sont venus réduire l'utilisation de ce composé au profit de phtalates plus lourds. La Figure 57 présente les concentrations en BBP relevées dans les eaux usées prélevées dans les différents secteurs industriels. A la vue de ces résultats, deux secteurs semblent se distinguer des autres avec des concentrations médianes plus importantes. Ces secteurs sont la production d'eau

potable (6 µg.l^{-1}) et le traitement de textiles (2 µg.l^{-1}). Les autres secteurs présentent tous des concentrations médianes toutes inférieures au microgramme par litre. De la même façon que pour le DnBP, certains secteurs ont montré des concentrations marginales. C'est le cas des sites de maintenance des transports en commun et des universités et grandes écoles où des concentrations supérieures à 10 µg.l^{-1} ont été mesurées. Au niveau international, des concentrations de BBP du même ordre de grandeur ont été mesurées dans des effluents industriels hollandais (de 0,2 à 1,3 µg.l^{-1}) et espagnols (jusqu'à 10 µg.l^{-1}) (Sanchez-Avila et al. 2009, Vethaak et al. 2005). Cependant, des concentrations plus importantes (jusqu'à 95 µg.l^{-1}) ont été mesurées dans des effluents américains (Jackson &Sutton 2008).

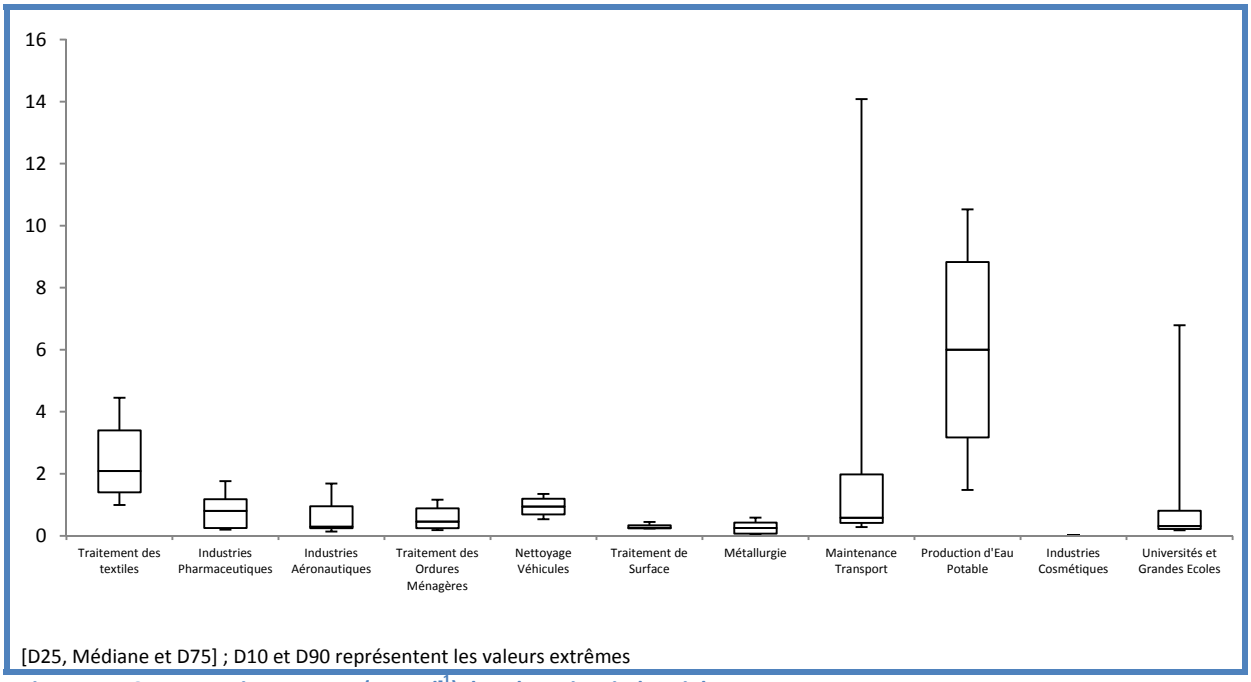


Figure 57 : Concentrations en BBP (en µg.l^{-1}) dans les rejets industriels

La Figure 58 illustre les teneurs en BBP relevées dans les particules des effluents industriels des différents secteurs. L'étude de ces particules montre que celles issues des sites de nettoyage de véhicules et des industries aéronautiques présentent les teneurs les plus élevées, avec des teneurs médianes respectives de 36 et 19 mg/kg. Pour plusieurs secteurs, le nombre de données étant insuffisant, aucun calcul statistique n'a pu être effectué : traitement de surface, production d'eau potable et industries cosmétiques. Pourtant la seule mesure de teneur disponible dans ce dernier type d'industrie a montré une teneur en BBP de 14 mg/kg. Cette forte teneur, ainsi que celles obtenues dans les sites de nettoyage de véhicules, sont directement liées aux utilisations du BBP dans les cosmétiques, en tant que stabilisateur des crèmes et parfums, et en tant que plastifiant dans les composés automobiles. La teneur médiane de tous les rejets industriels (5 mg/kg) se situe entre celles du DEP (6 mg/kg) et du DnBP (4 mg/kg). A titre de comparaison, des teneurs similaires ont été mesurées dans les eaux brutes de SEC (4 mg/kg) et dans les émissaires parisiens (5 mg/kg). Au niveau de la répartition entre les deux phases, le BBP est principalement présent dans la phase dissoute avec une affinité qui oscille entre 40,3 et 85,5 % (médiane de 62,9 %). Cette répartition est surprenante et va à l'encontre des caractéristiques physico-chimiques de ce composé, notamment son log K_{ow} de 4,84 qui indique une tendance à s'associer à la matière organique. En effet, une proportion de 77,7 % pour les émissaires parisiens et de 66,5 % pour les eaux brutes de SEC a été mesurée pour ce composé dans la phase particulaire.

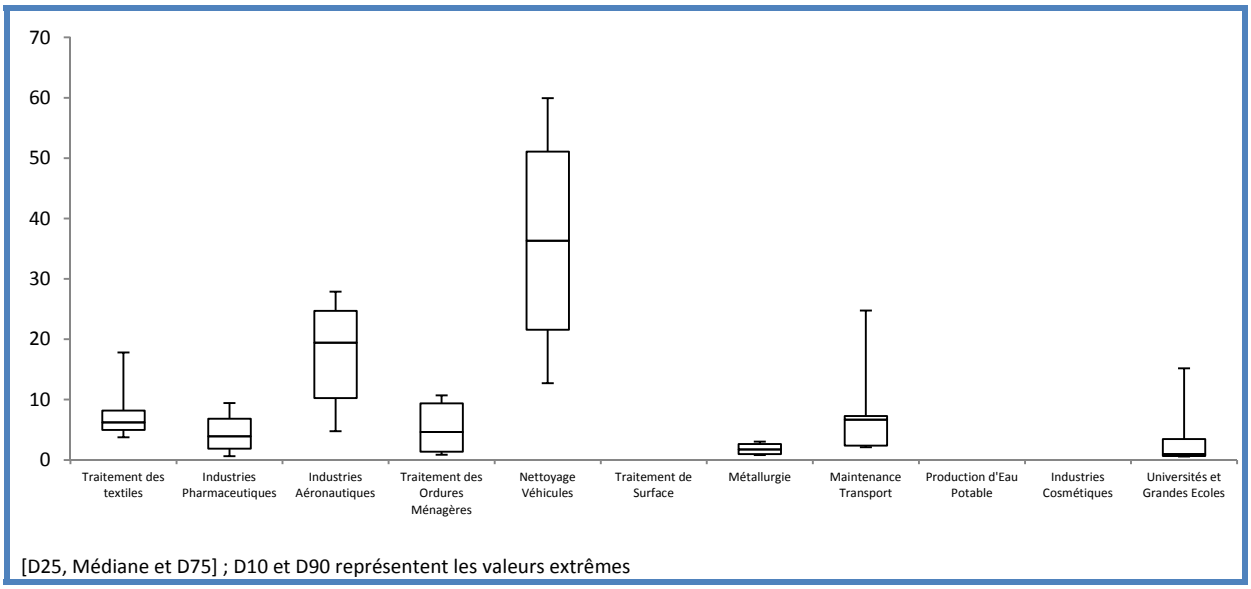


Figure 58 : Teneurs en BBP (en mg/kg) dans les rejets industriels

3.2.4. Di-(2-éthylhexyle) phtalate (DEHP)

Le DEHP est le phtalate le plus communément utilisé avec une production européenne qui a atteint le million de tonnes au milieu des années 2000 (Peijnenburg & Struijs 2006). Cependant, depuis quelques années, notamment depuis la mise en place d'une forte réglementation pour ce phtalate dans les objets de puériculture et dans les matières plastiques destinées au domaine alimentaire, le remplacement de ce composé par des composés plus lourds et stables dans leur matrice et donc moins susceptibles d'être disséminés dans l'environnement, a été décidé. La principale utilisation du DEHP est d'être ajouté en tant que plastifiant pour produire du chlorure de polyvinyle (PVC). Cependant, ce composé a également été utilisé dans les revêtements de surfaces intérieures, les condensateurs, le matériel médical, les textiles et l'habillement, les cosmétiques, etc.

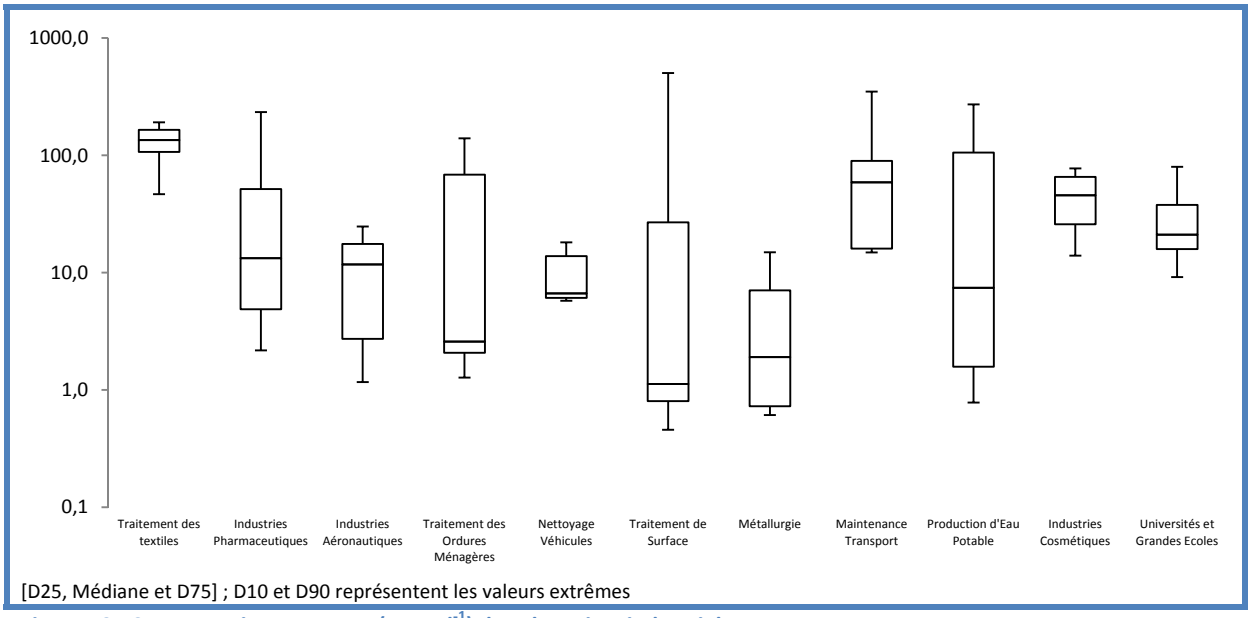


Figure 59 : Concentrations en DEHP (en µg.l^{-1}) dans les rejets industriels

La Figure 59 présente les concentrations en DEHP mesurées dans les différents rejets industriels. Comme attendu par les productions et consommations importantes de ce composé vis-à-vis du reste

des composés de cette famille, le DEHP est le phtalate qui présente les concentrations les plus importantes (jusqu'à plusieurs centaines de microgrammes par litre, i.e. 250 µg.l^{-1} dans le traitement de textiles ou encore 700 µg.l^{-1} dans la maintenance des transports en commun), et ce dans n'importe quel secteur, mis à part les industries cosmétiques où le DEP est le composé majoritaire. Globalement, les sites de traitement de textiles, la maintenance des transports, les industries cosmétiques et dans une moindre mesure les universités et grandes écoles, présentent les concentrations médianes les plus élevées, avec des valeurs de 135, 59, 46 et 21 µg.l^{-1}, respectivement. De la même façon que pour les autres composés préalablement étudiés, le DEHP a montré quelques concentrations marginales, notamment dans le traitement de surface (jusqu'à 1 200 µg.l^{-1} alors que la concentration médiane est de 1 µg.l^{-1}). Des concentrations du même ordre de grandeur ont été mesurées dans les émissaires parisiens (de 40 à 160 µg.l^{-1}, médiane de 63 µg.l^{-1}) ainsi que dans les eaux brutes de Seine Centre (de 30 à 70 µg.l^{-1}, médiane de 43 µg.l^{-1}). Au niveau international, des gammes de concentrations très larges, de 0,1 à 4 400 µg.l^{-1}, ont été mesurées dans des effluents industriels américains (Clark et al. 2003, Jackson &Sutton 2008). D'autre part, des concentrations légèrement inférieures, de 8 à 36 µg.l^{-1} ont été mesurées dans des effluents espagnols (Sanchez-Avila et al. 2009). Enfin, des concentrations du même ordre de grandeur ont été rapportées par Vethaak et al. (2005) et dans le cadre de l'Action 3RSDE (2007) dans des effluents industriels hollandais et français, avec des gammes de concentrations de 1 à 150 µg.l^{-1} et 41 à 1 300 µg.l^{-1}, respectivement.

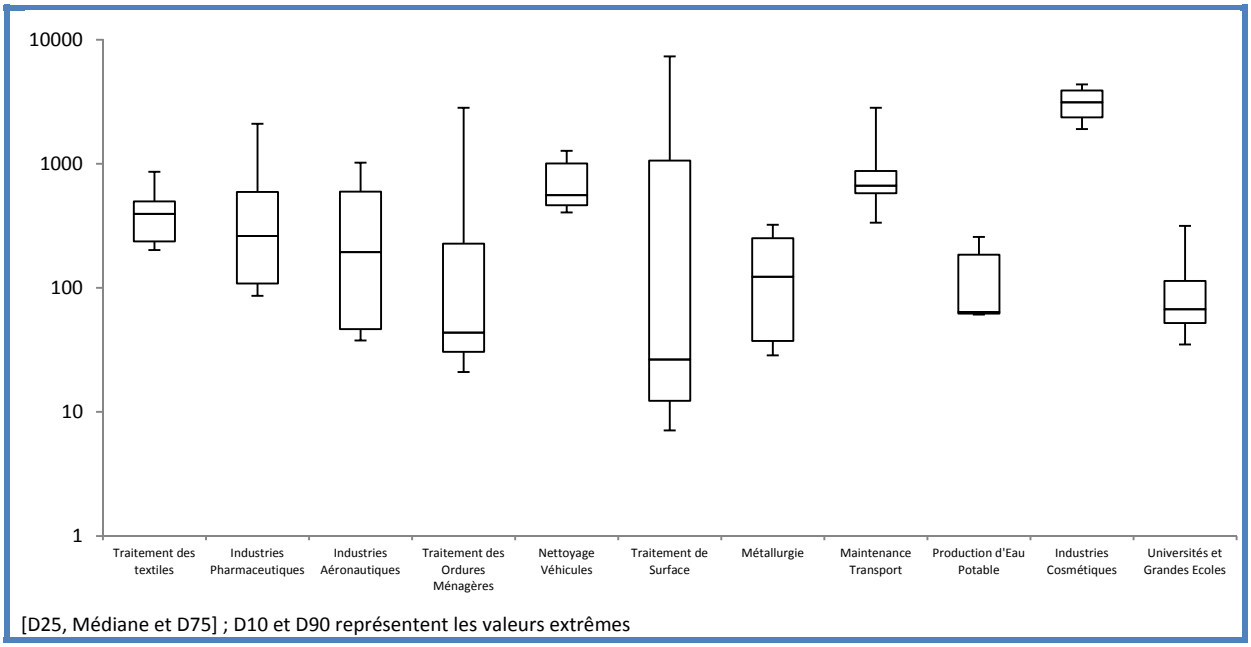


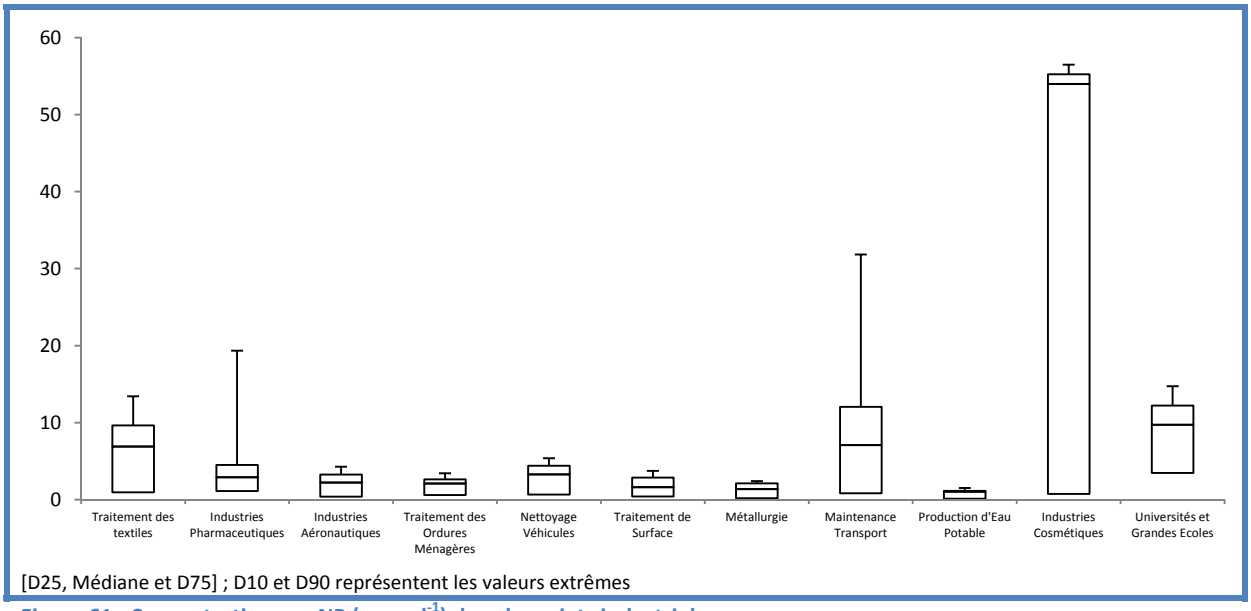
Figure 60 : Teneurs en DEHP (en mg/kg) dans les rejets industriels

La Figure 60 présente les teneurs en DEHP mesurées dans les eaux usées prélevées sur les différents sites industriels étudiés. Comme pour les concentrations, le DEHP présente les teneurs les plus importantes au sein des phtalates avec une teneur médiane, de l'ensemble des rejets industriels, de 232 mg/kg, soit, respectivement, 39, 58 et 46 fois celles du DEP, DnBP et BBP. Les secteurs industriels qui présentent les teneurs médianes les plus élevées sont les cosmétiques, la maintenance des transports en commun, le nettoyage de véhicules et le traitement de textiles, avec des valeurs de 3 136, 667, 559 et 395 mg/kg, respectivement. Les industries pharmaceutiques (262 mg/kg) et aéronautiques (194 mg/kg), ainsi que les sites de métallurgie (123 mg/kg) montrent des teneurs intermédiaires. Enfin les teneurs des autres secteurs industriels oscillent entre 25 et 70 mg/kg. A titre de comparaison, les teneurs médianes mesurées dans les émissaires parisiens (238 mg/kg) et les eaux brutes de Seine Centre (131 mg/kg) appartiennent au groupe des valeurs intermédiaires (entre

100 et 250 mg/kg). En termes de répartition, le DEHP est considéré comme un composé dont l'affinité pour la matière organique, et par conséquent les matières en suspension, est grande (log K_{ow} de 7,50). La répartition dans les rejets industriels confirme cette affinité pour la phase particulaire avec une proportion oscillant entre 44,8 et 89,0 % (médiane de 73,1 %). Dans les émissaires parisiens et les eaux brutes de SEC, cette proportion était encore plus importante ; 91,1 et 93,4 %, respectivement.

3.2.5. 4-Nonylphénol (NP)

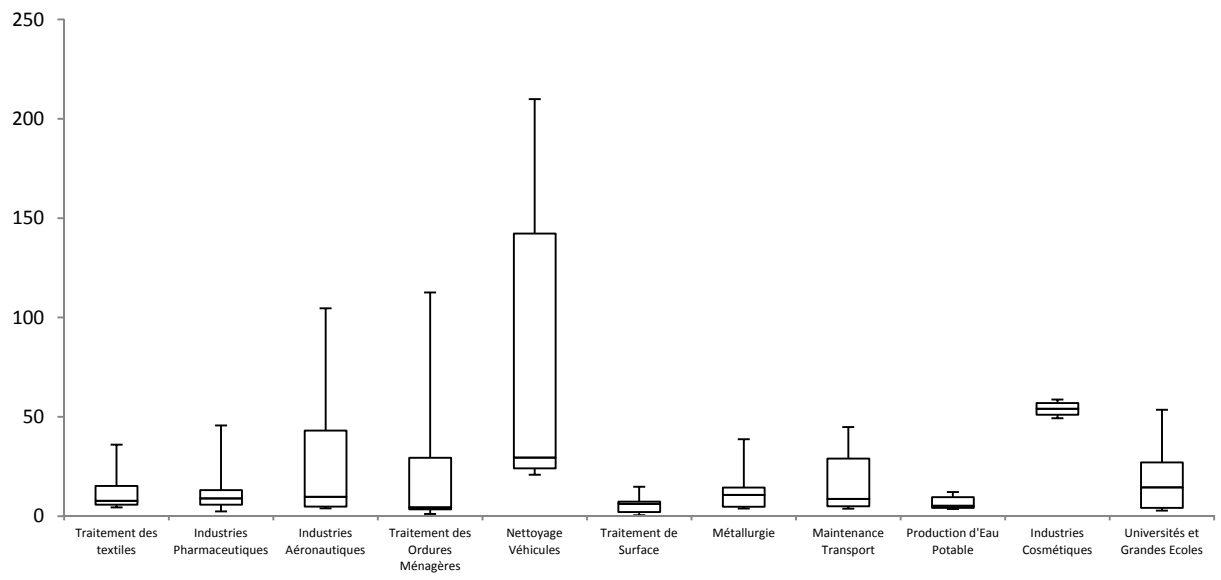
Le nonylphénol fait partie des alkylphénols et sert principalement à la fabrication des alkylphénols éthoxylés (NPE). Cependant, il est également couramment utilisé comme surfactant non-ionique dans les détergents, décapants, lessives et adoucisseurs. Enfin, il a également été utilisé dans les formulations pour la conception de produits cosmétiques. Sa production européenne a atteint les 73 500 tonnes en 1997 (INERIS 2004). La production mondiale des alkylphénols éthoxylés a augmenté de 300 000 tonnes en 1994 jusqu'à 500 000 tonnes en 2002 (Berryman et al. 2003, Ying et al. 2002) alors que la réglementation en Europe et en Amérique du Nord est de plus en plus restrictive. La Figure 61 illustre les concentrations en NP mesurées dans les différents rejets industriels. Comme pour nombre de composés préalablement étudiés, plusieurs secteurs se démarquent avec des concentrations les plus importantes. Ainsi, les industries cosmétiques et, dans une moindre mesure, la maintenance des transports en commun, les universités et grandes écoles et le traitement de textiles présentent les concentrations médianes les plus élevées avec des valeurs de 55, 11 et 9 (pour les deux derniers secteurs) $\mu g.l^{-1}$. Les autres secteurs d'activité ont des concentrations médianes toutes inférieures à 4 $\mu g.l^{-1}$. Cependant, comme pour les phtalates, plusieurs secteurs montrent des concentrations marginales, excédant parfois la centaine de microgramme par litre, comme pour la maintenance des transports (282 $\mu g.l^{-1}$) ou les universités et grandes écoles (113 $\mu g.l^{-1}$). Les niveaux de concentrations relevés dans les émissaires parisiens et les eaux brutes de Seine Centre sont similaires avec des concentrations oscillant entre 4 et 18 $\mu g.l^{-1}$ et entre 6 et 11 $\mu g.l^{-1}$, respectivement. Des valeurs identiques ont été mesurées dans des effluents industriels espagnols (de 8,6 à 79,8 $\mu g.l^{-1}$, (Sanchez-Avila et al. 2009)), bosniens (jusqu'à 105 $\mu g.l^{-1}$, (Terzic et al. 2008)) et américain (jusqu'à 6,3 $\mu g.l^{-1}$,(Jackson &Sutton 2008)).



[D25, Médiane et D75] ; D10 et D90 représentent les valeurs extrêmes

Figure 61 : Concentrations en NP (en $\mu g.l^{-1}$) dans les rejets industriels

La Figure 62 illustre les teneurs en NP mesurées dans les effluents industriels des différents secteurs. Les industries cosmétiques présentent la teneur médiane la plus élevée en NP (54 mg/kg). Globalement, exception faite du secteur de nettoyage de véhicules (29 mg/kg), tous les autres secteurs industriels montrent des teneurs similaires en NP, oscillant entre 5 et 15 mg/kg. Un fait surprenant concerne la répartition de ce composé entre les phases dissoute et particulaire. En effet, durant les différentes campagnes « épuration », la proportion de ce composé était de 48,6 % pour la phase particulaire des émissaires parisiens et 54,8 % pour celle des eaux brutes de Seine Centre. Autrement dit, ce composé était équitablement réparti entre les deux phases (composé amphiphile). Concernant les rejets industriels, la proportion de NP pour la phase dissoute oscille entre 59,2 et 99,1 % (médiane de 74,7 %).

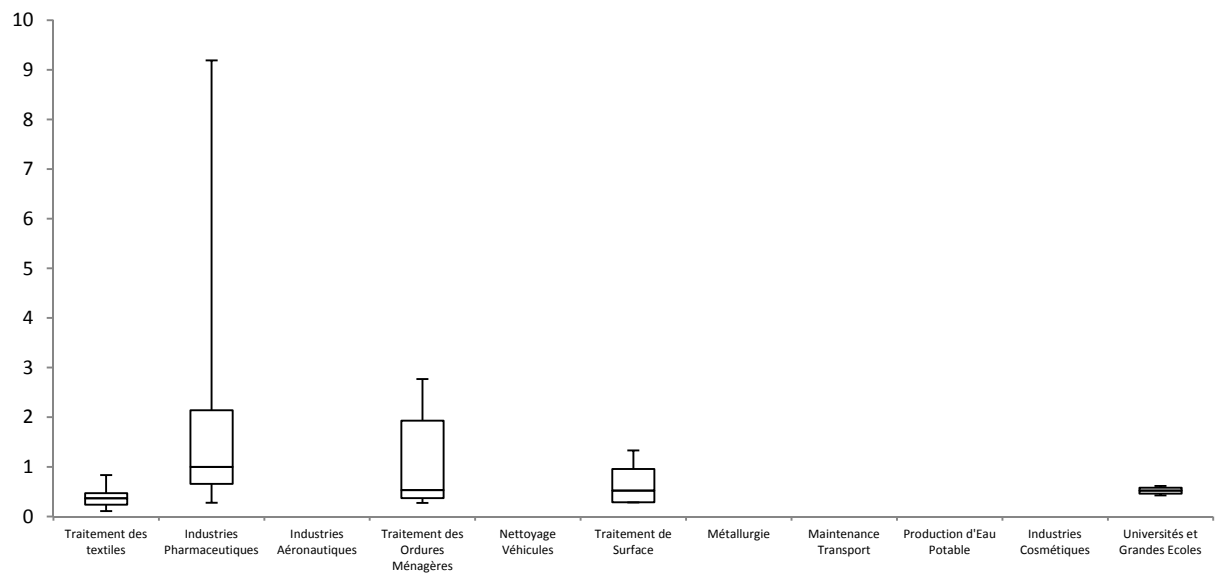


[D25, Médiane et D75] ; D10 et D90 représentent les valeurs extrêmes

Figure 62 : Teneurs en NP (en mg/kg) dans les rejets industriels

3.2.6. 4-*tert*-Octylphénol (OP)

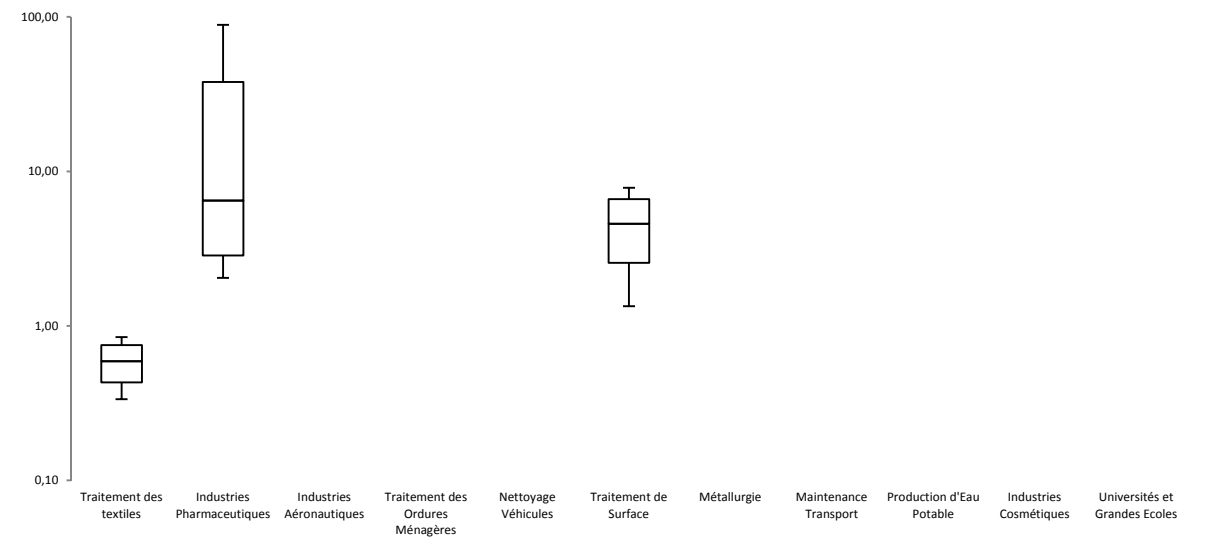
L'octylphénol est un alkylphénol qui était produit à hauteur de 22 000 tonnes en 2001 en Europe (OSPAR 2004b). Il est principalement utilisé comme précurseur dans la fabrication des octylphénols éthoxylés (OPE). Cependant, ce composé a également été utilisé dans les peintures, laques, vernis, isolants et dans la conception des adhésifs. La Figure 63 rapporte les concentrations en OP mesurées dans les rejets industriels. La faible fréquence de détection de ce composé dans certains rejets ne permet pas d'établir une étude statistique complète des tous les secteurs d'activités. Globalement, les concentrations en OP mesurées sont toutes inférieures à 4 $\mu g.l^{-1}$, exception faite des industries pharmaceutiques qui ont montré des concentrations pouvant dépasser les 10 $\mu g.l^{-1}$. A titre de comparaison, des concentrations jusqu'à 114 $\mu g.l^{-1}$ ont été reportées dans des effluents industriels bosniens (Terzic et al. 2008) et espagnols (Sanchez-Avila et al. 2009).



[D25, Médiane et D75] ; D10 et D90 représentent les valeurs extrêmes

Figure 63 : Concentrations en OP (en µg.l^{-1}) dans les rejets industriels

La Figure 64 présente les teneurs en OP mesurées dans les rejets industriels. Comme pour les concentrations, la faible fréquence de détection de l'OP dans les particules en suspension ne permet pas d'établir une étude statistique approfondie. Les quelques valeurs disponibles soulignent la faible présence de ce composé dans les particules avec des teneurs médianes inférieures au milligramme par kilogramme. Cependant, comme pour les 5 autres composés, certains secteurs exhibent des teneurs marginales. C'est le cas des industries pharmaceutiques où des teneurs jusqu'à 10 fois supérieures à la teneur médiane ont été obtenues. En termes de répartition, l'OP est préférentiellement associé à la phase dissoute (de 60,2 à 97,6 %, médiane de 80,4 %). Des répartitions différentes ont été obtenues dans les émissaires parisiens et les eaux brutes de Seine Centre (51,7 % pour la phase dissoute) pour lesquels l'OP était réparti équitablement entre les deux phases. Le même constat a été obtenu pour le NP.



[D25, Médiane et D75] ; D10 et D90 représentent les valeurs extrêmes

Figure 64 : Teneurs en OP (en mg/kg) dans les rejets industriels

3.3. Conclusion

La valorisation des résultats de cette étude a permis de dresser un état des lieux des phtalates et des alkylphénols pour 33 sites industriels. Au total, 101 échantillons, ont été prélevés. Tous ces prélèvements, sauf 2, correspondent à des rejets industriels vers le réseau d'assainissement. Les deux autres correspondent à des rejets directs vers le milieu naturel. Si pour certains secteurs (traitement de textiles, industries pharmaceutiques et universités et grandes écoles) le nombre d'échantillon permet d'obtenir une médiane robuste, le nombre limité de données pour certains secteurs, notamment les industries cosmétiques, la production d'eau potable et le nettoyage de véhicules, donne un premier aperçu de la contamination par les phtalates et les alkylphénols dans ces types d'industriels et mériterait d'être approfondi. Les concentrations des phtalates alkylphénols et paramètres globaux des 101 rejets industriels sont regroupés en Annexe 6**.**

La répartition sectorielle des 33 sites industriels indique toutefois que les principaux secteurs représentés dans l'action 3RSDE, pilotée par l'INERIS, en Ile-de-France sont représentatifs de l'activité régionale. On soulignera en revanche l'absence de représentation du tissu artisanal dans cette étude, notamment les garages, stations-service et restaurants.

A noter que 100 % des composés recherchés ont été quantifiés dans au moins un des rejets mesurés. La Figure 65 présente la distribution du nombre d'échantillons par classe de concentrations mesurées dans les différents rejets. Cette figure met en exergue la forte variabilité des concentrations en phtalates et alkylphénols dans les rejets industriels.

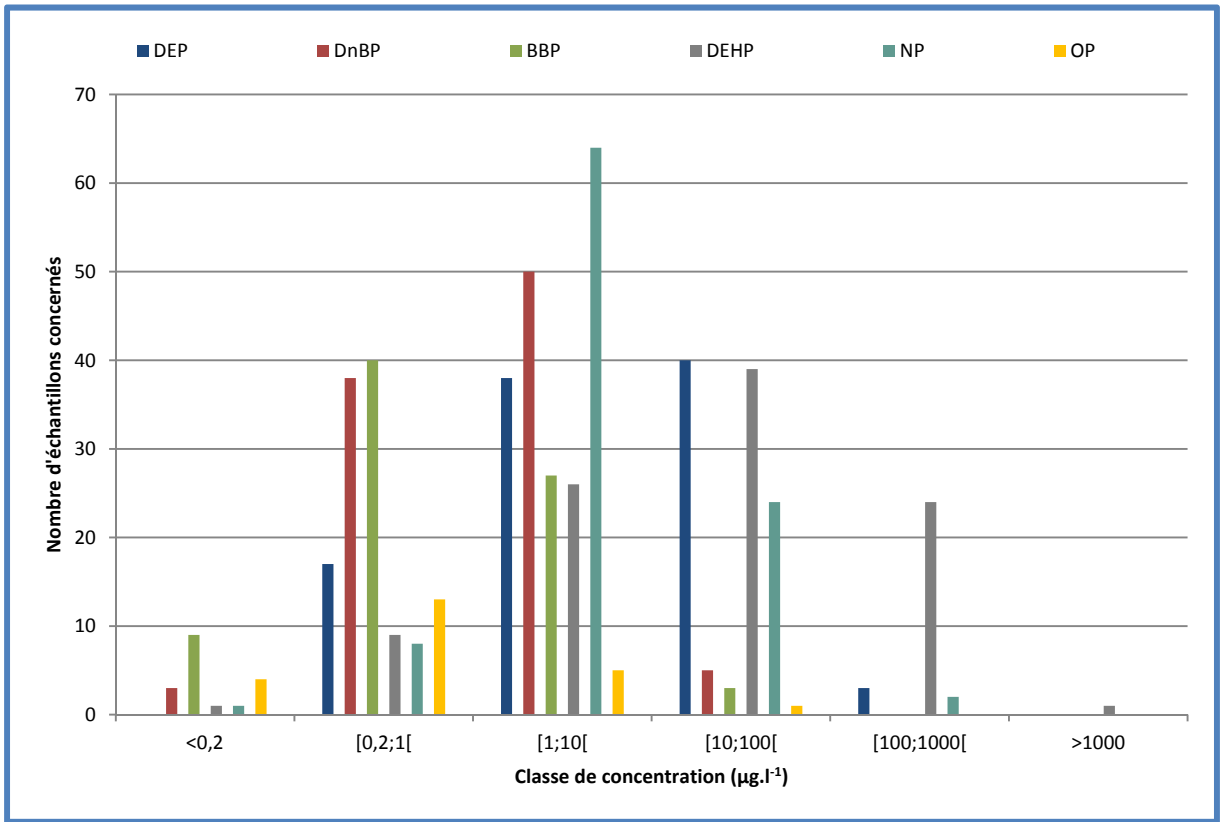


Figure 65 : Distribution des 101 échantillons industriels mesurés en fonction des gammes de concentration

L'ensemble des concentrations se situe entre la limite de quantification (LQ) et 100 µg.l^{-1}, hormis pour le DEHP dont 25 échantillons (1/4) ont présentés des concentrations supérieures à 100 µg.l^{-1}. Les résultats inférieurs à la LQ correspondent à des composés uniquement présents dans la phase

particulaire. Au niveau de la répartition des composés, cette étude a montré que la majorité des composés, à l'exception du DEHP, possédait une préférence pour la phase dissoute. Ce résultat est surprenant dans la mesure où certains composés, tels que le BBP et dans une moindre mesure l'OP et le NP, présentaient une affinité plus forte pour la phase particulaire dans les émissaires de Seine Aval et les eaux brutes de Seine Centre. L'hypothèse est que des processus de sorption agissent sur la répartition de ces composés dans le réseau d'assainissement.

L'analyse par secteur d'activité permet de mettre en évidence que (Figure 66) :

- Certaines substances sont quantifiées dans la majorité des secteurs étudiés, en particulier le DEHP, le NP et le DEP.
- En revanche, quelques composés sont quantifiés dans les rejets de quelques activités uniquement, notamment le BBP.
- L'OP n'a été que très rarement quantifié.

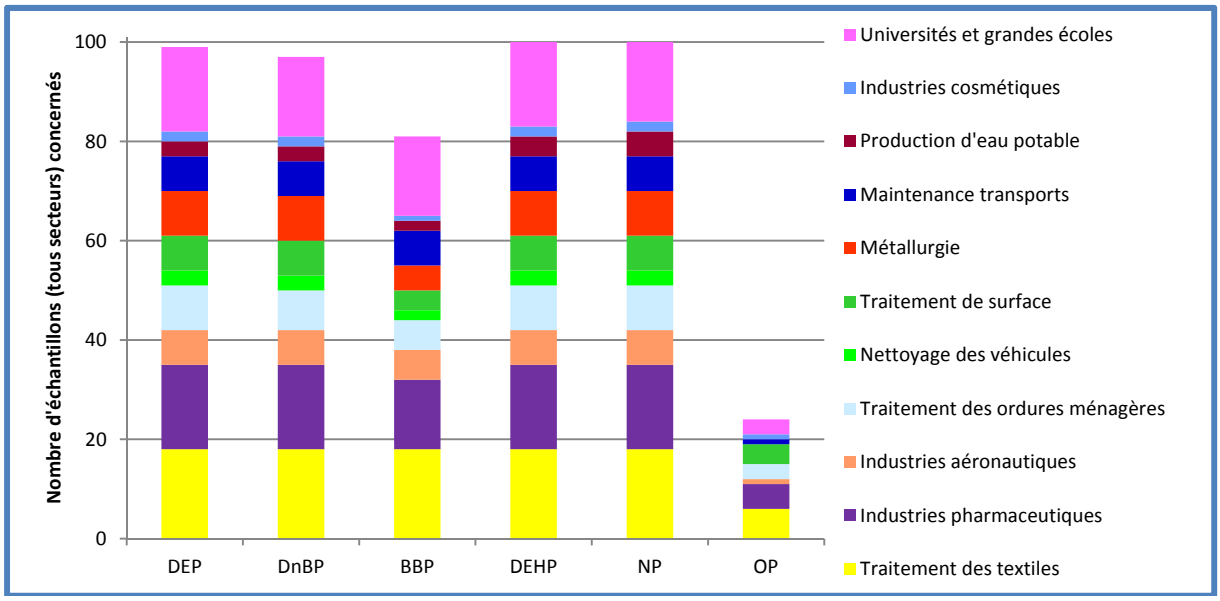


Figure 66 : Substances quantifiées dans les rejets de tous les secteurs industriels

Cette étude permet d'établir que certains secteurs d'activités sont de forts contributeurs à l'échelle de l'Ile-de-France. Ainsi, on a pu constater que les industries de traitement de textiles, les universités et grandes écoles ainsi que les sites de maintenance des transports en commun et les industries cosmétiques étaient les secteurs exhibant les concentrations les plus importantes en phtalates et alkylphénols. D'autre part, nos conclusions rejoignent celles préalablement obtenues par l'action 3RSDE pour le DEHP, le NP et l'OP.

4. Flux industriels en Ile-de-France

Comme mentionné précédemment, deux modes de calcul ont été utilisés pour estimer les flux industriels à l'échelle du bassin versant géré par le service public de l'assainissement francilien (SIAAP). La première méthode s'est attachée à calculer les flux à partir des concentrations médianes par secteur d'activité par rapport aux débits totaux des industriels raccordés, en suivant les mêmes secteurs d'activités. La seconde méthode s'est attachée à calculer les flux par rapport au nombre de sites, par secteur d'activité, présents sur le bassin versant et rapportés aux flux médians de ces mêmes secteurs.

4.1. Méthode de calcul n°1 : par les concentrations médianes

Le Tableau 93 fournit les flux en phtalates et alkylphénols par secteur d'activité calculés à partir des concentrations médianes obtenues dans les différents rejets analysés précédemment.

Tableau 93 : Flux médians (en kg/an) en phtalates et alkylphénols dans les rejets industriels

Secteur d'activité	Débit (m^3/an)	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Traitement des textiles	1 741 811	69,37	8,69	3,63	234,67	15,13	0,64
Industries pharmaceutiques	5 454 837	18,31	9,03	4,39	72,39	18,28	5,46
Industries aéronautiques	160 391	0,10	0,10	0,05	1,88	0,46	0,01
Traitement des ordures ménagères	842 957	3,63	1,17	0,39	2,17	1,71	0,45
Nettoyage des véhicules	346 737	0,68	0,39	0,33	2,30	1,30	0,07
Traitement de surface	658 433	1,10	0,60	0,17	0,74	1,61	0,34
Métallurgie	102 141	0,13	0,05	0,03	0,19	0,20	0,02
Maintenance des Transports	544 653	12,75	0,94	0,32	32,07	6,11	0,15
Production d'eau potable	2 029 018	1,74	0,99	12,18	15,04	2,08	0,41
Industries cosmétiques	164 757	19,04	0,13	0,01	7,51	8,98	0,01
Universités et grandes écoles	1 791 898	35,18	1,83	0,56	37,75	16,68	0,93
➔ Dont laboratoires	355 588	7,42	0,24	0,11	11,73	1,16	0,07
Somme industriels	13 837 633	162,03	23,26	22,03	406,72	71,62	8,47
Flux Bassin versant SIAAP	857 730 290	4 671	676	794	31 066	4 173	842
Contribution industriels (%)	**1,6**	**2,5**	**2,5**	**2,0**	**1,0**	**1,3**	**0,7**

Les industries de traitement de textiles (blanchisseries industrielles) représentent le principal apport en DEHP et en DEP des effluents industriels, avec des flux médians de 234,67 et 69,37 kg/an, respectivement. Le flux en DnBP est assuré majoritairement par les industries pharmaceutiques (9,03 kg/an). Le flux de BBP, quant à lui, est assuré par la production d'eau potable. Aucune explication n'a pu être apportée pour expliquer l'apport de ce composé par ce secteur d'activité. Les industries pharmaceutiques et les universités sont les principaux vecteurs de NP dans les rejets industriels (18,28 et 16,68 kg/an, respectivement). Enfin, l'OP est majoritairement apporté par les industries pharmaceutiques (5,46 kg/an). Globalement, le DEHP est le composé qui présente le flux le plus important avec 406,72 kg/an, devant le DEP (162,03 kg/an) et le NP (71,62 kg/an). Le DnBP et le BBP présentent des flux identiques : 23,26 et 22,03 kg/an, respectivement. Enfin, l'OP est le composé dont la contribution industrielle est la plus faible avec un flux annuel inférieur à 10 kg/an (8,47 kg/an). Il est intéressant de noter que pour certains composés, les flux les plus importants ne proviennent pas forcement des secteurs qui génèrent le plus d'eaux usées. En effet, pour le DEP, un flux de 19,04 kg/an (environ 12 % du flux total) est apporté par les industries cosmétiques alors que ce secteur ne représente qu'un peu plus de 1 % du volume total d'eaux usées industrielles. Le même constat a été observé pour le NP pour lequel ce même secteur d'activité contribue à hauteur de 12 % (8,98 kg/an) du flux total. A l'opposé, des composés tels que le DnBP et l'OP ont leurs principales contributions qui proviennent du secteur d'activité le plus prolifique, à savoir les industries pharmaceutiques (39,4 % du débit total d'eaux usées). La contribution de chaque secteur d'activité pour chaque composé est compilée en Annexe 7.

L'étude des flux par secteur d'activité permet de distinguer 4 groupes de secteurs. Le premier groupe concerne les secteurs d'activités où la majorité des composés présentent une contribution au flux industriel total supérieure à 10 % (Figure 67). Ce groupe est composé du traitement des textiles et des industries pharmaceutiques. Le deuxième concerne des secteurs où 2 à 3 composés présentent une contribution significative (> à 10 % du flux industriel total). Ce groupe est composé des sites de maintenance des transports en commun et des universités. Le troisième concerne, quant à lui, des secteurs où un seul composé apporte une contribution significative au flux total. Ce groupe est composé des sites de production d'eau potable et des industries cosmétiques. Enfin, le dernier

groupe comprend les secteurs où la contribution au flux total est négligeable (< à 3-4 %) et ce quel que soit le composé considéré.

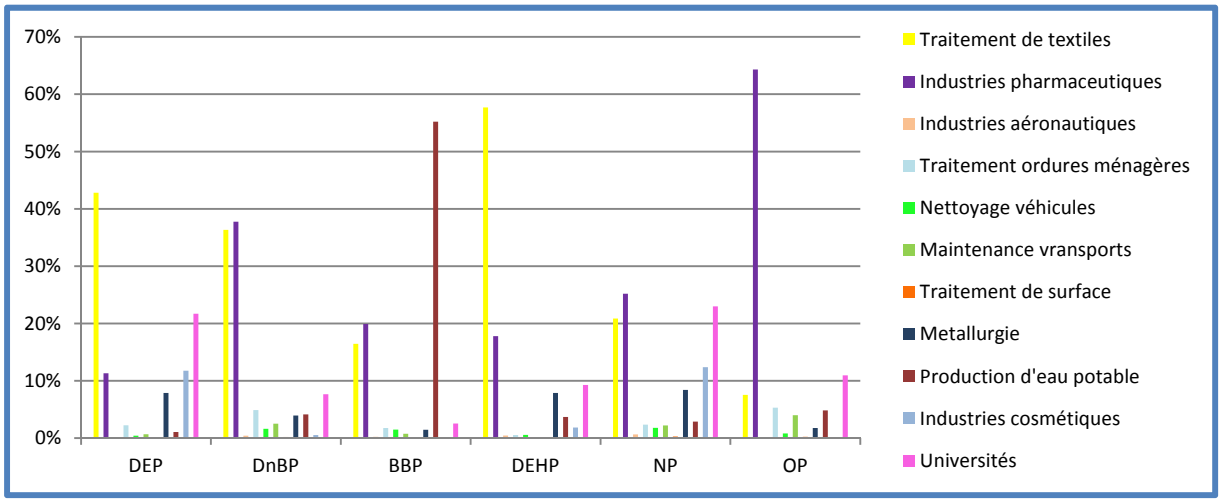


Figure 67 : Contribution des différents secteurs d'activités par composé

Il est intéressant de noter que la contribution des rejets industriels est relativement faible par rapport au flux total entrant dans les stations d'épurations gérées par le service public de l'assainissement francilien. En effet, le composé qui possède la contribution la plus significative est le DEP avec une contribution à hauteur de 2,5 %. A l'opposé, l'OP est le composé dont la contribution est la plus faible avec seulement 0,7 % d'apport industriel. Les autres composés ont des contributions intermédiaires : 2,5 % pour le DnBP, 2,0 % pour le BBP, 1,0 % pour le DEHP et 1,3 % pour le NP. Cette faible contribution des industriels peut être expliquée par la nature du bassin versant de l'Ile-de-France. En effet, la région parisienne est un bassin versant fortement urbanisé mais faiblement industrialisé. Cette faible industrialisation du bassin versant est visible par la contribution mineure des rejets industriels qui représentent environ 1,6 % du débit total transitant dans les stations d'épurations franciliennes.

4.2. Méthode de calcul n°2 : par les flux médians

Il est intéressant de noter que pour cette méthode de calcul, seulement 8 secteurs sur les 11 répertoriés ont pu faire l'objet de bilan 24 heures. D'autre part, tous les échantillons qui découlent de ces bilans 24 heures sont des échantillons moyens asservis au débit. Ces bilans prennent donc en compte l'activité journalière du site dans sa totalité. Au total, 23 bilans 24 heures ont été échantillonnés sur 16 sites différents au cours de la thèse. Les résultats des différents bilans sont regroupés dans le Tableau 94.

En terme de débit des effluents rejetés par les sites des diverses activités, il ressort clairement du Tableau 94 que les débits des effluents des sites de traitement de textiles sont largement supérieurs aux débits des autres sites, notamment les sites de nettoyage de véhicules et de maintenance des transports en commun. La Figure 68 présente la répartition des bilans 24 heures en fonction du débit journalier du site étudié. Clairement, il ressort que la majorité des rejets sont compris entre 1 et 300 m^3/j et que la moitié de ces bilans présente un débit de sortie inférieur à 100 m^3/j. Par comparaison aux débits journaliers arrivant en entrée des stations d'épuration (Chapitre 5), il apparait que les débits des rejets industriels sont faibles. D'autre part, il est intéressant de noter que seulement 2 bilans ont dépassé les 300 m^3/j, et que ces deux bilans concernent le même site de traitement de textiles (Site 1).

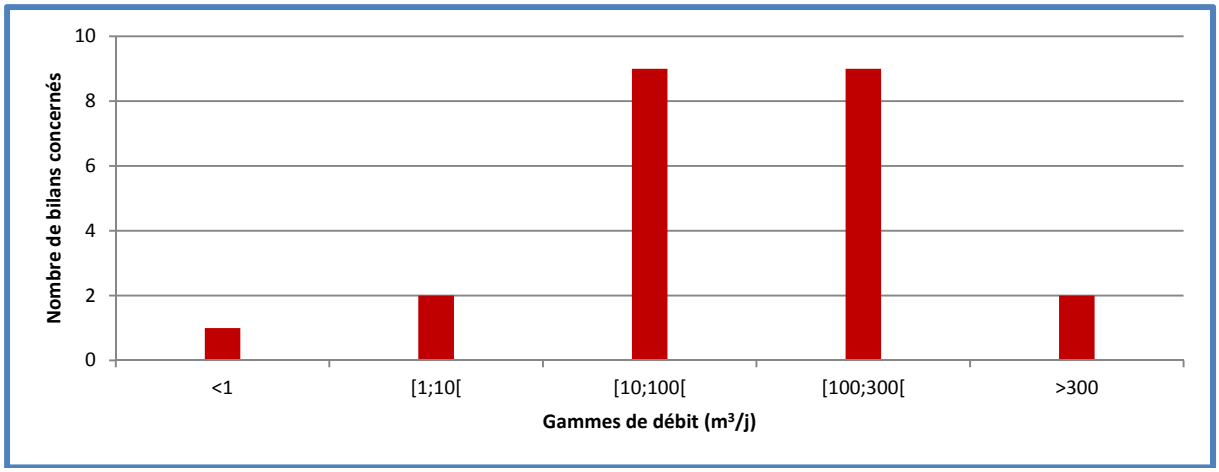


Figure 68 : Répartition des bilans 24 heures en fonction du débit rejeté

Globalement, et ce quel que soit le composé analysé, le secteur d'activité qui présente les flux les plus importants est le traitement des textiles avec des flux pouvant atteindre 15,56 kg/an par site. Certains sites présentent des débits d'eaux usées inférieurs à 5 m^3/j, voire 1 m^3/j. Généralement, ces débits concernent des sites de maintenance ou de nettoyage des véhicules, ce qui est surprenant, compte-tenu de l'activité de ces sites. Ceci peut être expliqué par la faible activité du site le jour de l'échantillonnage, ou par la présence d'une usine de traitement des effluents qui régule le débit de rejet. Les résultats du Tableau 94 soulignent la variabilité qui existe entre les différents sites pour un même secteur. En revanche, les flux obtenus pour certains composés sont relativement homogènes entre eux lorsque le site a été échantillonné à plusieurs reprises. Il est intéressant de noter que la faible quantification de l'octylphénol dans certains rejets industriels ne permet pas d'obtenir un flux réellement représentatif de certains secteurs.

Tableau 94 : Flux (kg/an) en phtalates et alkylphénols dans les bilans industriels

Secteur d'activité	Débit (m^3/j)	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Traitement des textiles – site 1	304,4	5,34	0,37	0,11	15,56	0,91	-
Traitement des textiles – site 2	165,6	2,63	0,28	0,09	13,72	0,39	-
Traitement des textiles – site 3	138,0	1,02	0,40	0,07	7,40	0,25	-
Traitement des textiles – site 4	166,0	0,35	0,67	0,14	10,52	0,79	0,02
Traitement des textiles – site 1	379,3	4,57	0,63	0,20	15,93	1,49	0,07
Traitement des textiles – site 2	254,6	2,27	0,50	0,04	12,03	1,43	0,11
Traitement des textiles – site 3	58,9	0,09	0,06	0,03	0,98	0,13	0,01
Nettoyage de véhicules	4,0	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	-
Traitement des ordures ménagères – site 1	206,0	0,40	0,11	0,07	9,50	0,21	-
Traitement des ordures ménagères – site 1	163,0	0,14	-	-	0,13	0,06	0,01
Industries aéronautiques – site 1	57,3	0,02	0,01	-	0,70	0,02	-
Industries aéronautiques – site 1	57,0	0,02	0,01	-	0,69	0,02	-
Maintenance transports – site 1	0,6	0,02	-	-	0,01	0,01	-
Maintenance transports – site 2	4,0	0,03	0,01	-	0,09	0,01	-
Maintenance transports – site 3	20,4	0,12	0,01	-	0,10	0,05	-
Maintenance transports – site 4	13,2	0,06	0,15	0,15	3,38	1,36	-
Métallurgie – site 1	132,3	0,11	0,06	0,02	1,00	0,14	-
Métallurgie – site 2	32,8	0,02	0,01	-	0,01	0,03	-
Industries pharmaceutiques – site 1	50,0	0,03	0,03	0,01	0,17	0,77	-
Industries pharmaceutiques – site 2	157,0	0,07	0,03	-	0,41	0,10	-
Industries pharmaceutiques – site 1	32,4	0,04	0,02	0,01	0,53	0,20	-
Industries pharmaceutiques – site 3	15,8	0,16	0,01	-	0,30	0,11	-
Traitement de surface	215,0	0,16	0,20	0,02	3,41	0,27	0,02
Universités et grandes écoles	368,2*	1,14	0,28	0,23	2,53	0,70	0,05

* Données DRIEE – SIAAP
- Concentration inférieure à la limite de quantification → flux non calculé

Le Tableau 95 synthétise les résultats des flux par secteur d'activité et présente la contribution des rejets industriels en Ile-de-France, basée cette fois sur le nombre de site installés sur le bassin versant. La synthèse des flux industriels soulignent la prépondérance de 3 secteurs d'activité par rapport aux autres, et ce quel que soit le composé analysé ; ainsi le traitement de textiles, les industries pharmaceutiques et le traitement de surface sont les secteurs dont la contribution est la plus importante. Les flux obtenus par la deuxième méthode présentent pour certains secteurs des résultats différents de ceux obtenus par la première méthode. Ainsi, si pour les industries de traitement de textiles, les résultats sont similaires, il en est tout autre pour d'autres secteurs tels que les industries pharmaceutiques et les industries de traitement de surface. En effet, des facteurs s'échelonnant de 4 à 34 ont été calculés entre les flux de la méthode 1 et ceux de la méthode 2 pour les phtalates et les alkylphénols. De la même façon, des facteurs de 6 à 424 ont été calculés pour les industries de traitement de surface, avec l'écart le plus important pour le DEHP ; 0,74 kg/an pour la méthode 1 contre 313,68 kg/an pour la méthode 2. Globalement, le DEHP est le composé dont les flux diffèrent le plus entre les deux méthodes, à l'exception des industries de traitement de textiles. D'autre part, les flux calculés par la méthode 2 sont pour 6 secteurs sur 9 plus importants que pour la méthode 1. Cet écart pourrait s'expliquer par l'apport de DEHP par les instruments de prélèvements. En effet, le DEHP est un composant important des matières plastiques du type PVC. A cet effet, des blancs de préleveurs ont été effectués au cours des différentes campagnes de prélèvement et les concentrations obtenues ont été soustraites à celles mesurées dans les échantillons afin de se prémunir des risques de contamination par les systèmes de prélèvement.

Tableau 95 : Flux (kg/an) en phtalates et alkylphénols dans les rejets industriels

Secteur d'activité	Nombre de sites	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Traitement des textiles	32	72,77	12,70	2,82	384,97	25,29	1,47
Industries pharmaceutiques	28	1,55	0,70	0,13	9,94	4,46	-
Métallurgie	6	0,40	0,20	0,12	3,03	0,51	-
Traitement de surface	92	14,76	18,18	1,98	313,68	24,41	2,01
Aéronautique	13	0,20	0,14	0,01	9,04	0,28	0,01
Traitement des ordures ménagères	24	6,44	2,59	1,79	115,45	3,24	0,30
Maintenance transports	37	1,75	0,27	0,05	3,44	1,06	0,03
Nettoyage des véhicules	13	0,26	0,05	0,03	0,40	0,11	-
Universités et grandes écoles	21	23,96	5,90	4,85	53,14	14,73	1,04
Somme industriels	266	122,09	40,72	11,77	893,06	74,06	4,86
STEP SIAAP	6	4 671	676	794	31 066	4 173	842
Contribution au bassin versant (%)		**1,78**	**4,10**	**1,01**	**1,95**	**1,21**	**0,39**

Même si des précautions ont été prises (tuyaux en téflon, blancs de prélèvements, flacons en polypropylène, etc.) le prélèvement reste une étape dont le risque de contamination est grand. L'analyse approfondie des deux méthodes de calculs permet de souligner plusieurs différentes. Ainsi le flux industriel du DEP est deux fois moins important dans la méthode 2 que dans la méthode 1. De même, le flux en BBP obtenu est 4 fois moins important par la méthode 2. *A contrario*, des flux en DEHP et DnBP plus importants ont été obtenus par la méthode 2. Les différences entre les deux approches peuvent provenir de plusieurs facteurs. Le premier découle du fait que seulement 9 secteurs d'activités ont fait l'objet de bilans 24 heures. D'autre part, parmi les secteurs non répertoriés, figurent les industries cosmétiques dont la contribution aux flux de DEP et de NP est significative selon les résultats de la méthode 1. Deuxièmement, le faible nombre de bilans effectués pour certains secteurs ne permet pas d'être sûr du flux médian utilisé pour le calcul du flux total du secteur d'activité étudié. Enfin, la faible diversité des sites étudiés pour certains secteurs, ainsi que la faible détection de certains composés (aussi bien en occurrence qu'en concentration), notamment l'OP et le BBP dans certains secteurs (Figure 69), ne permettent pas d'obtenir un flux médian totalement représentatif du secteur d'activité concerné.

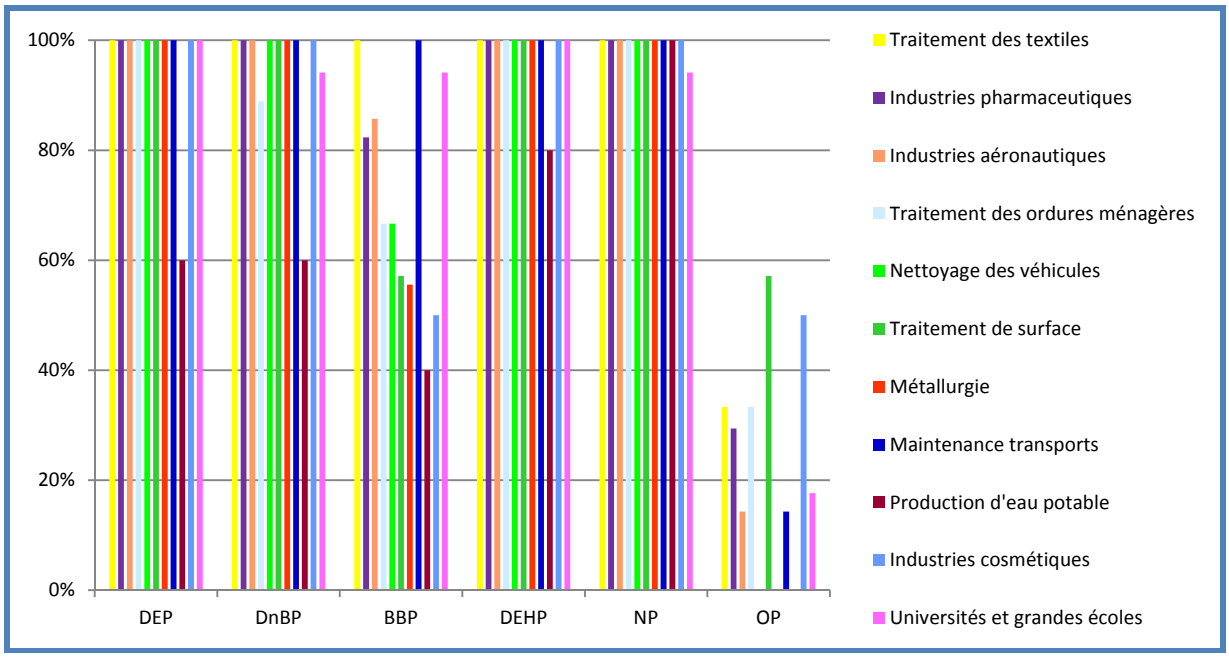


Figure 69 : Fréquence de détection des composés dans les 101 rejets industriels

Le cumul des flux rejetés par les 266 établissements industriels pris en compte dans la méthode 2 montre quelques petites différences avec ceux obtenus par la méthode 1. Si pour le DEP (122,09 contre 162,03 kg/an), le DnBP (40,72 contre 23,26 kg/an) et le NP (74,06 kg/an contre 71,62 kg/an) les deux méthodes donnent des flux relativement proches (moins d'un facteur 2), il en est tout autre pour les autres composés ; un facteur 2 a été calculé pour le DEHP (863,06 contre 406,72 kg/an) le BBP (11,77 contre 22,03 kg/an) et l'OP (4,86 contre 8,47 kg/an). Ainsi, même si l'ensemble de ces résultats est à considérer avec précaution et nécessiterait un complément d'informations pour certains secteurs, il est mis en évidence que malgré ces différences, la contribution des rejets industriels au flux total transitant dans les stations d'épuration franciliennes reste environ égal à plus ou moins 1 – 4 %, et ce quelle que soit la méthode concernée. D'autre part, malgré les différences observées entre les deux méthodes, les contributions pour chaque composé sont du même ordre de grandeur.

Conclusions

L'exploitation des données générées durant ce travail a permis de dresser un état des lieux des rejets en phtalates et alkylphénols pour 33 sites industriels de la région Ile-de-France. Cette étude fournit des résultats complémentaires aux campagnes préliminaires effectuées dans le cadre du programme de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses pour l'Environnement (action nationale 3RSDE) concernant la contamination par les phtalates et les alkylphénols dans les rejets industriels sur la région Ile-de-France. Cette étude fournit également un bilan des flux industriels franciliens à l'échelle du bassin versant du service public de l'assainissement parisien en chiffrant la contribution de certains phtalates et alkylphénols dans les rejets industriels par rapport au flux total transitant dans les stations d'épurations franciliennes. Ainsi, pour un bassin versant fortement urbanisé mais faiblement industrialisé comme celui de la région parisienne, la contribution des rejets industriels sur le flux total est voisine de 1 à 4 %, suivant le composé considéré. Il est d'autant plus intéressant que les deux approches utilisées pour le calcul des flux ont conduits à des résultats similaires quant à la faible contribution des rejets industriels en Ile-de-France.

L'étude de la zone industrielle a permis de mettre en évidence l'évolution de la contamination par les phtalates et les alkylphénols au cours de la journée et de montrer la nécessité de prélever les échantillons pendant les périodes d'activité des sites contrôlés. Cette étude met également en exergue la notion de bilan (prélèvement représentatif de l'activité journalière) par rapport au contrôle inopiné (prélèvement ponctuel qui propose une image à un instant « t » de l'activité du site contrôlé). Cependant, la mise en œuvre des différentes campagnes de terrain a mis en évidence les contraintes logistiques sur certains sites pour installer des préleveurs automatiques et effectuer des mesures de débit. La stratégie a donc été de multiplier les prélèvements ponctuels à différentes heures de l'activité afin d'obtenir une base de données conséquente la plus représentative possible et effectuer une analyse statistique de ces données.

L'analyse des rejets industriels, séparés par secteurs d'activités, souligne la forte dissémination des phtalates et des alkylphénols dans les rejets industriels. D'autre part, ce travail met en exergue une forte disparité entre les différents secteurs, avec des sources différentes pour chaque composé. Ces informations permettent d'identifier les principaux rejets et donc les principaux émetteurs. Ainsi, si pour le DEP et le DEHP, la contribution principale provient des industries de traitement de textiles (42,8 et 57,7 %, respectivement), les industries pharmaceutiques contribueront abondamment à la dissémination du DnBP (38,8 %), du NP (25,7 %) et de l'OP (64,4 %). Enfin il est intéressant de noter que plusieurs secteurs d'activités qui peuvent se rapprocher d'activités domestiques contribuent de façon importante aux rejets industriels. Ainsi, le traitement de textiles, les universités et grandes écoles, le traitement des ordures ménagères ou le nettoyage des véhicules sont des activités qui pourraient être rattachées aux rejets domestiques. Ce constat permet de minimiser de façon plus significative la contribution des rejets industriels en région parisienne.

Le faible nombre de sites étudiés (n = 33) ne permet pas de déterminer si le rejet des substances quantifiées est dispersé (plusieurs établissements concernés) ou localisé (principalement dû à un seul établissement). Au-delà de l'intérêt régional de ces résultats pour la mise en œuvre d'actions de réduction des rejets de phtalates et d'alkylphénols, il faut souligner que ces résultats permettent d'évaluer la contribution industrielle à l'échelle de la région.

Chapitre 7 : campagnes domestiques

1. Présentation générale des sites d'étude.

Des mesures ont été effectuées dans des rejets purement domestiques, c'est-à-dire sans aucun apport d'origine artisanale ou industrielle dans le rejet. Ces prélèvements ont été réalisés en collaboration avec les équipes techniques de la SEVESC dans le réseau séparatif présent dans le sud du département des Hauts-de-Seine. Plusieurs types de prélèvements ont été effectués dans ce type de rejet au cours de cette thèse. En effet, des prélèvements ponctuels ont été réalisés sur une dizaine de communes différentes (Antony, Chatenay-Malabry, Sceaux, Malakoff et Fontenay-aux-Roses). Par la suite, après étude des premiers résultats sur ces différents sites, l'un d'entre eux a été sélectionné et étudié plus particulièrement. Il s'agit d'une canalisation de diamètre intermédiaire (⌀ 500 mm) situé en milieu de réseau, au niveau de la ville d'Antony (Hauts-de-Seine, 92). Des suivis continus de 7 et 8 heures ont été réalisé afin de regarder l'évolution des paramètres globaux, des phtalates et des alkylphénols au cours du temps. Enfin, des prélèvements moyens 24 heures ont également été réalisés. La Figure 70 positionne les quatorze points de prélèvements réalisés dans le réseau d'assainissement des Hauts-de-Seine ainsi que le lieu des deux suivis dans le temps.

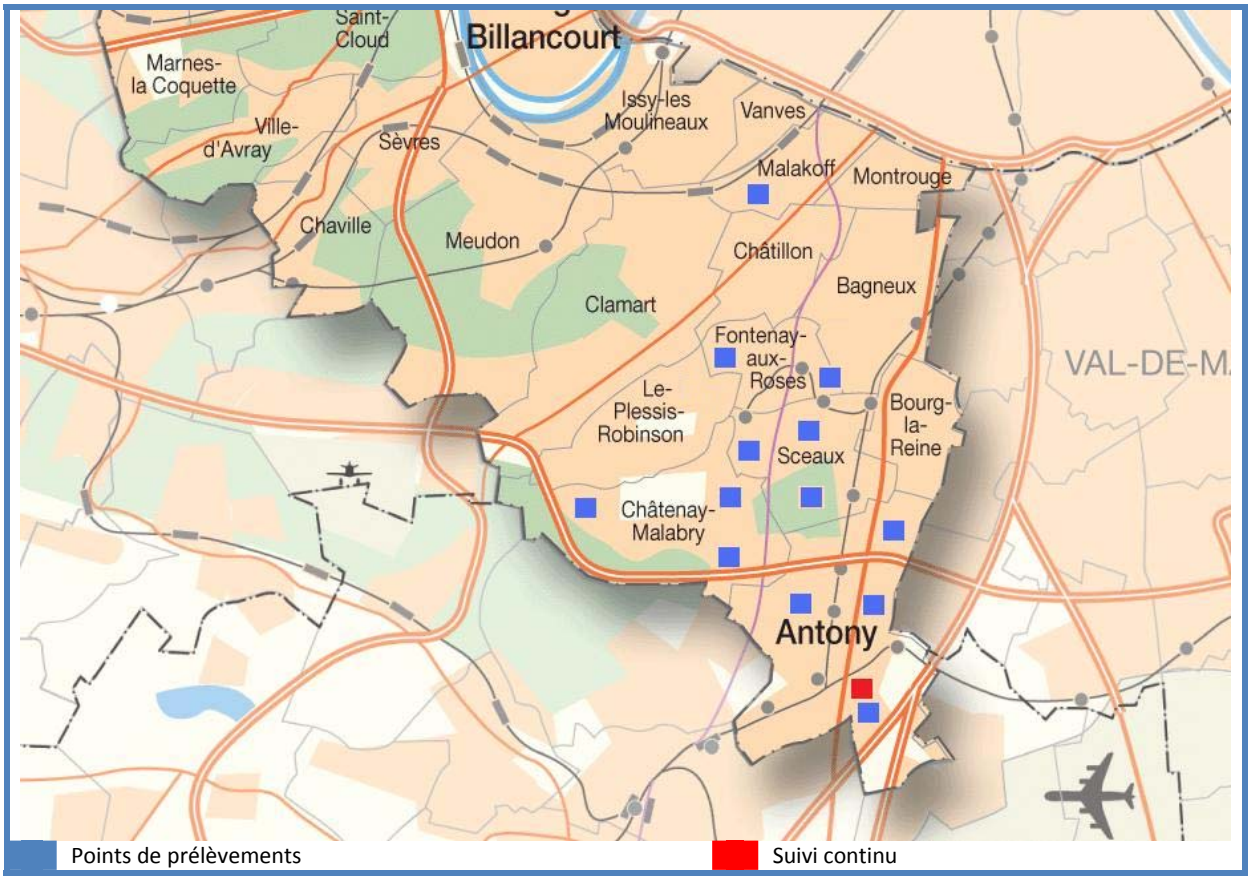


Figure 70 : Carte des différents points de prélèvement domestiques dans les Hauts-de-Seine (92)

2. Rejets domestiques

2.1. Paramètres globaux

Le Tableau 96 synthétise les résultats des paramètres globaux obtenus lors des 14 échantillons prélevés en décembre 2010 et décembre 2011 dans le réseau séparatif des Hauts-de-Seine. Globalement, il existe une forte variation dans les effluents domestiques essentiellement due à l'heure du prélèvement ainsi qu'à sa situation géographique, à savoir si le point de prélèvement est situé en tête, milieu ou fin de réseau. Les eaux usées collectées dans le réseau séparatif témoignent d'une forte contamination en pollution carbonée, avec des valeurs médianes en DCO et DBO_5 de 554 et 165 mg $O_2.l^{-1}$, respectivement, mais également d'une pollution azotée avec des concentrations médianes d'azote ammoniacal et d'azote Kjeldahl respectives de 39,9 et 75,7 mg $N.l^{-1}$. D'autre part, là où l'azote ammoniacal représentait environ 70 % de l'azote NTK dans les grands émissaires parisiens et dans les eaux brutes de Seine Centre, l'ammonium représente seulement 53 % de l'azote NTK dans les rejets domestiques. Ceci témoigne d'une transformation significative de l'azote organique en ammonium au cours du transport des effluents urbains dans le réseau d'assainissement. D'autre part, le ratio DCO/DBO_5, communément utilisé pour représenter la biodégradabilité des effluents, oscille entre 1,5 et 9,3 (moyenne de 3,7 ± 1,9), témoignant d'une biodégradabilité difficile de ces effluents (Tchobanoglous et al. 2003).

Tableau 96 :Concentrations des paramètres globaux dans les rejets domestiques

Ville	Heure	DCO (mg $O_2.l^{-1}$)	DBO_5 (mg $O_2.l^{-1}$)	MES (mg.l^{-1})	NTK (mg $N.l^{-1}$)	NH_4^+ (mg $N.l^{-1}$)	Rapport DCO/DBO_5
Malakoff	08h45	1082	290	2293	119,3	57,6	3,7
Antony	09h30	753	180	394	106,8	58,4	4,2
Fontenay-aux-Roses	10h15	979	250	488	109,4	62,8	3,9
Sceaux	11h00	1064	270	504	111,0	56,2	3,9
Fontenay-aux-Roses	08h00	611	130	520	63,1	33,2	4,7
Sceaux	08h15	315	98	250	34,2	23,9	3,2
Sceaux	08h30	726	340	200	264,1	139,0	2,1
Chatenay-Malabry	09h00	167	36	80	45,4	18,0	4,6
Chatenay-Malabry	09h40	831	540	250	88,4	46,5	1,5
Chatenay-Malabry	10h10	497	190	350	150,9	84,7	2,6
Antony	10h30	363	150	230	58,1	26,3	2,4
Antony	10h45	482	140	1200	14,5	7,0	3,4
Antony	11h15	96	46	76	4,8	2,5	2,1
Antony	11h00	186	20	59	50,0	30,6	9,3
Min		96	20	59	4,8	2,5	1,5
Médiane		554	165	300	75,7	39,9	3,6
Moyenne		582	191	492	87,1	46,2	3,7
Ecart-type		334	140	593	66,4	35,4	1,9
CV (%)		57,4	73,1	120,5	76,6	76,6	51,0
Max		1082	540	2293	264,1	139,0	9,3

2.2. Phtalates et alkylphénols

L'ensemble des résultats portant sur la contamination des phtalates et des alkylphénols dans les eaux usées d'origine domestique sont regroupés dans le Tableau 97. Parmi les 14 prélèvements, tous les composés ont, au minimum, été quantifiés à une reprise. Cependant, certains composés ont été quantifiés soit dans la phase dissoute, soit dans la phase particulaire, soit dans les deux phases. Seuls les BBP et OP n'ont, partiellement, pas été détectés dans la phase dissoute (< 0,20 µg.l^{-1}). En revanche, les autres composés ont systématiquement été quantifiés dans la phase dissoute et dans la phase particulaire. L'étude du comportement des phtalates et des alkylphénols au sein de la zone

domestique (Tableau 97) montre que le DEHP présente la concentration médiane la plus forte avec 35,09 µg.l^{-1}, devant le NP (13,64 µg.l^{-1}), le DEP (5,57 µg.l^{-1}), le DnBP (4,16 µg.l^{-1}), le BBP (1,48 µg.l^{-1}) et l'OP (0,75 µg.l^{-1}). Cependant, la distribution évolue légèrement si on se base sur les concentrations moyennes plutôt que sur les concentrations médianes. En effet, le DEHP reste majoritaire (67,87 µg.l^{-1}) mais le DEP (17,83 µg.l^{-1}) passe devant le NP (17,19 µg.l^{-1}). L'ordre des autres composés reste inchangé (DnBP > BBP > OP). Globalement, les résultats présentés dans le Tableau 97 soulignent la forte disparité des composés entre les différents points de prélèvement, aussi bien au niveau géographique que temporel. Cette forte disparité se traduit par des coefficients de variations élevés (CV), oscillant de 55 à 65 % pour le DnBP et le NP à 202 % pour le DEP avec des valeurs intermédiaires pour l'OP (100 %), le BBP (143 %) et le DEHP (170 %). Cette disparité importante des concentrations est également mise en évidence par l'écart significatif entre la concentration moyenne et la concentration médiane pour certains composés tels que le DEP (17,83 contre 5,57 µg.l^{-1}) et le DEHP (67,87 contre 35,09 µg.l^{-1}). Ces variabilités importantes peuvent être expliquées par les variations de l'intensité de l'activité humaine au cours de la journée.

Tableau 97 : Concentrations (µg.l^{-1}) des phtalates et des alkylphénols dans les rejets domestiques

Ville	Heure	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Malakoff	08h45	25,32	7,51	13,31	463,77	37,56	3,95
Antony	09h30	24,66	2,68	9,07	60,52	25,99	3,80
Fontenay-aux-Roses	10h15	11,94	1,58	1,66	43,92	12,70	1,95
Sceaux	11h00	13,64	1,52	1,82	26,03	14,58	1,54
Fontenay-aux-Roses	08h00	4,19	7,38	0,32	20,52	5,18	0,61
Sceaux	08h15	2,64	5,24	0,27	27,51	3,21	0,20
Sceaux	08h30	4,53	7,08	1,29	39,12	32,91	0,56
Chatenay-Malabry	09h00	1,92	2,34	0,66	13,36	9,12	0,68
Chatenay-Malabry	09h40	1,82	3,70	0,40	17,17	30,51	0,93
Chatenay-Malabry	10h10	139,89	9,40	2,44	60,50	16,99	0,35
Antony	10h30	6,61	8,77	1,94	63,80	10,11	0,82
Antony	10h45	7,59	3,08	1,21	64,90	25,20	0,98
Antony	11h15	2,80	4,17	0,26	31,05	8,34	0,25
Antony	11h00	2,12	4,14	2,58	17,99	8,24	0,51
Min		1,82	1,52	0,26	13,36	3,21	0,20
Médiane		5,57	4,16	1,48	35,09	13,64	0,75
Moyenne		17,83	4,90	2,66	67,87	17,19	1,22
Ecart-type		36,01	2,67	3,79	115,45	11,17	1,22
CV (%)		201,9	54,6	142,5	170,1	65,0	99,8
Max		139,89	9,40	13,31	463,77	37,56	3,95

La Figure 71 résume la répartition des composés par famille dans les rejets domestiques. Le DEHP représente 76 % du total des phtalates, suivi par le DEP (12 %). La somme DnBP + BBP ne représente que 12 % tu total des phtalates des effluents. Cette répartition est cohérente avec les productions de ces composés à l'échelle européenne où le DEHP est le composé majoritaire et la somme DnBP + BBP représente 10 % de la production totale européenne. Concernant les alkylphénols, le NP représente 95 % de la somme totale. Une répartition similaire de ces composés a été observée dans les émissaires parisiens et les eaux brutes de Seine Centre (cf. Chapitre 5). En revanche, la proportion de DEHP est plus faible que dans les grands émissaires parisiens (83 %) mais plus importante que dans les eaux brutes de la station d'épuration de Seine Centre (62 %). Globalement les répartitions au sein des deux familles restent proches entre les différents types de rejet. Les différences observées entre amont et aval du cycle urbain témoignent de processus se produisant dans le réseau d'assainissement (biodégradation, volatilisation, sorption…).

Figure 71 : Répartition des phtalates et des alkylphénols dans les rejets domestiques

Le DEP est majoritairement présent dans la phase dissoute (86,5 %). Le BBP et le DEHP, quant à eux, sont principalement présents dans la phase particulaire (74,9 et 89,0 %, respectivement). Contrairement aux grands émissaires parisiens, le DnBP est légèrement plus particulaire que dissous (57,8 % contre 42,2 %). Concernant les alkylphénols, le NP est majoritairement particulaire (80,7 %) et l'OP est légèrement plus particulaire que dissous (56,5 % contre 43,5 %). Contrairement aux émissaires parisiens, la distribution du DnBP entre phase dissoute et phase particulaire est moins sujette à variation (écart-type de 16,2 %). Le même constat a été observé dans les rejets de la zone industrielle. Ce phénomène tend à mettre en évidence la présence de processus agissant au sein du réseau d'assainissement qui influenceraient la distribution de ce composé entre la phase dissoute et la phase particulaire.

Tableau 98 : Teneurs (mg/kg) des phtalates et des alkylphénols dans les rejets domestiques

Ville	Heure	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Malakoff	08h45	1,93	2,83	5,58	200,00	15,50	3,97
Antony	09h30	4,48	4,82	22,20	125,00	53,20	21,00
Fontenay-aux-Roses	10h15	1,10	1,67	2,71	75,30	17,70	5,60
Sceaux	11h00	1,86	2,04	2,97	48,60	20,10	4,25
Fontenay-aux-Roses	08h00	1,86	7,67	< LD	37,36	7,19	0,56
Sceaux	08h15	2,28	5,43	< LD	101,79	8,38	< LD
Sceaux	08h30	3,06	13,91	4,33	167,42	154,11	1,47
Chatenay-Malabry	09h00	6,47	20,05	< LD	149,21	99,72	4,74
Chatenay-Malabry	09h40	1,14	10,24	0,59	56,59	111,36	1,86
Chatenay-Malabry	10h10	8,26	14,87	4,39	151,35	39,84	< LD
Antony	10h30	3,64	19,30	5,03	220,00	31,00	2,07
Antony	10h45	0,74	1,37	0,76	53,40	19,90	0,49
Antony	11h15	6,00	44,20	< LD	402,00	90,60	< LD
Antony	11h00	4,31	34,40	40,03	246,00	108,50	4,68
Min		0,74	1,37	0,59	37,36	7,19	0,49
Médiane		2,67	8,96	4,36	137,11	35,42	3,97
Moyenne		3,37	13,06	8,86	145,29	55,51	4,61
Ecart-type		2,28	12,93	12,57	99,87	47,87	5,72
CV (%)		67,7	99,0	141,9	68,7	86,2	124,4
Max		8,26	44,20	40,03	402,00	154,11	21,00

Les teneurs des phtalates et des alkylphénols mesurées dans les effluents de la zone domestique sont regroupés dans le Tableau 98. L'étude du comportement des teneurs en phtalates et alkylphénols montre une prédominance du DEHP (137,11 mg/kg), suivi par le NP (35,42 mg/kg), le DnBP (8,93 mg/kg), le BBP (4,36 mg/kg) et le DEP (2,67 mg/kg). Enfin, l'OP est quantifié à une teneur de 3,97 mg/kg. Comme on peut le noter à partir de nos résultats, les teneurs observées sont relativement hétérogènes d'un jour à l'autre et d'un site à l'autre, essentiellement pour le BBP, l'OP

et dans une moindre mesure pour le DnBP et le NP. En effet, des CV de 142, 124, 99 et 86 % ont été calculés pour ces composés, respectivement. La variabilité encadrant le DEP et le DEHP est légèrement plus faible avec un CV de 68 et 69 %, respectivement, avec seulement deux ou trois teneurs qui diffèrent de la population de données.

A l'échelle nationale, les données obtenues durant nos campagnes de prélèvements sont les premières disponibles. A l'échelle internationale, Jackson and Sutton (2008) ont mesurés des concentrations inférieures à celles mesurées durant nos campagnes dans des effluents américains (4,00 µg.l^{-1} de DEP, jusqu'à 0,36 µg.l^{-1} de DnBP, 0,76 µg.l^{-1} de BBP, 9,10 µg.l^{-1} de DEHP et jusqu'à 2,50 µg.l^{-1} de NP). En Espagne, dans la région de Catalogne, Sanchez-Avila et al (2009) ont mesurés des concentrations du même ordre de grandeur que les nôtres (de 44,00 à 45,90 µg.l^{-1} de DEP, de 0,23 à 0,29 µg.l^{-1} de BBP, de 19,50 à 20,20 µg.l^{-1} de DEHP, de 5,09 à 29,00 µg.l^{-1} de NP et de 0,55 à 3,46 µg.l^{-1} d'OP). Enfin, Vethaak et al (2005) rapportent des concentrations similaires dans des effluents domestiques hollandais (de 4,10 à 44,00 µg.l^{-1} de DEP, de 0,38 à 51,00 µg.l^{-1} de DnBP, de 0,56 à 4,90 µg.l^{-1} de BBP, de 13,00 à 100,00 µg.l^{-1} de DEHP et de 0,24 à 19,00 µg.l^{-1} de NP).

3. Rejet Domestique – suivi temporel

3.1. Paramètres globaux

De la même façon que pour la zone industrielle, des suivis continus sur des périodes de 7 et 8 heures ont été effectués dans un rejet purement domestique du réseau séparatif de la ville d'Antony. Ces suivis avaient objectif de déterminer s'il existe une relation entre l'évolution des concentrations dans les rejets domestiques et l'activité des ménages. Pour chaque échantillon, les paramètres communément utilisés pour caractériser les eaux usées ont systématiquement été analysés. Les résultats des concentrations des paramètres globaux sont regroupés dans le Tableau 99. Il est intéressant de noter que la première campagne a été réalisée un lundi matin (23 janvier 2012) tandis que la deuxième campagne a été réalisée un mardi matin (20 mars 2012). Un autre point intéressant est le décalage des campagnes dans le temps. En effet, les échantillons de la première campagne ont été prélevés entre 05h00 et 11h30 alors que ceux de la deuxième campagne ont été prélevés entre 06h00 et 13h30. Ce décalage vient du fait qu'entre 5 et 6 heures, l'activité du site était tellement faible que la quantité d'eau à réunir (3 litres d'eaux usées pour l'ensemble des paramètres) prenait beaucoup trop de temps, ce qui avait pour inconvénient de ne plus être représentatif d'un prélèvement ponctuel. D'autre part, la durée de prélèvement a été rallongée entre les deux campagnes car les prélèvements réalisés lors de la première campagne ont montrés que l'activité n'était pas terminée à 11h30.

Globalement, les résultats regroupés dans le Tableau 99 témoignent d'une contamination importante des pollutions carbonées et azotées dans les rejets domestiques, avec des concentrations médianes en DCO de 755 et 731 mg O_2.l^{-1} et en NTK de 131,2 et 83,8 mg N.l^{-1}, respectivement pour le premier et le deuxième profil. Quel que soit le suivi considéré, ainsi que l'heure du prélèvement, les eaux usées collectées dans le rejet domestique présentent une bonne biodégradabilité des effluents avec des rapports DCO/DBO_5 compris entre 2,1 et 3,8 pour le premier suivi et entre 1,9 et 3,4 pour le second. Les résultats des paramètres globaux reportés dans les Tableau 99 indiquent que les effluents domestiques sont généralement plus chargés en pollution azotée et carbonée que les effluents transitant en fin de réseau (émissaires de SAV) et/ou en entrée de station d'épuration (eaux brutes de SEC), en témoigne les résultats sur ces paramètres (Chapitre 5). L'étude du rapport de la concentration en azote ammoniacal (NH_4^+) par rapport à l'azote total organique (NTK) entre les effluents en fin de réseau et les effluents domestiques indique des processus biogéochimiques de transformation de l'azote dans les réseaux d'assainissement. En effet, un rapport médian de 0,75 a

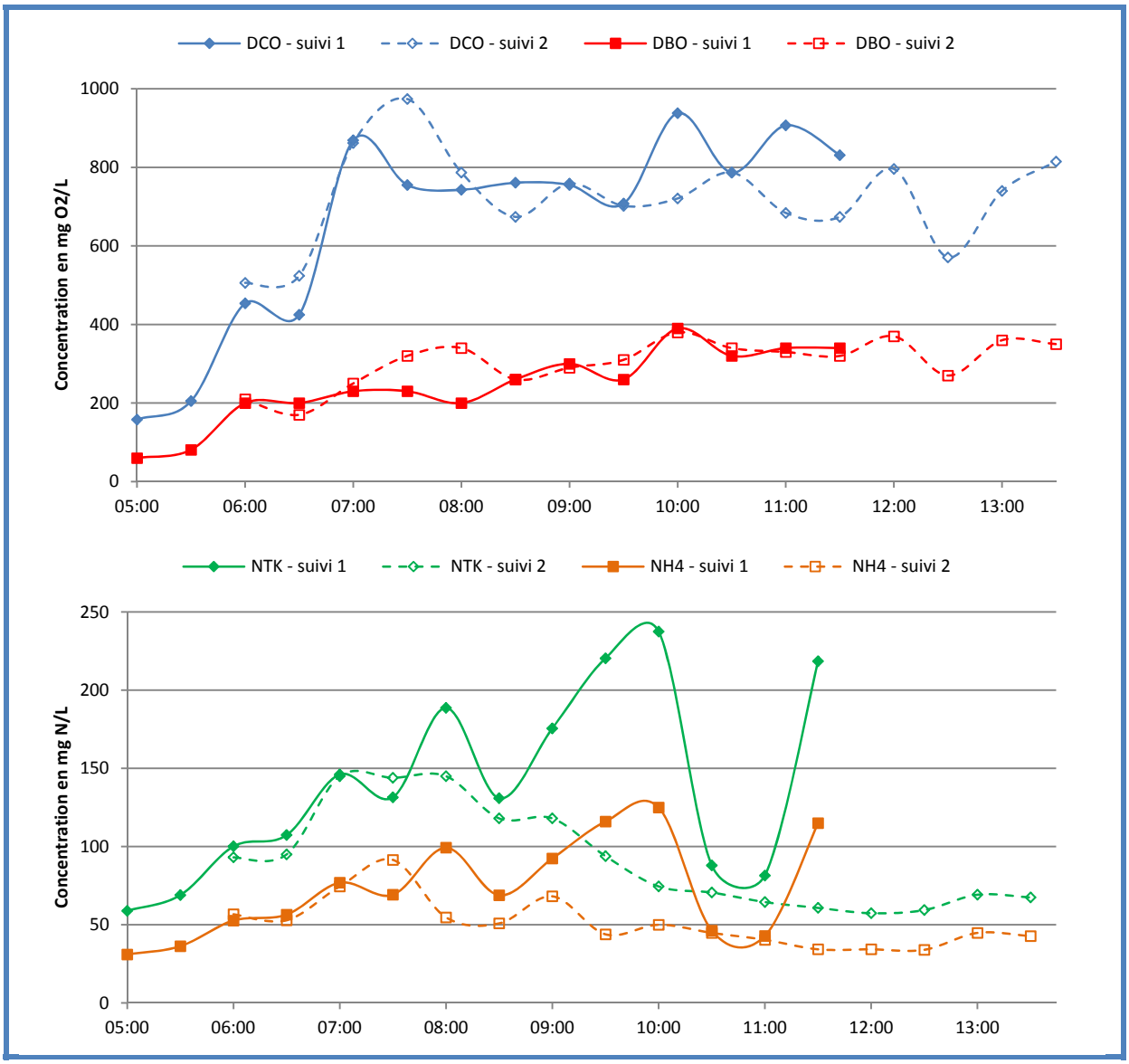
été mesuré dans les émissaires de SAV alors qu'un rapport de 0,53 a été calculé pour les rejets domestiques. Ceci témoigne d'une contamination plus importante en azote organique dans les effluents domestiques mais également d'une transformation (processus d'ammonification) de cet azote organique en azote ammoniacal au cours du transit dans le réseau d'assainissement. Un autre processus est mis en évidence dans le réseau. Il s'agit de la sédimentation des MES au cours du transport. Ces phénomènes ont déjà fait l'objet d'investigations dans le cadre de la deuxième phase du programme OPUR (cf. travaux de Mathieu Ahyerre). En effet, les concentrations médianes en MES mesurées durant les deux suivis (respectivement de 430 et 353 mg.l^{-1}) sont supérieures à celles mesurées dans les émissaires de SAV (234 mg.l^{-1}) et dans les eaux brutes de SEC (315 mg.l^{-1}).

Tableau 99 : Concentrations des pramaètres globaux dans les deux suivis continus du rejet domestique

Heure	DCO (mg O_2.l^{-1})		DBO_5 (mg O_2.l^{-1})		MES (mg.l^{-1})		NTK (mg N.l^{-1})		NH_4^+ (mg N.l^{-1})		Rapport DCO/DBO_5	
	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2
5:00	158	-	60	-	60	-	58,9	-	31,0	-	2,6	-
5:30	205	-	81	-	80	-	69,0	-	36,3	-	2,5	-
6:00	454	506	200	210	200	118	100,1	93,1	52,7	56,70	2,3	2,4
6:30	425	524	200	170	180	240	107,4	95,0	56,5	52,90	2,1	3,1
7:00	869	862	230	250	530	447	146,1	145,0	76,9	74,50	3,8	3,4
7:30	755	974	230	320	480	492	131,5	144,0	69,2	91,50	3,3	3,0
8:00	743	787	200	340	510	370	188,7	145,0	99,3	54,70	3,7	2,3
8:30	761	674	260	260	480	330	130,9	118,0	68,9	50,90	2,9	2,6
9:00	755	759	300	290	460	310	175,6	118,0	92,4	68,20	2,5	2,6
9:30	708	702	260	310	370	365	220,4	93,9	116,0	43,90	2,7	2,3
10:00	938	721	390	380	800	364	237,5	74,5	125,0	50,00	2,4	1,9
10:30	787	787	320	340	300	370	88,0	70,6	46,3	44,80	2,5	2,3
11:00	907	684	340	330	490	320	81,5	64,5	42,9	40,40	2,7	2,1
11:30	831	674	340	320	400	355	218,5	60,8	115,0	34,30	2,4	2,1
12:00	-	796	-	370	-	375	-	57,4	-	34,30	-	2,2
12:30	-	571	-	270	-	225	-	59,4	-	34,00	-	2,1
13:00	-	740	-	360	-	330	-	69,2	-	44,80	-	2,1
13:30	-	815	-	350	-	350	-	67,5	-	42,80	-	2,3
Min	158	506	60	170	60	118	58,9	57,4	31,0	34,0	2,1	1,9
Médiane	755	731	245	320	430	353	131,2	83,8	69,1	47,4	2,6	2,3
Moyenne	664	724	244	304	381	335	139,6	92,2	73,5	51,2	2,7	2,4
Ecart-type	251	122	94	59	201	87	59,7	32,2	31,4	15,7	0,5	0,4
CV (%)	37,9	16,8	38,7	19,4	52,7	25,9	42,8	34,9	42,8	30,7	18,5	17,8
Max	938	974	390	380	800	492	237,5	145,0	125,0	91,5	3,8	3,4

La Figure 72 illustre les évolutions des paramètres globaux des effluents domestiques au cours des deux suivis. Les profils obtenus pour la DCO et la DBO5 sont similaires pour les deux suivis, avec une augmentation significative entre 05h00 et 07h30 à une concentration comprise entre 800 et 1 000 mg O_2.l^{-1} pour la DCO puis une stabilisation autour de 700 mg O_2.l^{-1} des concentrations jusqu'à la fin des prélèvements. Concernant la DBO5, nous observons une augmentation continue entre le début et la fin des prélèvements. Les profils des MES sont également similaires mis à part pour un échantillon du premier suivi qui a présenté une concentration deux fois plus importante que lors du deuxième suivi (800 contre 364 mg.l^{-1}). Cette différence peut être expliquée par le fait que les échantillons collectés sont des prélèvements ponctuels et que l'incertitude liée à ce type de prélèvement est plus importante que pour un prélèvement effectué par préleveur automatique. En revanche, les profils de l'azote obtenus lors des deux suivis diffèrent. Si entre 06h00 et 08h00 la similitude entre les deux profils existe, ces derniers évoluent de façon opposée par la suite. Le suivi du 23 janvier voit sa concentration en NTK augmenter de façon significative jusqu'à 10h00 suivie par une forte chute à 10h30 avant de croitre à nouveau. A l'opposé, le suivi du 20 mars montre une décroissance continue de la concentration en NTK jusqu'à 13h30. Les deux suivis ont été réalisés hors

période de vacances scolaire et les températures mesurées étaient similaires pour les deux profils. Cependant le premier suivi a été effectué un lundi matin tandis que le deuxième a été réalisé un mardi. Cette évolution différente des profils de l'azote pourrait donc être expliquée par une activité différente entre les deux jours de la semaine. Néanmoins, cette opposition de profil est surprenante car elle ne concerne que les paramètres liés à l'azote et pas ceux liés au carbone.



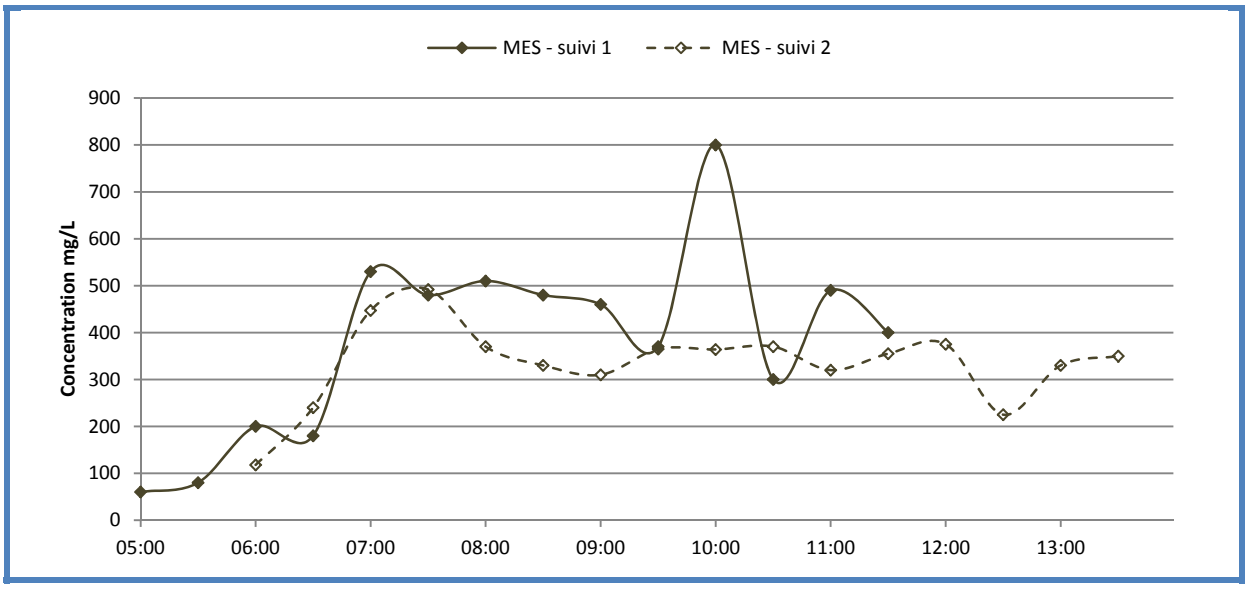


Figure 72 : Comparaison des évolutions des paramètres globaux entre les deux suivis du rejet domestique

Des mesures de carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP) ont été réalisées lors du second suivi du rejet domestique. Ces mesures ont été réalisées dans le but d'identifier des possibles liens entre les phtalates et les alkylphénols et la matière organique présente dans les effluents. Les mesures de COD et COP ont été effectuées par la cellule technique du Leesu selon un protocole interne. Les résultats regroupés dans le Tableau 100 montrent que la pollution carbonée est plutôt présente sous forme particulaire (64,4 %) que dissoute (35,6 %). Ceci peut être expliqué par des concentrations importantes en MES dans les échantillons. Les faibles variations du COP, exprimé en mg C/g MES, soulignent une certaine homogénéité de la nature des particules au cours du temps dans le rejet domestique.

Tableau 100 : Résultats des analyses de COD/COP pour le deuxième suivi du rejet domestique

Heure	COD (mg C.l^{-1})	COP (mg C.l^{-1})	COT (mg C.l^{-1})	COP % (mg C/g MES)	% C dissous	% C particulaire	MES (mg.l^{-1})
6:00	56,79	61,13	117,92	52 020	48,2	51,8	118
6:30	55,98	106,04	162,02	44 180	34,6	65,4	240
7:00	84,06	202,20	286,26	44 280	29,4	70,6	447
7:30	75,66	208,38	284,03	42 350	26,6	73,4	492
8:00	85,90	158,25	244,15	42 770	35,2	64,8	370
8:30	73,87	148,00	231,87	47 880	31,9	68,1	330
9:00	99,31	168,92	268,23	54 490	37,0	63,0	310
9:30	88,04	168,68	256,72	46 210	34,3	65,7	365
10:00	92,42	176,33	268,75	48 440	34,4	65,6	364
10:30	96,00	168,28	264,28	45 480	36,3	63,7	370
11:00	84,15	134,84	219,00	42 140	38,4	61,6	320
11:30	89,97	156,00	245,96	43 940	36,6	63,4	355
12:00	81,87	186,40	268,27	49 710	30,5	69,5	375
12:30	64,97	103,33	168,30	45 920	38,6	61,4	225
13:00	94,17	163,10	257,27	49 430	36,6	63,4	330
13:30	98,55	175,44	273,99	50 120	36,0	64,0	350
Min	55,98	61,13	117,92	42 140	26,6	51,8	118
Médiane	85,02	165,69	257,00	46 070	35,6	64,4	353
Moyenne	82,61	155,96	238,56	46 840	35,3	64,7	335
Ecart-type	13,79	38,17	48,63	3 640	4,8	4,8	87
CV (%)	16,7	24,5	20,4	7,8	13,6	7,4	25,9
Max	99,31	208,38	286,26	54 490	48,2	73,4	492

Les résultats de COT rapportés dans le Tableau 100 correspondent à somme de COD et COP pour chaque échantillon du deuxième suivi continu. Il est intéressant de noter que la concentration totale en carbone organique (COT) évolue de façon similaire à la DCO. En effet, un coefficient de corrélation de Pearson de 0,89 (R^2 de 0,8) a été calculé. Cette corrélation au cours du temps entre les deux paramètres indique que la nature de la matière organique transitant dans le réseau reste relativement stable au cours du temps. D'autre part, cette corrélation montre que le COD contribue fortement à la DCO.

3.2. Phtalates et alkylphénols

Les résultats des phtalates et des alkylphénols mesurés dans les échantillons domestiques prélevés lors des deux suivis continus sont regroupés dans le Tableau 101. Les résultats reportés dans le Tableau 101 et illustrés en Figure 73 montrent que, mis à part pour le NP où les résultats sont assez différents, les profils obtenus lors des deux suivis coïncident fortement. En effet, un facteur 3 a été calculé entre les concentrations médianes des deux suivis. Globalement, tous les profils mettent en évidence une augmentation de la concentration au cours du temps. Il est intéressant de noter que, pour le premier suivi, tous les composés ont leur concentration maximale à 10h00, correspondant au maximum de la concentration en MES. Quelque soient le suivi et l'heure concernés, le DEHP (de 6,71 à 142,76 $\mu g.l^{-1}$) est le phtalate qui présente les concentrations les plus importantes. Il est suivi par le DEP (de 5,21 à 26,64 $\mu g.l^{-1}$). Le DnBP et le BBP ont été quantifiés à des concentrations 2 à 3 fois plus faibles que le DEP, respectivement de 1,21 à 8,88 $\mu g.l^{-1}$ et de 0,26 à 8,03 $\mu g.l^{-1}$. Concernant les alkylphénols, l'OP n'a pas systématiquement été quantifié dans les échantillons domestiques, notamment durant le deuxième suivi. D'autre part, le NP est l'alkylphénol le plus abondement retrouvé dans les échantillons domestiques. Cependant il a été quantifié de façon plus importante lors du premier suivi que lors du deuxième.

Tableau 101 : concentrations (en $\mu g.l^{-1}$) en phtalates et alkylphénols dans les suivis continus du rejet domestique

Heure	DEP		DnBP		BBP		DEHP		NP		OP	
	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2
5:00	6,73	-	1,69	-	0,26	-	6,71	-	1,55	-	0,25	-
5:30	8,10	-	1,40	-	0,46	-	21,10	-	3,15	-	0,31	-
6:00	5,21	6,85	1,63	1,26	0,65	0,34	14,01	10,56	2,97	2,56	1,21	0,04
6:30	10,54	5,77	2,21	1,29	0,90	0,40	27,09	17,62	4,71	3,21	0,86	0,05
7:00	11,29	5,71	1,85	1,21	0,65	0,78	32,33	24,91	9,87	5,25	1,03	< LD
7:30	10,03	8,91	1,93	1,83	0,91	1,08	24,89	25,99	17,62	5,68	0,92	< LD
8:00	9,92	10,26	3,11	1,95	3,98	1,32	50,11	26,25	16,38	4,75	1,18	< LD
8:30	10,01	9,79	1,73	1,53	1,39	1,35	42,20	31,46	16,88	5,51	0,98	< LD
9:00	8,15	10,85	2,77	1,98	1,44	1,45	36,28	39,09	18,35	3,80	0,53	< LD
9:30	8,21	10,92	3,22	2,25	2,79	1,85	69,62	45,93	19,26	4,60	1,16	< LD
10:00	11,40	11,35	8,88	2,63	7,15	2,66	141,94	47,32	35,59	4,16	0,98	< LD
10:30	12,62	20,69	4,64	4,06	2,41	4,14	77,87	73,70	17,97	8,13	1,27	< LD
11:00	13,39	15,22	3,34	3,29	2,12	3,13	96,28	73,81	18,62	7,44	0,70	< LD
11:30	12,51	15,21	4,73	4,79	3,76	4,32	106,15	111,56	15,12	9,20	1,87	< LD
12:00	-	16,53	-	3,50	-	8,03	-	90,16	-	8,80	-	< LD
12:30	-	26,64	-	3,15	-	3,59	-	86,41	-	7,58	-	< LD
13:00	-	16,65	-	2,40	-	4,10	-	58,13	-	8,95	-	< LD
13:30	-	21,24	-	3,81	-	4,85	-	142,76	-	10,78	-	< LD
Min	5,21	5,71	1,40	1,21	0,26	0,34	6,71	10,56	1,55	2,56	0,25	0,04
Médiane	10,02	11,13	2,49	2,32	1,42	2,26	39,24	46,63	16,63	5,60	0,98	0,05
Moyenne	9,87	13,29	3,08	2,56	2,06	2,71	53,33	56,60	14,15	6,28	0,95	0,05
Ecart-type	2,36	5,98	1,99	1,10	1,89	2,06	39,69	37,14	9,10	2,45	0,42	0,01
CV (%)	23,9	45,0	64,6	43,0	91,7	76,0	74,4	65,6	64,3	39,0	44,2	19,7
Max	13,39	26,64	8,88	4,79	7,15	8,03	141,94	142,76	35,59	10,78	1,87	0,05

De la même façon que pour les paramètres globaux, des profils d'évolution des concentrations des phtalates et des alkylphénols ont été établis pour les deux suivis continus domestiques (Figure 73).

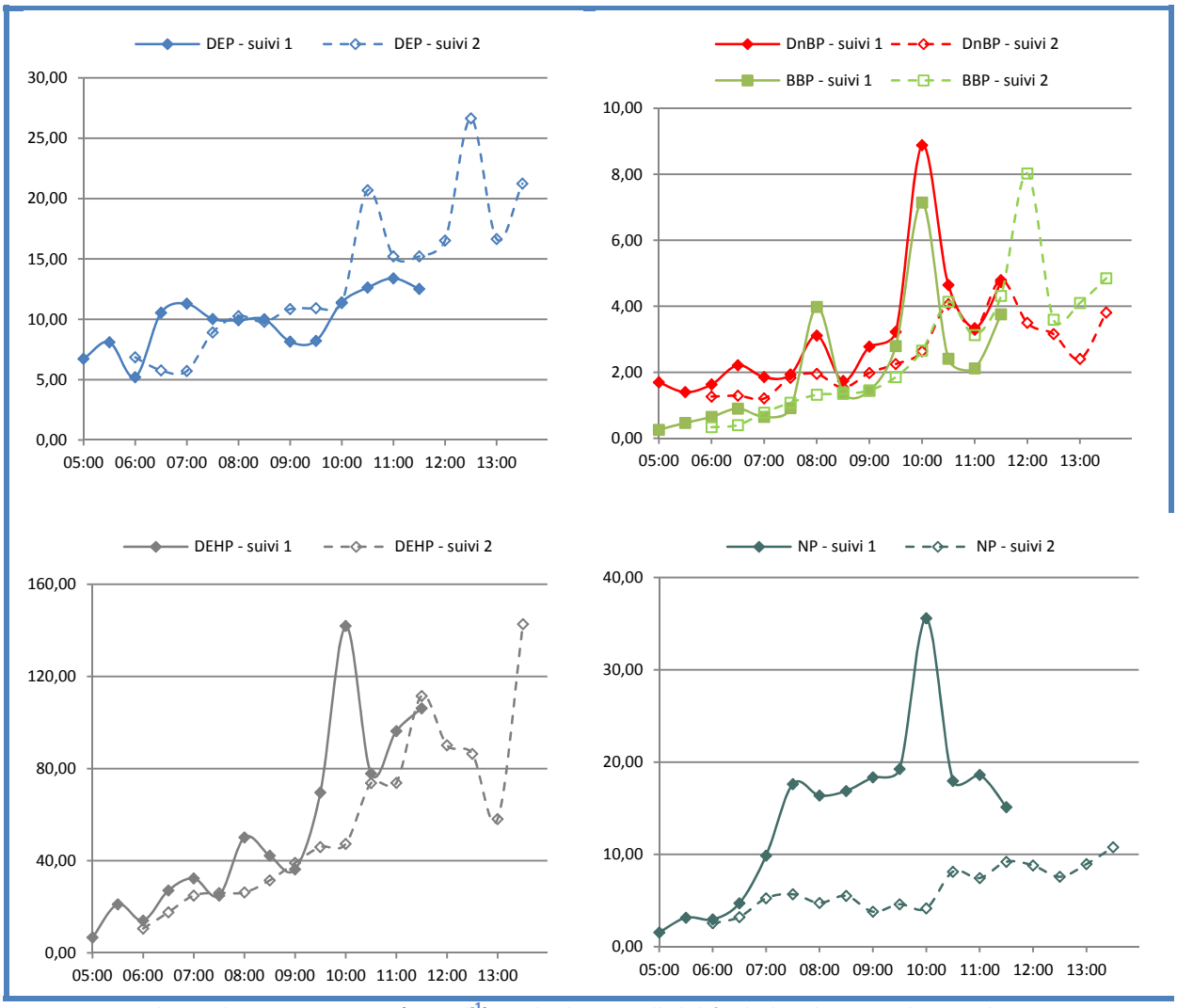
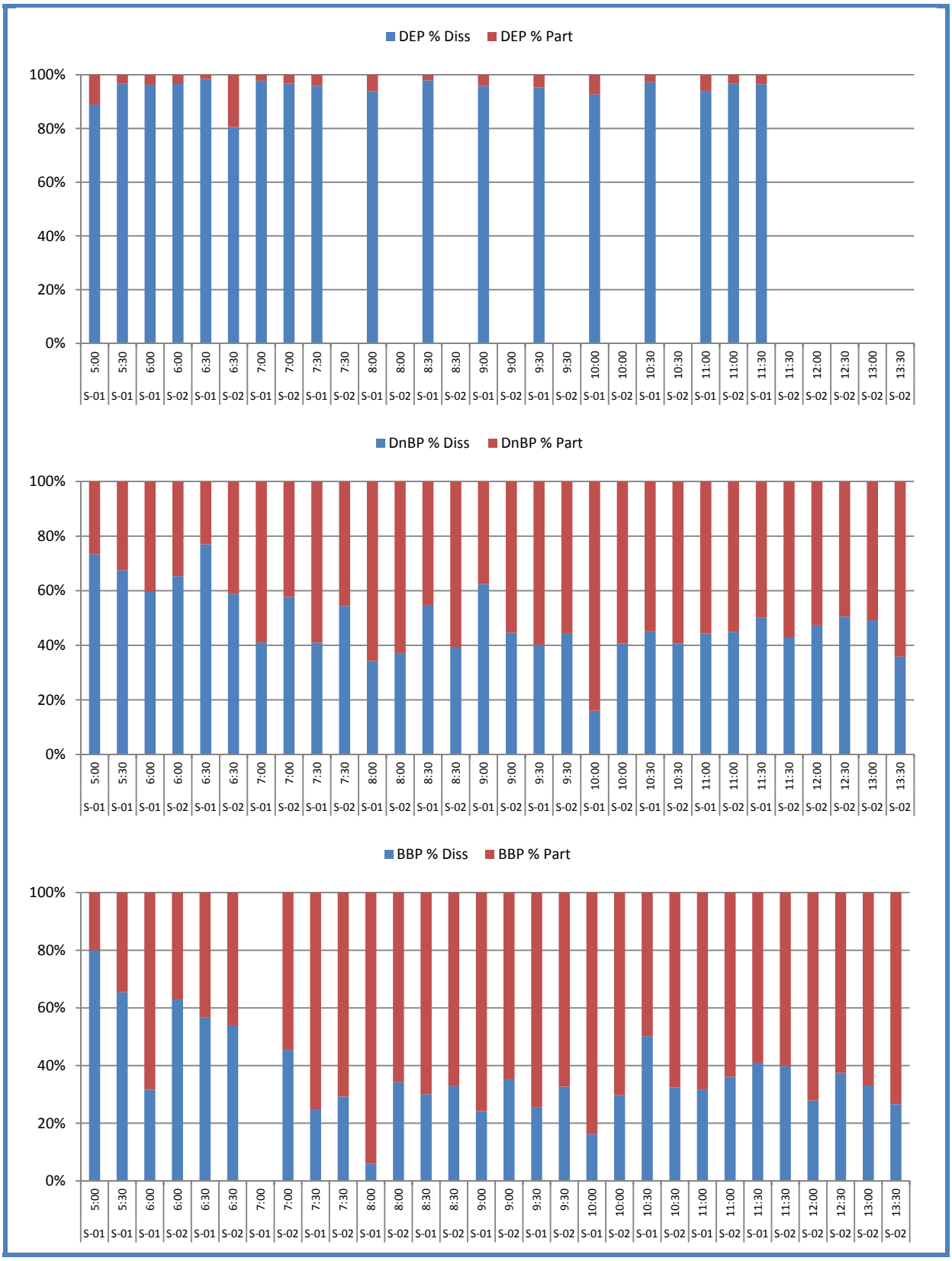


Figure 73 : Evolution des concentrations (en µg.l^{-1}) en phtalates et alkylphénols dans les suivis du rejet domestique

L'étude de la distribution des composés entre phases dissoute et phase particulaire indique des changements d'affinité des composés entre les deux phases au cours du temps (Figure 74). Ce changement d'affinité de phase a déjà été observé dans les eaux brutes de SEC ou dans certains effluents industriels. Il est intéressant de noter que ce comportement n'affecte que les composés possédant un log K_{ow} proche de 4, c'est-à-dire le DnBP, le BBP et le NP, mais pas l'OP. Ainsi, entre 05h00 et 07h00, et ce pour les deux suivis, ces composés ont d'abord été principalement quantifiés dans la phase dissoute avant d'être massivement quantifié sur la phase particulaire en fin de campagne : de 10h30 à 11h30 pour le premier suivi et de 11h00 à 13h30 pour le second. Concernant les composés aux log K_{ow} extrêmes (DEP : 2,42 et DEHP : 7,50) leur comportement reste similaire au cours de la journée, et ce quel que soit le suivi considéré, avec le DEP qui reste majoritairement présent dans la phase dissoute (entre 80,6 et 100 %) et le DEHP essentiellement particulaire (entre 72,6 et 98,6 %).


DEP % Diss
DEP % Part
DnBP % Diss
DnBP % Part
BBP % Diss
BBP % Part
100%
80%
60%
40%
20%
0%
5:00 5:30 6:00 6:00 6:30 6:30 7:00 7:00 7:30 7:30 8:00 8:00 8:30 8:30 9:00 9:00 9:30 9:30 10:00 10:00 10:30 10:30 11:00 11:00 11:30 11:30 12:00 12:30 13:00 13:30
S-01 S-01 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-01 S-02 S-02 S-02 S-02 S-02

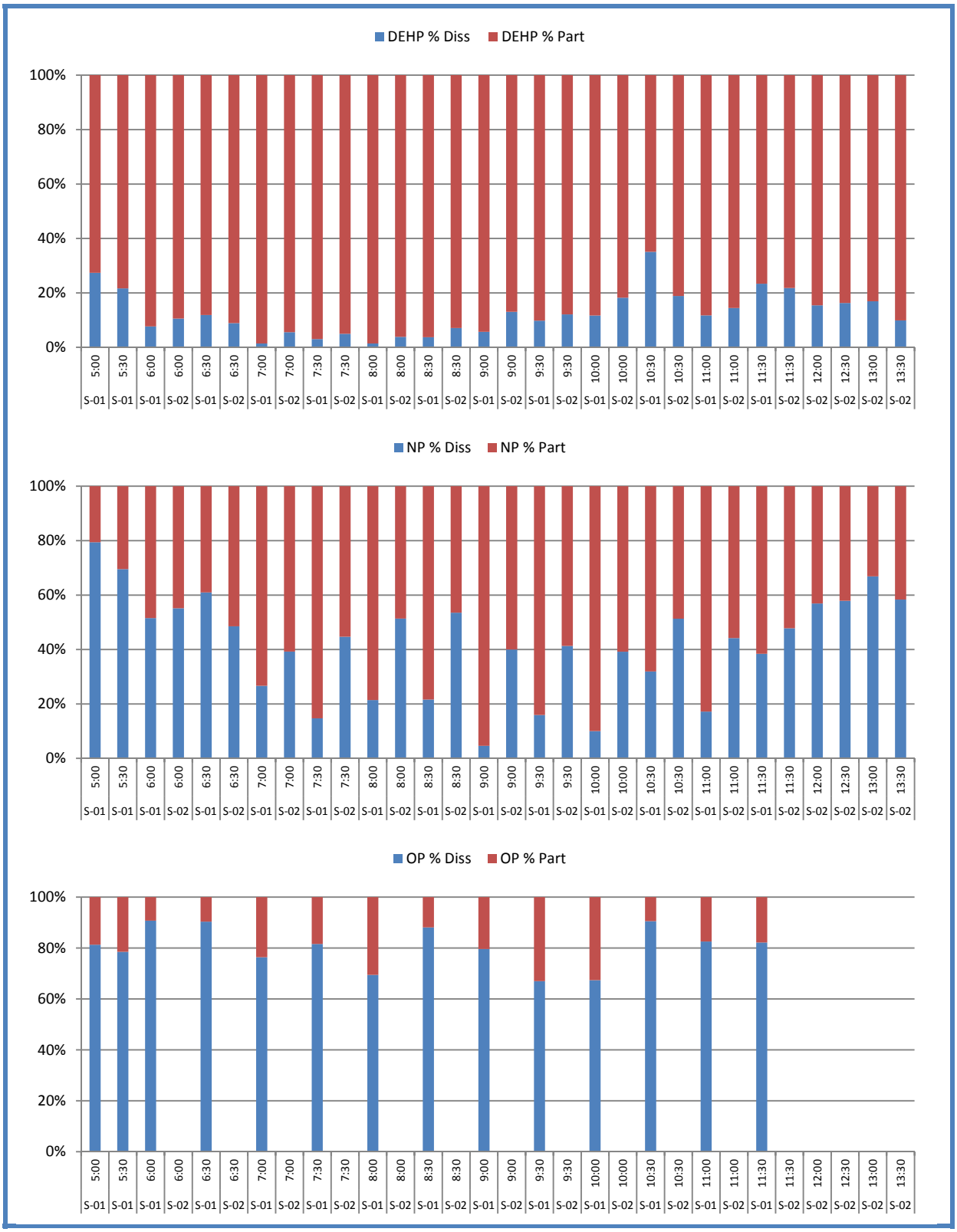


Figure 74 : Evolution des répartitions des phtalates et alkylphénols entre les deux phases

Le Tableau 102 regroupe les teneurs en phtalates et alkylphénols mesurées dans les échantillons prélevés dans les suivis du rejet domestique. Conformément à ses propriétés physico-chimiques, le DEHP est le composé qui présente les teneurs les plus importantes, et ce pour les deux suivis. De la même façon que pour les concentrations, les profils d'évolution des teneurs entre les deux profils

sont similaires, en témoigne les concentrations médianes et moyennes, exception faite du NP. En effet, un même facteur 3 a été observé entre les teneurs médianes des deux profils. Il est intéressant de noter que contrairement au premier suivi, le DEP et l'OP n'ont pas été systématiquement quantifiés dans la phase particulaire de la seconde campagne. Globalement, le DEHP est le composé qui présente les teneurs les plus élevées (jusqu'à 367,68 mg/kg) suivi par le NP (de 5,32 à 43,75 mg/kg). Les autres composés ont, pour la grande majorité des échantillons, été mesurés à des teneurs inférieures à 10 mg/kg. L'étude des teneurs en phtalates et alkylphénols montre que globalement, les teneurs évoluent avec l'activité dans la zone d'étude, spécialement pour le DEHP et le BBP. Cependant des calculs de coefficients de corrélation de Pearson n'ont montré aucune corrélation entre les composés et l'azote ni le carbone. En effet, des coefficients de corrélation inférieurs à 0,5 ont été calculés entre les concentrations dissoutes et le COD, ainsi qu'entre les concentrations particulaires et le COP. D'autre part, une anti-corrélation (coefficients de corrélation de Pearson négatifs) a été obtenue entre la phase dissoute des composés et la concentration en ammonium ; avec des valeurs oscillant entre -0,54 pour le NP et -0,72 pour le BBP.

Tableau 102 : Teneurs (en mg/kg) en phtalates et alkylphénols dans les suivis continus du rejet domestique

Heure	DEP		DnBP		BBP		DEHP		NP		OP	
	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2	Suivi 1	Suivi 2
5:00	12,34	-	7,53	-	0,86	-	81,26	-	5,32	-	0,77	-
5:30	3,21	-	5,68	-	2,01	-	206,58	-	11,99	-	0,82	-
6:00	0,96	1,96	3,29	3,71	2,21	1,06	64,65	80,09	7,19	9,71	0,56	0,34
6:30	0,91	4,67	2,82	2,21	2,16	0,76	132,67	66,86	10,21	6,90	0,46	0,22
7:00	0,47	0,41	2,06	1,14	< LD	0,95	60,15	52,63	13,65	7,14	0,46	< LD
7:30	0,86	< LD	2,37	1,70	1,43	1,55	50,30	50,18	31,32	6,39	0,35	< LD
8:00	1,19	< LD	4,01	3,31	7,34	2,35	96,85	68,23	25,24	6,24	0,71	< LD
8:30	0,43	< LD	1,63	2,82	2,03	2,74	84,65	88,59	27,56	7,75	0,24	< LD
9:00	0,73	< LD	2,26	3,54	2,37	3,03	74,36	109,66	38,05	7,35	0,23	< LD
9:30	1,05	< LD	5,22	3,42	5,62	3,42	169,72	110,63	43,75	7,39	1,04	< LD
10:00	1,04	< LD	9,32	4,29	7,48	5,12	156,70	106,29	40,03	6,95	0,40	< LD
10:30	0,86	< LD	6,21	6,51	2,92	7,56	122,86	161,58	29,72	10,69	0,30	< LD
11:00	1,64	1,50	3,79	5,66	2,95	6,25	173,46	197,30	31,47	12,97	0,25	< LD
11:30	1,09	< LD	5,89	7,72	5,54	7,31	203,38	245,76	23,27	13,52	0,83	< LD
12:00	-	< LD	-	4,92	-	15,44	-	203,36	-	10,11	-	< LD
12:30	-	< LD	-	6,94	-	9,99	-	321,42	-	14,17	-	< LD
13:00	-	< LD	-	3,70	-	8,32	-	146,31	-	8,98	-	< LD
13:30	-	< LD	-	6,98	-	10,16	-	367,58	-	12,83	-	< LD
Min	0,43	0,41	1,63	1,14	0,86	0,76	50,30	50,18	5,32	6,24	0,23	0,22
Médiane	1,00	1,73	3,90	3,71	2,37	4,27	109,86	110,14	26,40	8,37	0,46	0,28
Moyenne	1,91	2,14	4,44	4,29	3,46	5,38	119,83	148,53	24,20	9,32	0,53	0,28
Ecart-type	3,08	1,81	2,28	1,99	2,24	4,19	54,18	95,88	12,63	2,76	0,26	0,08
CV (%)	161,3	84,6	51,4	46,4	64,7	77,9	45,2	64,6	52,2	29,6	49,1	28,6
Max	12,34	4,67	9,32	7,72	7,48	15,44	206,58	367,58	43,75	14,17	1,04	0,34

3.3. Mesure de débit et calcul de flux

Des mesures de débits (Q en $m^3.s^{-1}$) ont été effectuées dans le réseau d'assainissement lors de la deuxième campagne de suivi continu dans le rejet domestique. Ces mesures avaient pour objectif de visualiser, dans un premier temps, la dynamique en réseau avec un pas de temps de mesure relativement court et, dans un deuxième temps, de calculer des flux de phtalates et d'alkylphénols. Les mesures de débit ont été réalisées selon le protocole suivant. Dans un premier temps, nous avons mesuré la vitesse instantanée (v_{inst} en $m.s^{-1}$) du courant dans la canalisation à l'aide d'un courantomètre électromagnétique. Dans le même temps nous avons mesuré la hauteur d'eau (h en m) présente dans la canalisation à l'aide d'une sonde piézométrique. Après avoir mesuré ces deux grandeurs, nous avons calculé l'angle (⍰) de remplissage de la canalisation, ainsi que la surface (S_h en

m²), le périmètre (P_h en m) et le rayon (R_h en m) hydrauliques à l'aide des formules de Manning-Strickler. Ces calculs avaient pour but de recalculer la vitesse réelle (v_r en m.s^{-1}) dans la canalisation afin de vérifier que les mesures de hauteur d'eau effectuées sur le terrain étaient valables. Les formules utilisées sont regroupées dans le Tableau 103. La pente de la canalisation (0,015 m/m), le diamètre de la canalisation (500 mm) et le coefficient de rugosité de la conduite (75 m$^{1/3}$.s^{-1}) nous ont été fournis par la SEVESC et correspondent à des valeurs communément utilisées dans la conception des canalisations d'un réseau d'assainissement.

Tableau 103 : Formules de Mainnig-Strickler utilisées pour les mesures de débit dans les canalisations

Angle de remplissage de la canalisation	$\theta = 2\cos^{-1}\left(\frac{\frac{D}{2} - h}{\frac{D}{2}}\right)$	D : diamètre de la canalisation en m h : hauteur d'eau en m θ : angle *téta* en rad
Surface hydraulique	$S_h = (\theta - \sin\theta) \times \left(\frac{D^2}{8}\right)$	D : diamètre de la canalisation en m θ : angle *téta* en rad
Périmètre hydraulique	$P_h = \frac{D \times \theta}{2}$	D : diamètre de la canalisation en m θ : angle *téta* en rad
Rayon hydraulique	$R_h = \frac{S_h}{P_h}$	
Vitesse réelle	$v_r = K_r \times {R_h}^{2/3} \times \sqrt{p}$	Kr : coefficient de rugosité p : pente de la canalisation
Débit	$Q = v_r \times S_h$	

Au total, 33 mesures de débits ont été effectuées, entre 06h30 et 13h30, lors de la deuxième campagne de suivi continu dans le rejet domestique. Il est important de préciser qu'aucune mesure de débit n'a été effectuée avant 06h30. La raison est que la quantité d'eau n'était pas assez conséquente pour effectuer la mesure de la vitesse et la hauteur d'eau.

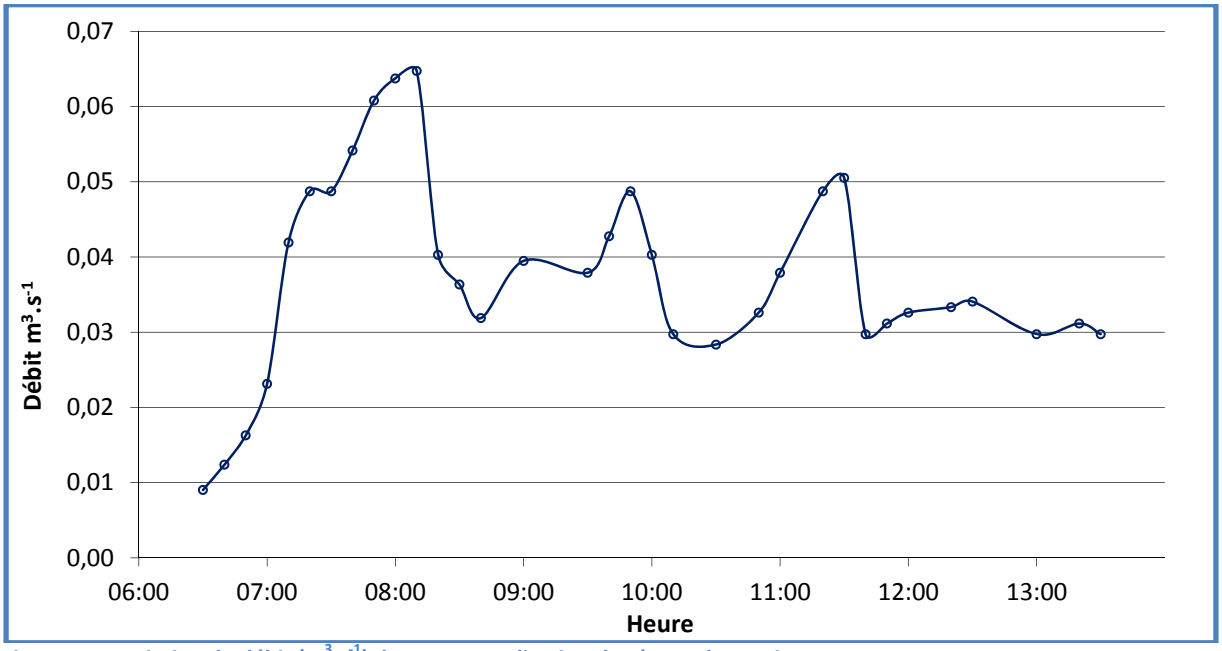


Figure 75 : Variation du débit (m^3.s^{-1}) dans une canalisation du réseau domestique

La Figure 75 illustre la variation du débit mesuré dans une canalisation en tête du réseau d'assainissement francilien. Il est intéressant de noter que la campagne de prélèvement a été

effectuée un mardi matin, hors période de vacances, et peut donc être considérée comme représentative de l'activité quotidienne de la canalisation. Il est cependant important de noter que la zone étudiée, drainée par cette canalisation, est une zone pavillonnaire dont la population est composée de personnes âgées et de familles de classes moyennes. Il est primordial de préciser cette composition du bassin versant car les profils de concentrations, et de débits, ne seront peut-être pas équivalents à ceux obtenus pour un bassin versant peuplé d'ouvriers (décalage des horaires de lever notamment). Ainsi, contrairement aux débits mesurés en entrée des stations d'épurations, notamment à Seine Centre, la dynamique en réseau est significativement plus marquée et répond rapidement à une augmentation de l'activité. La Figure 75 illustre bien cette réponse rapide du débit et met en évidence l'activité de la population présente dans le bassin versant tout au long de la durée de prélèvement.

Durant la période d'échantillonnage, 3 pics caractéristiques d'une hausse de l'activité ont été déterminés. Le premier pic, compris entre 08h00 et 08h30, correspond au pic le plus important et caractérise l'heure à laquelle les gens se lèvent pour aller travailler. On peut noter deux autres pics, entre 09h30 et 10h00 puis entre 11h00 et 11h30 qui peuvent être assimilées aux activités ménagères. Enfin, on remarque une stabilisation du débit après 11h30. Il aurait été intéressant de continuer la mesure du débit afin d'observer l'évolution après la pause repas du midi. Cependant, des contraintes analytiques (nombre d'échantillons trop important) ne le permettaient pas.

De la même façon que pour les émissaires parisiens et les eaux brutes de Seine Centre, des calculs de flux massiques et par équivalent-habitant ont été effectués dans les échantillons domestiques. En considérant la journée à laquelle ont été effectuées les mesures de débit comme représentative de l'activité quotidienne, nous appliquerons les débits obtenus à l'ensemble des prélèvements réalisés dans le réseau domestique. Ainsi, seront considérés pour l'élaboration de ces flux les 44 prélèvements effectués dans les rejets domestiques : les 14 points ponctuels, les 14 points du premier suivi continu et enfin les 16 échantillons de la seconde campagne de suivi. La méthodologie employée pour calculer les flux est la même que celle expliquée dans le Chapitre 5.

Tableau 104 : Comparaison des flux domestiques par EH et massiques

Type de flux		DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Massique (g/j)	Min	4,50	1,00	0,31	13,73	2,51	0,04
	Médiane	36,38	9,81	5,94	149,89	29,82	2,91
	Moyenne	43,30	12,36	8,64	201,72	43,26	3,56
	Ecart-type	55,06	8,62	8,41	210,05	31,55	3,01
	CV (%)	127,2	69,7	97,3	104,1	72,9	84,6
	Max	359,42	40,64	36,65	1 277,04	123,88	12,44
Equivalent-Habitant (mg/j/EH)	Min	0,21	0,10	0,05	1,78	0,39	0,01
	Médiane	1,14	0,42	0,22	4,60	1,44	0,10
	Moyenne	2,02	0,81	0,39	11,34	2,52	0,18
	Ecart-type	2,15	1,67	0,40	16,25	4,60	0,20
	CV (%)	106,4	206,2	102,3	143,3	182,6	111,1
	Max	10,43	10,53	1,68	78,44	22,74	0,88

Le Tableau 104 présente les flux massiques et par EH en phtalates et alkylphénols calculés dans les rejets domestiques. Globalement, quel que soit le type de flux considéré, les variations sont importantes et témoignent de la forte variabilité qui entoure la contamination en tête de bassin. De plus, le DEHP présente les valeurs médianes les plus importantes (149,89 g/j et 4,60 mg/j/EH) devant le DEP (36,38 g/j et 1,14 mg/j/EH) et le NP (29,82 g/j et 1,44 mg/j/EH). Suivent le DnBP (9,81 g/j et 0,42 mg/j/EH) et le BBP (5,94 g/j et 0,22 mg/j/EH). Enfin, l'OP présente les flux les moins importants avec des flux de 2,91 g/j et 0,10 mg/j/EH.

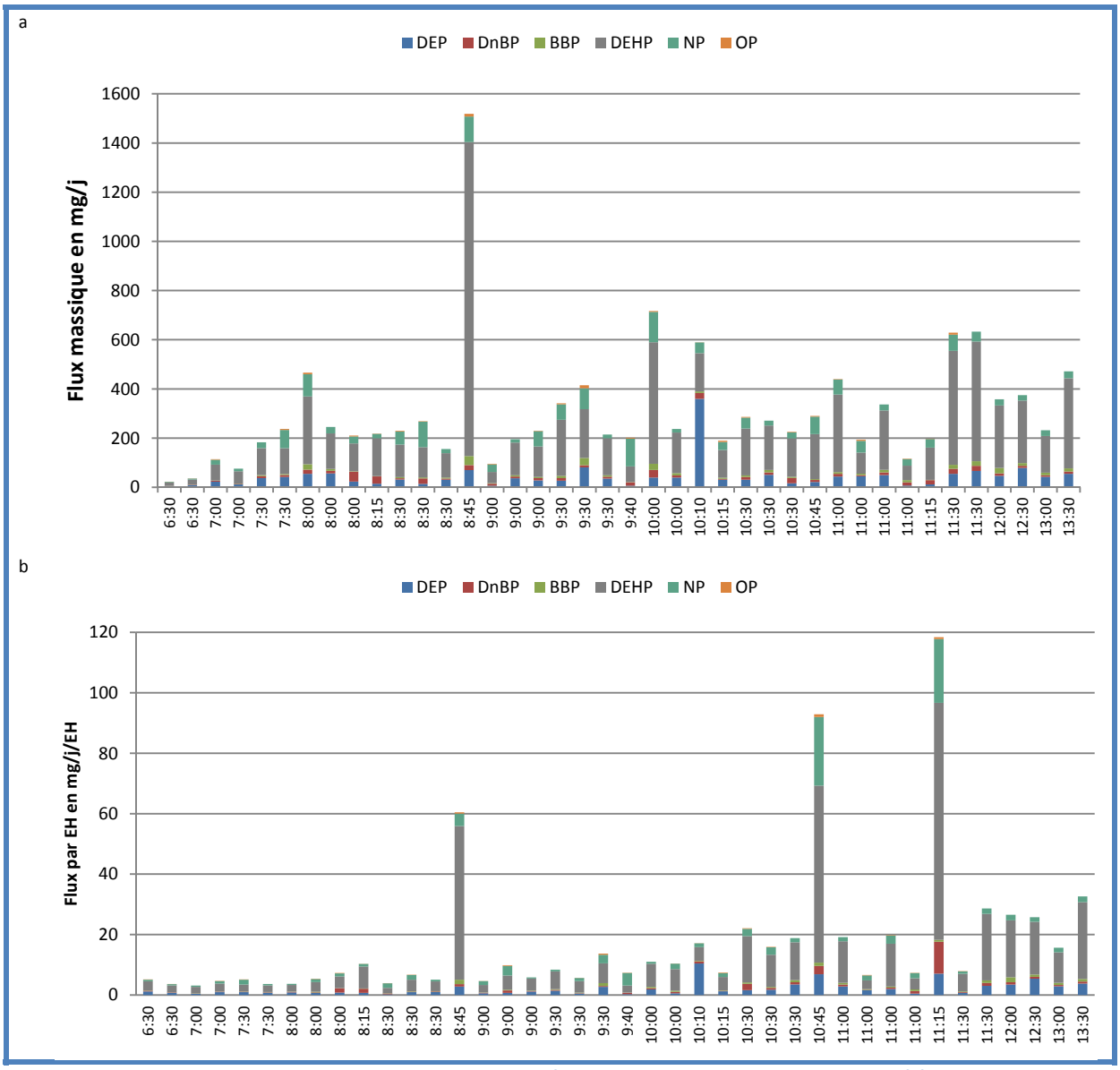


Figure 76 : Evolutions horaires des flux massiques (a; en mg/j) et par Equivalent-Habitant (b; en mg/j/EH) en phtalates et alkylphénols dans les rejets domestiques

La Figure 76 illustre les évolutions des flux en phtalates et alkylphénols, en fonction de l'heure du prélèvement, dans tous les rejets domestiques, et ce de façon non-géographique-dépendance. Les deux graphes de cette Figure 76 présentent deux ou trois artefacts, principalement dus à des fortes concentrations en MES qui ont contribué de façon significatives aux concentrations de la phase particulaire; spécialement pour les prélèvements de 08h45, 10h45 et 11h15. Mis à part ces artefacts, nous observons que les flux évoluent augmentent au cours de la journée et que cette augmentation est corrélée avec l'augmentation des activités humaines en amont des rejets. D'autre part, nous observons des fluctuations intra-journalières, avec des pics vers 08h00, 09h30 et 11h30. Ces fluctuations sont directement influencées par les pics de débit observés en Figure 75 et montrent bien le lien qui existe entre la contamination par les phtalates et alkylphénols et les activités humaines.

4. Rejet Domestique – bilan 24 heures

En appliquant la même méthodologie que pour le pollutogramme dans les eaux brutes en entrée de Seine Centre, nous avons effectué un pollutogramme sur 24 heures dans le réseau domestique, au même endroit que les deux suivis continus, préalablement réalisés. Ainsi, un prélèvement de 75 ml toutes les 10 minutes pendant 24 heures a été effectué dans un rejet domestique (n = 144 prélèvements).

4.1. Premier bilan – pollutogramme

Lors du premier bilan, les 24 tranches horaires seront analysées séparément selon la méthodologie employée lors du pollutogramme de Seine Centre (Chapitre 5). Enfin, un échantillon moyen 24 heures, représentatifs de l'ensemble de l'activité du bassin versant étudié sera également effectué. Au cours de la réalisation de ce pollutogramme, pour des raisons analytiques, la concentration en MES est le seul paramètre à avoir été analysée. La Figure 77 illustre la variation de la concentration en MES dans l'effluent domestique au cours de la journée. Il est important de noter qu'aucun prélèvement n'a pu être réalisé après 04h00 du matin. La raison est la formation d'un bouchon autour de la crépine de prélèvement située dans la canalisation. Cependant, la chute de la concentration en MES à partir de minuit indique que la crépine était déjà fortement bouchée et agissait comme un filtre pour les eaux usées. Ainsi, les résultats obtenus ne permettent pas de définir un profil représentatif de l'activité présente dans le bassin versant étudié.

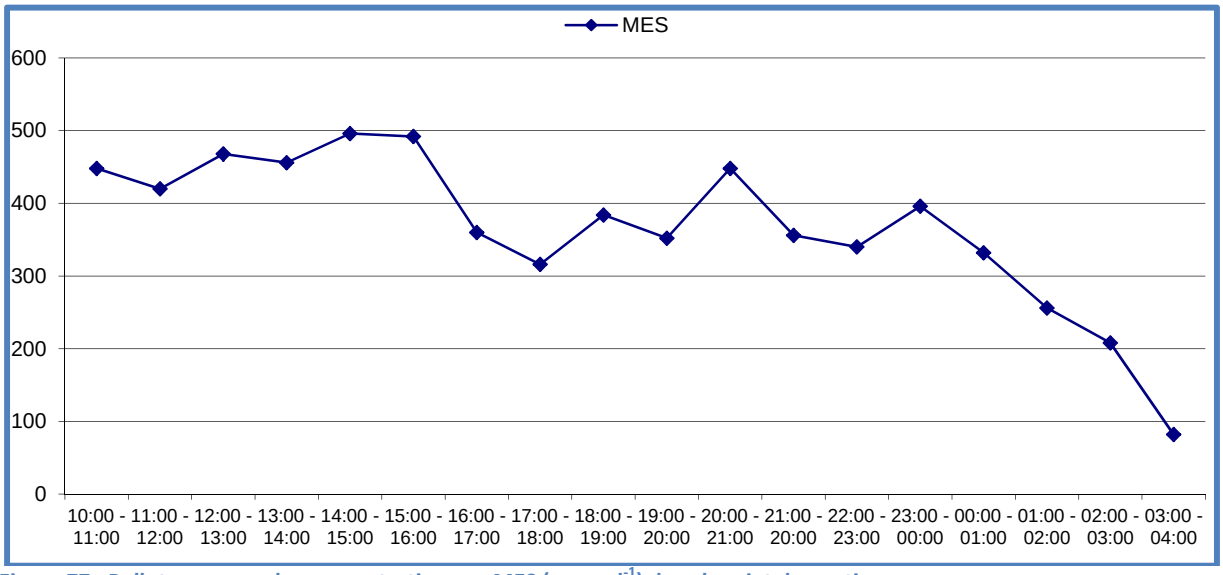


Figure 77 : Pollutogramme des concentrations en MES (en mg.l^{-1}) dans le rejet domestique

La Figure 78 présente l'évolution de la concentration e phtalates et alkylphénols dans les eaux usées domestiques au cours du pollutogramme. De la même façon que pour les MES, les courbes des composés montrent une diminution drastique des concentrations à partir de minuit. En revanche, pour les premiers échantillons, les niveaux mesurés mettent en évidence le lien existant entre les concentrations des composés mesurées dans les effluents et les activités de la zone d'étude. Le pic de concentration est obtenu pour la tranche horaire 15h00-16h00 et met en exergue une augmentation constante depuis le milieu de la matinée. Cette augmentation qui se prolonge tardivement est surprenante dans la mesure où la concentration continue d'augmenter pendant 2 à 3 heures alors que les activités humaines (eaux de toilettes et cuisine) sont théoriquement terminées. Finalement, une forte diminution, survenant après cette pause, correspond soit à la baisse des activités domestiques, soit au début du colmatage du tuyau de prélèvement.

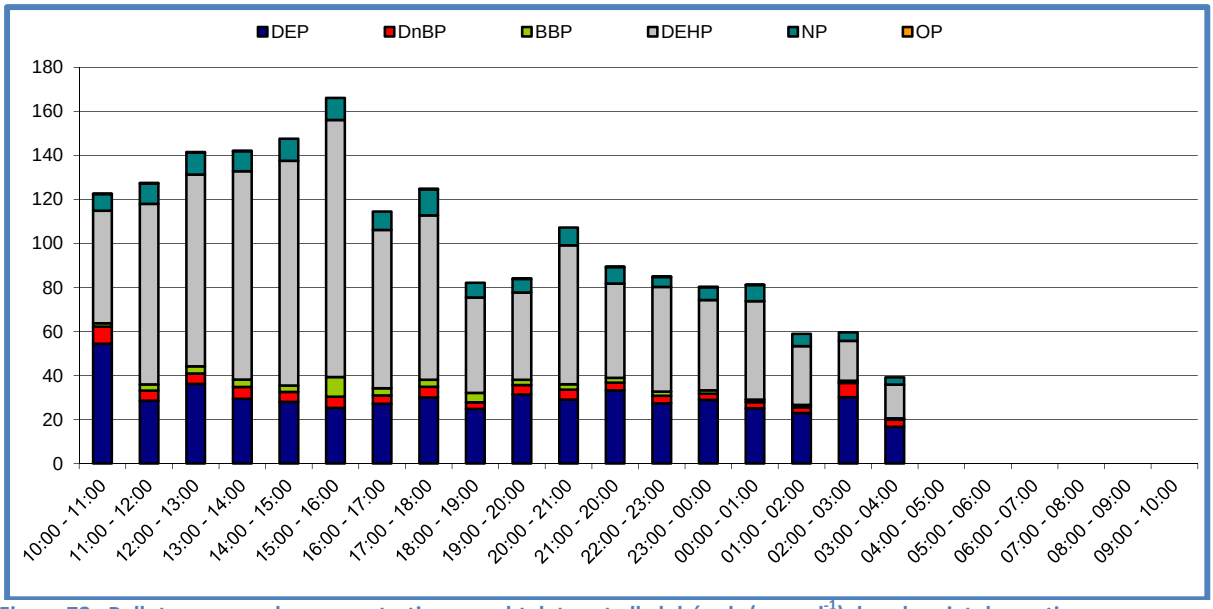


Figure 78 : Pollutogramme des concentrations en phtalates et alkylphénols (en µg.l^{-1}) dans le rejet domestique

Pour conclure, même si les résultats de ce pollutogramme ne sont, directement, pas exploitables dans le sens où il est impossible de savoir l'heure à laquelle la crépine a commencé à se boucher et dans quelle mesure ce bouchon a impacté les prélèvements dans les tranches horaires précédant le non prélèvement des effluents, ces résultats permettent de mettre en exergue la difficulté que représente la réalisation d'un prélèvement dans le réseau d'assainissement. Cependant, ces résultats permettent de souligner la relation entre les composés étudiés et les activités humaines présentent dans la zone d'étude. Ces activités sont essentiellement dominées par les eaux de toilettes, la cuisine et le nettoyage de vêtements.

4.2. Deuxième bilan

Afin de minimiser le risque de formation d'un bouchon autour de la crépine, des aménagements ont été mis en place dans la canalisation. Ces aménagements ont principalement consisté à dégager la zone de prélèvement afin d'éviter la formation d'un agglomérat des MES à proximité de la zone. Pour des raisons analytiques, aucun pollutogramme ne sera effectué pour ce prélèvement. En revanche, les paramètres communément utilisés pour caractériser les eaux résiduaires urbaines ont été effectués.

Tableau 105 : Concentrations et teneurs en phtatales, alkylphénols et paramètres globaux mesurées dans le deuxième bilan du rejet domestique

[DEP] en µg.l^{-1}	[DnBP] en µg.l^{-1}	[BBP] en µg.l^{-1}	[DEHP] en µg.l^{-1}	[NP] en µg.l^{-1}	[OP] en µg.l^{-1}
31,23	5,45	2,38	87,78	9,50	0,30
DEP en mg/kg	DnBP en mg/kg	BBP en mg/kg	DEHP en mg/kg	NP en mg/kg	OP en mg/kg
1,15	2,78	2,45	126,58	5,80	0,14
DCO en mg O_2.l^{-1}	DBO_5 en mg O_2.l^{-1}	MES en mg.l^{-1}	NH_4^+ en mg N.l^{-1}	NTK en mg N.l^{-1}	Rapport DCO/DBO_5
1 037	458	620	78,1	148,4	2,2

Le Tableau 105 rapporte les résultats des concentrations des paramètres globaux ainsi que les concentrations et teneurs en phtalates et alkylphénols mesurées dans les effluents du rejet domestique lors du deuxième bilan 24 heures. Les résultats mettent en évidence la présence de fortes pollutions en carbone, azote et MES avec des valeurs deux fois plus importantes que dans les effluents en entrée de SEC ainsi que dans les émissaires parisiens (Chapitre 5). En outre, les

concentrations en DCO, et autres paramètres globaux, sont en adéquation avec les prélèvements réalisés précédemment sur les autres points de prélèvements domestiques, ainsi que durant les deux suivis continus réalisés sur le même point d'échantillonnage. Le rapport de DCO/DBO_5 met en évidence la bonne biodégradabilité des effluents prélevés dans le réseau domestique. Ce rapport est conforme avec les autres rapports calculés lors des précédents prélèvements réalisés dans le réseau domestique. Concernant les phtalates et les alkylphénols Figure 79b et c), le DEHP est le composé qui présente la plus forte concentration mesurée, avec une concentration de 87,78 µg.l^{-1} (69 %). Il est suivi par le DEP (31,23 µg.l^{-1} ; 25 %), le NP (9,50 µg.l^{-1} ; 97 %) et le DnBP (5,45 µg.l^{-1} ; 4 %). Le DnBP et l'OP ont été mesurés à des niveaux plus faibles ; 2,38 (2 %) et 0,30 µg.l^{-1} (3 %), respectivement. Globalement, de la même façon que pour les paramètres globaux, les niveaux mesurés lors de cet échantillon moyen 24 heures sont plus élevés que les concentrations médianes mesurées dans les émissaires de SAV et les eaux brutes de SEC ; 87,78 µg.l^{-1} contre 66,05 et 42,95 µg.l^{-1} de DEHP, respectivement, ou encore 31,23 µg.l^{-1} de DEP contre 9,48 µg.l^{-1} dans les émissaires parisiens et 21,00 µg.l^{-1} pour les effluents entrants de SEC.

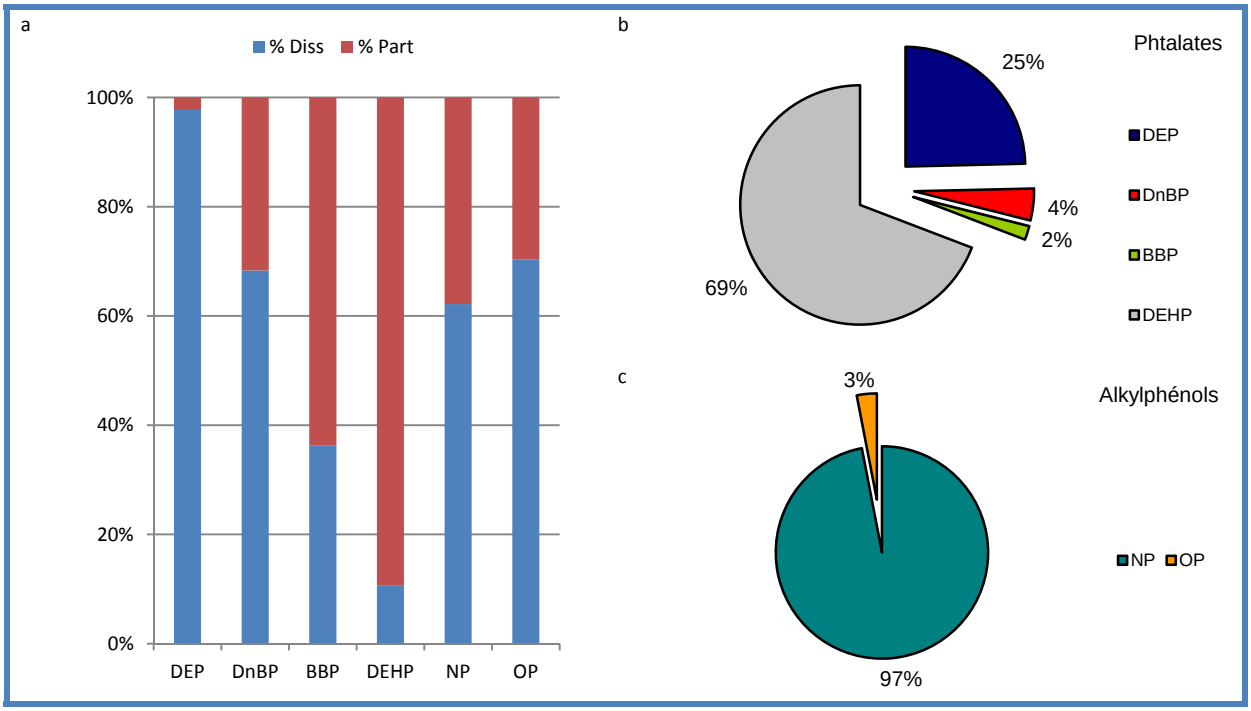


Figure 79 : Distribution des phtalates et alkylphénols entre les deux phases (a); répartition des phtalates (b) et alkylphénols (c) dans le rejet domestique

Cependant, ces mêmes niveaux de contamination ont pu être mesurés à certains moments sur Seine Centre et Seine Aval. Concernant les teneurs de ces composés, si le DEHP reste le contaminant qui présente la teneur la plus élevée, l'ordre des autres composés change. En effet, là où le DEP présentait la concentration la plus importante après celle du DEHP, ce composé présente l'une des teneurs les plus faibles (1,15 mg/kg), derrière le NP (5,80 mg/kg), le DnBP (2,78 mg/kg) et le BBP (2,45 mg/kg). La Figure 79a illustre la distribution des composés entre la phase dissoute et la phase particulaire. Ceci est en adéquation avec les propriétés physico-chimiques de ces composés où les composés les plus légers (DEP) possèdent des affinités moindres pour les particules que les composés plus lourds (DEHP et BBP). Un point intéressant concerne les composés dont le Log K_{ow} est proche de 4 comme pour le NP, le DnBP et l'OP. Ces composés présentent une part plus importante pour la phase dissoute que dans les émissaires de SAV et les eaux brutes de SEC. Ce même phénomène a également été observé dans certains rejets industriels et met en évidence la présence

de processus physico-chimiques et/ou biologiques dans le réseau d'assainissement influençant le devenir de ces composés dans les milieux urbains.

Conclusion

Cette étude fournit les premières informations sur la contamination par les phtalates et les alkylphénols dans le réseau d'assainissement d'origine domestique. L'étude de différents lieux de prélèvements a permis de souligner la forte variabilité qui entoure les effluents en tête de bassin. Cette étude a également permis de mettre en exergue les relations étroites entre ces composés et les activités humaines présentent sur les différents bassins versants étudiés, au travers de suivis ponctuels continus, ainsi que lors de bilans moyens 24 heures. D'autre part, les mesures de débit effectuées durant le deuxième suivi continu ont permis de représenter la dynamique des eaux usées en réseau d'assainissement et d'obtenir des premiers flux en phtalates et alkylphénols dans des effluents domestiques.

Quels que soient l'heure et le lieu de prélèvement, le DEHP est le composé qui présente les concentrations et les teneurs les plus importantes, devant le DEP et le NP. D'autre part, les concentrations en phtalates et alkylphénols mesurées dans les différents échantillons témoignent de la forte dissémination de ces composés dans les environnements urbains et ce malgré les restrictions d'usages, productions et consommations de certains de ces composés.

Enfin, cette étude a permis de souligner la difficulté de réaliser des prélèvements dans le réseau d'assainissement. D'autre part, même si les incertitudes qui entourent le prélèvement ponctuel restent nombreuses, la validité et la robustesse de ce dernier peuvent être renforcées par la réalisation d'un nombre conséquent de prélèvements effectués pendant et hors les périodes d'activités.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

1. Principaux enseignements

Ce travail de thèse intitulé « Identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain : comparaison des rejets à dominante domestique par rapport à des rejets purement industriels » a été mené en collaboration entre le LCPP, le LEESU et la SEVESC. Les résultats obtenus durant les différentes campagnes de prélèvements ont fait l'objet de communications (Water Pollution, colloque annuel OPUR, Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine) et publications (dans TSM, Water Pollution et ESPR) nationales et/ou internationales.

Dans un premier temps, ce travail de thèse a conduit à l'étude approfondie de la littérature au travers de deux méta-analyses (une pour chaque famille) (Bergé et al. 2012a). Ces méta-analyses ont permis d'évaluer les niveaux de contamination des différents compartiments environnementaux, des apports atmosphériques aux eaux de surface. Ces revues mettent aussi en évidence certaines zones d'ombre de la littérature (principalement dans les rejets industriels et domestiques), mais a également permis de mettre en exergue des tendances géographiques et temporelles de ces composés dans différents conpartiments environnementaux. En effet, il apparait que les différentes réglementations mises en place dans les pays industrialisés (Europe et Amérique du Nord) contribuent de façons significatives à la diminution de la contamination des phtalates et des alkylphénols ainsi qu'à l'instauration d'un bruit de fond de ces contaminants dans le milieu naturel.

Durant l'étude bibliographique, le niveau de contamination humaine a été étudié. Cette contamination intervient de trois façons différentes. La voie digestive est à priori la plus importante à partir d'aliments ou de boissons contaminées par les films de protection en plastique. Ensuite, vient la contamination par voie respiratoire par inhalation d'air contaminé. Enfin, la contamination par voie cutanée semble être la voie de contamination la moins importante pour ces deux familles de micropolluants. Les effets toxiques des phtalates et des alkylphénols sont nombreux et dépendent des doses appliquées ainsi que leurs modalités. Cependant, il est reconnu que ces molécules possèdent des effets perturbateurs endocriniens et MCR (Mutagène-Cancérigène-effet pour le Reproduction) chez l'Homme et d'autres espèces. Toutefois, malgré certaines données humaines suggérant une association entre des effets adverses sur la reproduction et l'exposition aux phtalates, les études chez l'homme sont peu nombreuses et parfois peu documentées.

Dans un deuxième temps, cette étude a conduit à ***l'élaboration d'un protocole expérimental permettant l'analyse combinée de deux familles de polluants : les phtalates et les alkylphénols dans les eaux résiduaires urbaines***. La méthode a été développée à la fois pour les phases dissoute et particulaire, au sein du LCPP. Pour la phase dissoute, le protocole d'extraction sur SPE a été développé et validé au moyen d'essais interlaboratoires AGLAE. Pour la phase particulaire, la validation de la méthode d'extraction par ultra-sons a été validée par des essais croisés entre plusieurs laboratoires sur un sédiment certifié (sédiment 1944a) ainsi que sur un sédiment dopé. Enfin, la quantification de ces composés a été réalisée par étalonnage interne. L'intérêt de cette partie analytique est qu'elle a été menée au sein d'un laboratoire accrédité (LCPP) dont la finalité était d'obtenir une méthode accréditée pour le dosage des phtalates et des alkylphénols dans les eaux résiduaires urbaines. De plus, la validation de l'extraction de la phase particulaire permet l'extension de l'analyse de ces composés dans d'autres matrices environnementales telles que les sols et sédiments.

Tableau 106 : Récapitulatif des échantillons prélevés durant la thèse

Type de rejet	Nombre de sites	Nombre d'échantillons
Industriel	33 + 1 zone industrielle	101 ponctuels dans le cadre de la surveillance des installations classées Dont 23 bilans 24 heures 8 ponctuels de la zone industrielle 28 ponctuels pour le suivi continu de la zone industrielle
Domestique	14	14 ponctuels dans le réseau domestique 30 ponctuels pour le suivi continu d'un rejet domestique 1 pollutogramme (18 échantillons) + 1 bilan 24 heures
Emissaire	4	6 campagnes de bilans 24 heures (24 échantillons)
Station d'épuration	1	9 campagnes de bilans 24 heures (3 points → 27 échantillons) 1 pollutogramme des eaux brutes (24 échantillons)
Total	53	275 dont 75 bilans 24 heures

Dans un troisième temps, ce travail de thèse a permis de ***déterminer les niveaux de contamination des eaux usées en phtalates et alkylphénols dans plusieurs compartiments environnementaux situés en zone urbaine***. Ainsi, ont été étudiés, les rejets industriels, les rejets domestiques, les émissaires parisiens ainsi que les eaux usées arrivant et transitant au sein d'une station d'épuration majeure d'Ile-de-France (Tableau 106). Ces résultats reflètent certaines spécificités et disparités du réseau d'assainissement, notamment marqués par la forte variabilité qui entoure, à la fois, le prélèvement et les niveaux de contamination des micropolluants (Tableau 107).

Tableau 107 : Récapitulatif des niveaux de concentrations (en µg.l^{-1}) dans les différents rejets (min-max; médiane)

Type de rejet	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Industriel (n=101)	0,22-136,52 (5,71)	0,08-30,48 (1,31)	0,03-31,66 (0,72)	0,05-1 193,60 (20,72)	0,16-281,26 4,96)	0,02-28,66 (0,40)
Domestique (n=44)	1,82-139,89 (10,14)	1,21-9,40 (2,93)	0,26-13,31 (1,56)	6,71-463,77 (40,66)	1,55-37,56 (9,04)	0,04-3,95 (0,89)
Emissaires SAV (n=24)	5,23-17,65 (9,48)	0,60-3,31 (1,31)	0,46-3,91 (1,62)	39,48-159,64 (63,03)	3,91-17,29 (6,67)	0,49-2,97 (1,46)
STEP SEC EB (n=9)	7,00-36,03 (21,00)	1,86-6,01 (3,81)	0,97-2,29 (1,57)	32,42-71,88 (42,94)	4,08-10,63 (5,95)	0,17-1,88 (1,09)

Au niveau des ***rejets industriels***, de fortes disparités ont été observées entre les différents secteurs répertoriés (traitement des textiles, traitement de surface, métallurgie, industries pharmaceutiques, etc.) (cf. Chapitre 6). D'autre part, les sites industriels possédant des stations de traitement des effluents industriels, et contrôlant ainsi la qualité de leurs effluents avant rejet dans le réseau d'assainissement, ont montré l'efficacité de ces stations, avec des concentrations en paramètres globaux, phtalates et alkylphénols, significativement inférieures aux industriels n'en possédant pas. Cette étude a également permis de souligner la difficulté d'effectuer des bilans d'activité sur la journée, au moyen de suivi sur 24 heures, dans les rejets industriels et les rejets domestiques, en raison de contraintes opérationnelles : temps de mise en œuvre pour un site, prélèvement dans le réseau, mesure de débit, etc. Elle a également permis de mettre en évidence l'incertitude qui entoure le prélèvement ponctuel, et le risque de ne pas prendre en considération le pic d'activité du site étudié (cf. pollutogramme zone industrielle – Chapitre 6).

Le Tableau 108 présente les flux par équivalent-habitant (mg/j/EH) et massiques journaliers (g/j), en phtalates et alkylphénols, obtenus dans les différents rejets. Les flux dans les eaux usées industrielles, aussi bien les flux massiques que par EH, présentent les valeurs les plus faibles et soulignent donc la faible contribution de ce type de rejet. De plus, des flux jusqu'à 100 fois plus

importants, notamment pour le DEP, le BBP et l'OP, ont été mesurés dans les rejets domestiques par rapport aux rejets industriels. Il est important de noter que les flux calculés pour les rejets domestiques et industriels correspondent à des flux rejetés ponctuellement en un endroit géographique donné, dans la mesure où ils représentent le flux médian par site, alors que les flux obtenus pour SAV et SEC représentent des flux à la dimension de l'ouvrage, situés en aval du réseau, et donc représentatifs de l'ensemble du bassin versant drainé. Un fait intéressant concerne le NP. ***En effet, le flux par EH en NP est identique dans le rejet domestique, l'entrée de SEC et dans les émissaires de SAV***. Ceci confirme le phénomène préalablement observé dans les différents pollutogrammes (Seine Centre et dans le réseau domestique) où la concentration en nonylphénol était plus ou moins constante au cours de la journée, et permet d'émettre l'hypothèse de la présence d'un bruit de fond en nonylphénol dans le réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne. Le même constat a été observé par Mathieu Cladière (2012) en sortie des stations d'épurations franciliennes. En effet, ce dernier a identifié la présence d'une concentration résiduelle en nonylphénol et a mis en évidence que les rejets liés à l'assainissement de l'agglomération parisienne ne constituaient pas la principale source de contamination pour le nonylphénol. Globalement, les résultats des flux par EH confirment que les apports domestiques correspondent à la première source de contamination de ces polluants en région parisienne. Ceci est confirmé par une contribution inférieure à 5 %, pour tous les composés, de l'ensemble des rejets industriels par rapport à ce qui arrive en entrée des stations d'épuration franciliennes. Il est important de rappeler que les deux méthodes employées pour le calcul de la contribution des flux industriels en Ile-de-France sont cohérentes, confirmant ainsi la robustesse des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Enfin, il apparait que le bilan n'est pas bouclé. En effet, l'apport domestique ne compense pas la faible contribution des rejets industriels par rapport à ce qui transite dans les émissaires parisiens et en entrée de Seine Centre. Ce bilan non bouclé met en exergue la présence de différentes sources diffuses, parmi lesquelles les eaux de ruissellement des chaussées.

Tableau 108 : Comparaison des flux massiques (en g/j) et par équivalent-habitant (en mg/j/EH) en phtalates et alkylphénols dans les différents rejets.

Type de rejet	Type de flux	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Industriel (n=101)	Massique	0,31	0,12	0,06	1,91	0,39	0,03
	EH	0,07	0,02	0,01	0,54	0,07	0,001
Domestique (n=44)	Massique	36,38	9,81	5,94	149,89	29,82	2,91
	EH	1,14	0,42	0,22	4,60	1,44	0,10
Emissaires SAV (n=24)	Massique	12 797	1 851	2 177	85 111	11 434	2 306
	EH	1,99	0,24	0,32	14,05	1,42	0,28
STEP SEC EB (n=9)	Massique	5 000	930	390	9 650	1 420	250
	EH	4,94	0,88	0,36	10,31	1,38	0,24

L'étude des émissaires parisiens a permis de montrer une certaine stabilité temporelle des effluents dans la partie aval du réseau d'assainissement. En revanche, cette étude a également mis en exergue des disparités et des similitudes entre les sous-bassins versants drainés par les différents émissaires. Ainsi, les émissaires Nord (SDA et CAA) de l'agglomération parisienne apparaissent plus contaminés que les émissaires Sud (SAR et CAB). Cette différence pourrait s'expliquer par une présence plus importante de sites industriels dans le Nord des Hauts-de-Seine.

Au niveau de l'efficacité des ouvrages de traitement, les résultats obtenus lors de l'étude la station d'épuration de Seine Centre confirme la bonne épuration des eaux résiduaires urbaines pour les paramètres globaux communément utilisés pour déterminer la qualité des eaux usées. D'autre part, les résultats obtenus sur l'élimination des phtalates et des alkylphénols en station d'épuration (rendements supérieurs à 83 % pour tous les composés) confirment que même si les stations d'épuration ne sont, initialement, pas construites pour réduire et/ou éliminer les micropolluants,

elles y arrivent de façon significative. Plus précisément, l'étude des différentes unités de traitement présentes au sein de SEC a permis de montrer des processus d'élimination différents pour les deux familles de polluants. Ainsi, la décantation physico-chimique lamellaire a permis de mettre en évidence l'élimination des polluants hydrophobes tels que le DEHP, le NP, le DnBP et le BBP. A l'opposé, la biofiltration a mis en exergue son efficacité à éliminer tous les polluants, aussi bien les composés légers (DEP) que les autres composés. Ce phénomène étant majoritairement dû à l'élimination des particules colloïdales lors de cette étape de traitement.

2. Perspectives de recherche

Ces travaux viennent compléter les informations obtenues dans le cadre de l'Action 3RSDE sur la contamination par les phtalates et les alkylphénols dans les rejets industriels présents dans l'agglomération parisienne. D'autre part, ces travaux permettent de souligner la faible contribution des activités industrielles (moins de 5 % pour tous les composés) à l'échelle du réseau parisien. Ces résultats sont extrapolables à nombre de bassins versants urbains européens fortement urbanisés mais peu industrialisés. Il convient donc de mieux connaître la dynamique des phtalates et des alkylphénols dans les eaux usées domestiques, vecteurs principaux de la contamination dans ces bassins versants.

Ces travaux donnent les premières informations sur le devenir des phtalates en milieu urbain et viennent compléter de précédents travaux sur les alkylphénols dans les ouvrages de décantation physico-chimique lamellaire et de biofiltration. Pourtant, des études complémentaires demeurent néanmoins nécessaires pour une meilleure compréhension des phénomènes et processus mis en jeu, notamment, le transfert de certains composés dans les résidus solides (boues d'épuration et autres refus de grille) ainsi que dans le compartiment atmosphérique. D'autre part, une étude approfondie des différents étages de la biofiltration permettraient d'obtenir des informations sur l'élimination des composés selon que la pollution carbonée soit traitée (1er étage) ou que la pollution azotée soit nitrifiée et dénitrifiée (2ème et 3ème étages). Enfin, l'étude de la caractérisation des particules sédimentées lors de la décantation physico-chimique et des particules colloïdales assimilées lors de la biofiltration permettrait de visualiser les variations de répartition de ces composés selon la taille des particules considérées.

Dans cette étude, les phtalates étudiés se sont limités aux composés « historiques » de cette famille, à savoir les composés majoritairement utilisés depuis une quarantaine d'années. Cependant, le suivi des produits de substitution de certains phtalates, tels que le Di-isononyl phtalate (DiNP) et le Di-isodecyl phtalate (DiDP), permettrait de mieux cerner l'évolution du marché des phtalates ainsi que leur dissémination dans l'environnement.

Ces travaux dans les ouvrages de traitement se sont uniquement focalisés sur le devenir de ces composés par temps sec. Il conviendrait d'étudier le fonctionnement de ces ouvrages en mode dégradé par temps de pluie, notamment pour les phtalates. En complément, il conviendrait de mieux connaitre la dynamique de ces composés en réseau d'assainissement unitaire et/ou séparatif par temps de pluie, afin de quantifier les apports des évènements pluvieux en entrée de station d'épuration, ou deversés dans le milieu récepteur.

Enfin, l'étude de la littérature a mis en évidence plusieurs zones d'ombres dans les compartiments environnementaux. Plusieurs d'entre eux concernent les sédiments et l'atmosphère. En effet, il apparait que les teneurs en phtalates mesurées dans les sédiments européens, et notamment en France (Bergé et al. 2012a) sont très peu documentés. L'étude du devenir de ces composés dans les sédiments et le compartiment atmosphérique permettrait d'obtenir des informations sur le devenir

de ces composés une fois rejetés par les stations d'épuration et de déterminer les stocks et puits de ces composés dans l'environnement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abad E, Martinez K, Planas C, Palacios O, Caixach J, Rivera J (2005): Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. Chemosphere 61, 1358-1369

Abb M, Heinrich T, Sorkau E, Lorenz W (2009): Phthalates in house dust. Environment International 35, 965-970

Acevedo R, Parnell PG, Villanueva H, Chapman LM, Gimenez T, Gray SL, Baldwin WS (2005): The contribution of hepatic steroid metabolism to serum estradiol and estriol concentrations in nonylphenol treated MMTVneu mice and its potential effects on breast cancer incidence and latency. Journal of Applied Toxicology 25, 339-353

Adams WJ, Heidolph B (1985): Short-cut chronic toxicity estimates using Daphnia magna. In: R.D. Cardwell RP, R.C. Bahner (Editor), Aquatic Toxicology and Hazard Assessment. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA

Adams WJ, Biddinger G, Robillard K, Gorsuch J (1995): A summary of the acute toxicity of 14 phthalate esters to representative aquatic organisms. Envirionmental toxicology and Chemistry 14, 1569-1574

Ademollo N, Ferrara F, Delise M, Fabietti F, Funari E (2008): Nonylphenol and octylphenol in human breast milk. Environment International 34, 984-987

Adeoya Osiguwa SA, Markoulaki S, Pocock V, Milligan SR, Fraser LR (2003): 17B Estradiol and environmental estrogens significantly affect mammalian sperm function*. Human Reproduction 18, 100-107

Agenson KO, Oh JI, Urase T (2003): Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membrane: Controlling parameters of process. Journal of Membrane Science 225, 91-103

Ahel M, Giger W (1985): Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography. Analytical Chemistry 57, 1577-1583

Ahel M, Giger W, Schaffner C (1991): Environmental occurrence and behaviour of alkylphenol polyethoxylates and their degradation products in rivers and groundwaters, Swedish EPA Seminar on Nonylphenol Ethoxylate/Nonylphenol held, Saltsjobaden, Sweden, pp. 105-151

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 (1994a): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment. Water Research 28, 1131-1142

Ahel M, Giger W, Schaffner C (1994b): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. Occurrence and transformation in rivers. Water Research 28, 1143-1152

Ahel M, Schaffner C, Giger W (1996): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. Water Research 30, 37-46

Ahel M, Molnar E, Ibric S, Giger W (2000): Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers. Water Science and Technology 42, 15-22

Albro PW (1986): Absorption, metabolism and excretion of di(2-ethylhexyl) phthalate by rats and mice. Environ. Health Perspect. 65, 293-298
Amellal N, Portal JM, Vogel T, Berthelin J (2001): Distribution and location of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH-degrading bacteria within polluted soil aggragates. Biodegradation 12, 49-57
Anderson DP (1992): Immunostimulants, adjuvants, and vaccine carriers in fish: Applications to aquaculture. Annual Review of Fish Diseases 2, 281-307
Andreu V, Ferrer E, Rubio JL, Font G, Pico Y (2007): Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry in soils treated with sewage sludges. Science of The Total Environment 378, 124-129
Antizar-Ladislao B, Beck AJ, Spanova K, Lopez-Real J, Russell NJ (2007): The influence of different temperature programmes on the bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coal-tar contaminated soil by in-vessel composting. Journal of Hazardous Materials 144, 340-347
Aparicio I, Santos JL, Alonso E (2009): Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain. Waste Management 29, 1747-1753
Api AM (2001): Toxicological profile of diethyl phthalate: a vehicle for fragrance and cosmetic ingredients. Food and Chemical Toxicology 39, 97-108
Arditsoglou A, Voutsa D (2010): Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece. Environmental Science and Pollution Research 17, 529-538
Argese E, Marcomini A, Miana P (1994): Submitochondrial partical response to linear alylbenzene sulfonates, nonylphenol polyethoxylates and their biodegradation derivates. Envirionmental toxicology and Chemistry 13, 737-742
Atlas E, Giam CS (1988): Ambient concentrations and precipitation scavenging of atmospheric organic pollutants. Water Air and Soil Pollutions 38, 19-36
Ayorinde FO, Eribo BE, Johnson JH, Elhilo E (1999): Molecular distribution of some commercial nonylphenol ethoxylates using matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom. 13, 1124-1128
Ballesteros O, Zafra A, Navalon A, Vilchez JL (2006): Sensitive gas chromatographi - mass spectrometric method for the determination of phthalate esters, alkylphenols, bisphenol A and their chlorinated derivatives in wastewater samples. Journal of Chromatography A 1121, 154-162
Barnabé S, Beauchesne I, Cooper DG, Nicell JA (2008): Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. Water Research 42, 153-162
Barron MG, Albro PW, Hayton WL (1995): Biotransformation of di(2-ethylhexyl) phthalate by rainbow trout. Environ. Health Perspect. 14, 873-876
Barrows M, Petrocelli S, Macek K, Carroll J (1980): Bioconcentration and elimination of selected water pollutants by bluegill sunfish (lepomis macrochirus). Dynamics Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals. Ann Arbor Publ., Ann Arbor, MI, USA
Bartolomé L, Cortazar E, Raposo JC, Usobiaga A, Zuloaga O, Etxebarria N, FernÃ¡ndez LA (2005): Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments. Journal of Chromatography A 1068, 229-236

Basheer C, Lee HK, Tan KS (2004): Endocrine disrupting alkylphenols and bisphenol-A in coastal waters and supermarket seafood from Singapore. Marine Pollution Bulletin 48, 1161-1167

Bätscher R, Studer C, Fent K 1999: Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt, EAWAG

Baugros J-B, Cren-Olivé C, Giroud B, Gauvrit J-Y, Lantéri P, Grenier-Loustalot M-F (2009): Optimisation of pressurised liquid extraction by experimental design for quantification of pesticides and alkyl phenols in sludge, suspended materials and atmospheric fallout by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1216, 4941-4949

Becue A, Nguyen R 2005: Etude de l'analyse des alkylphénols, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable - Direction de l'Eau, Paris

Behnke W, Nolting F, Zetzsch C (1987): A smog chamber study on the impact of aerosols on the photodegradation of chemicals in the troposphere. Journal of Aerosol Science 18, 65-71

Belfroid CA, Van der Horst A, Vethaak AD, Schafer AJ, Rijs GBJ, Wegener J (1999): Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands. Science of The Total Environment 225, 101-108

Bendz D, Paxéus NA, Ginn TR, Loge FJ (2005): Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Haje River in Sweden. Journal of Hazardous Materials 122, 195-204

Bennett ER, Metcalfe CD (1998): Distribution of alkylphenol compounds in Great Lakes sediments. United States and Canada. Envirionmental toxicology and Chemistry 17, 1230-1235

Bennie DT, Sullivan CA, Lee HB, Peart TE, Maguire RJ (1997): Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. Science of The Total Environment 193, 263-275

Bergé A, Cladière M, Gasperi J, Coursimault A, Tassin B, Moilleron R (2012a): Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. Environmental Science and Pollution Research, 1-22

Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Coursimault A, Moilleron R (2012b): Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration. In: Institute W (Hrsg.), Water Pollution XI. Weissex Institute, New Forest, United Kingdom

Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Coursimault A, Moilleron R (2012c): Occurrence and fate of phthalate in urban area: case of Parisian sewer network and wastewater treatment plant (in French). Technics, Sciences and methods 4, 21-29

Berkner S, Streck G, Herrmann R (2004): Development and validation of a method for determination of trace levels of alkylphenols and bisphenol A in atmospheric samples. Chemosphere 54, 575-584

Berman T, Hochner-Celnikier D, Calafat AM, Needham LL, Amitai Y, Wormser U, Richter E (2009): Phthalate exposure among pregnant women in Jerusalem, Israel: Results of a pilot study. Environment International 35, 353-357

Berryman D, Houde F, Deblois C, O'Shea M 2003: Monitoring of nonylphenol ethoxylates in raw and treated water of eleven drinking water treatment plants in Quebec (in french). Envirodoq : ENV/2003/0001

Environmental Department, Quebec

Birkett JW, Lester JN (2003): Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. IWA Publishing, London
Bizkarguenaga E, Ros O, Iparraguirre A, Navarro P, Vallejo A, Usobiaga A, Zuloaga O (2012): Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization: gas chromatography-mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater. Journal of Chromatography A 1247, 104-117
Björklund K, Cousins AP, Strömvall A-M, Malmqvist P-A (2009): Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. Science of The Total Environment 407, 4665-4672
Björklund K (2010): Substance flow analyses of phthalates and nonylphenols in stormwater. Water Science and Technology 62, 1154-1160
Blackburn MA, Waldock MJ (1995): Concentrations of Alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. Water Research 29, 1623-1629
Blackburn MA, Kirby SJ, Waldock MJ (1999): Concentrations of alkyphenol polyethoxylates entering UK estuaries. Marine Pollution Bulletin 38, 109-118
Bocken (2001): Get working paper on prevention and restoration of significant environmental damage. Tijdschrift voor Milieurecht 5, 352
Bodzek M, Dudziak M, Luks-Betlej K (2004): Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. Desalination 162
Boitsov S, Meier S, Klungsäyr J, Svardal A (2004): Gas chromatography-mass spectrometry analysis of alkylphenols in produced water from offshore oil installations as pentafluorobenzoate derivatives. Journal of Chromatography A 1059, 131-141
Bosma TNP, Middeldorp PJM, Schraa G, Zehnder AJB (1997): Mass transfer limitation of biotransformation: quantifying bioavailability. Environmental Science & Technology 31, 248-252
Boutrup S, Plesner T (2001): Anthropogneic substances in Arhus County 1998-2001. Wastewater, runoff from impervious surfaces and atmospheric deposition. Arhus Amt, Natur-og Miljokontoret, Hojbjerg, Denmark
Bressy A, Gromaire MC, Lorgeoux C, Saad M, Leroy F, Chebbo G (2011): Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. Water Research
Brix R, Postigo C, Gonzalez S, Villagrasa M, Navarro A, Kuster M, de Alda MJL, Barcelo D (2010): Analysis and occurrence of alkylphenolic compounds and estrogens in a European river basin and an evaluation of their importance as priority pollutants. Analytical and Bioanalytical Chemistry 396, 1301-1309
Brooke D, Crookes M, Johnson I, Mitchell R, Watts C 2005: Priorisation of alkylphenols for environmental risk assessment, National Centre for Ecotoxicology and Hazardous Substances, Environment Agency, Bristol, UK
Brooke LT 1993: Acute and chronic toxicity of nonylphenol to ten species of aquatic organisms - Report to the U.S. EPA for Work Assignment No. 02 of Contract No. 68-C1-0034, Lake Superior Research Institute, University of Winsconsin-Superior, Superior, WI
Brown D, Butterworth KR, Gaunt IF, Grasso P, Gangolli SD (1978): Short-term oral toxicity study of diethyl phthalate in the rat. Food and Cosmetics Toxicology 16, 415-422
Brown D, Thompson RS (1982): Phthalates and the aquatic environment: Part II The bioconcentration and depuration of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) and di-isodecyl phthalate (DIDP) in mussels (Mytilus edulis). Chemosphere 11, 427-435

Brunner PH, Capri S, Marcomini A, Giger W (1988): Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. Water Research 22, 1465-1472

Buccafusco R, Ells S, LeBlanc G (1981): Acute toxicity of priority pollutants to bluegill (Lepomis macrochirus). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 26, 446-452

Butte W, Hofmann W, Hostrup O, Schmidt A, Walker G 2001: Endocrine disrupting chemicals in house dust: results of a representative monitoring (in german), Gefahrst, Luft

Cadogan DF, Papez M, Poppe AC, Pugh DM, Scheubel J (1993): An assessment of the release, occurrence and possible effects of plasticizers in the environment, PVC 93: The Future, Brighton, UK

Cai Q-Y, Mo C-H, Li YH (2005): The study of PAEs in soils from typical vegetable fields in areas of Guanzhou and Shenzhen, South China. Acta ecologica sinica 25, 283-288

Cai Q-Y, Mo C-H, Wu Q-T, Zeng Q-Y, Katsoyiannis A (2007): Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. Chemosphere 68, 1751-1762

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 (CalanoÃ¯d, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates. Chemosphere 70, 281-287

Calafat AM, Needham LL, Silva MJ, Lambert G (2004): Exposure to Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate Among Premature Neonates in a Neonatal Intensive Care Unit. Pediatrics 113, e429-e434

Calafat AM, Kuklenyik Z, Reidy J, Caudill S, Ekong J, Needham LL (2005): Urinary concentrations of bisphenol A and 4-nonylphenol in a human reference population. Environ. Health Perspect. 113, 391-395

Calafat AM, Ye X, Wong L, Reidy J, Needham LL (2008): Exposure of the U.S. population to bisphenol A and 4-tertionary-octylphenol: 2003-2004. Environ. Health Perspect. 116, 39-44

Carlberg G, Martinsen K (1982): Adsorption/complexation of organic micropollutants to aquatic humus. Science of The Total Environment 25, 245-254

Cartwright CD, Owen SA, Thompson IP, Burns RG (2000): Biodegradation of diethyl phthalate in soil by a novel pathway. FEMS Microbiology Letters 186, 27-34

Casserly DM, Davis EM, Downs TD, Guthrie RK (1983): Sorption of organics by Selenastrum capricornutum. Water Research 17, 1591-1594

Caunter JE, Willi TD, Shillabeer N 2004: Di-2-ethylhexylphthalate: Multi-generation study with the fathead minnow (Pimephales promelas). Study No AJ0172, performed by Brixham environmental laboratory Astra Zeneca, European Council for Plasticizers and Intermediates, Brixham, UK

Cavaliere B, Macchione B, Sindona G, Tagarelli A (2008): Tandem mass spectrometry in food safety assessment: The determination of phthalates in olive oil. Journal of Chromatography A 1205, 137-143

Cespedes R, Petrovic M, Raldua D, Saura U, Pina B, Lacorte S, Viana P, Barcelo D (2004): Integrated procedure for determination of endocrine-disrupting activity in surface waters and sediments by use of the biological technique recombinant yeast assay and chemical analysis by LC-ESI-MS. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378, 697-708

Cespedes R, Lacorte S, Raldua D, Ginebreda A, Barcelo D, Pina B (2005): Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain). Chemosphere 61, 1710-1719
Cespedes R, Lacorte S, Ginebreda A, Barcelo 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
Chang BV, Yang CM, Cheng CH, Yuan SY (2004): Biodegradation of phthalate esters by two bacteria strains. Chemosphere 55, 533-538
Chang BV, Liao CS, Yuan SY (2005): Anaerobic degradation of diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, and di-(2-ethylhexyl) phthalate from river sediment in Taiwan. Chemosphere 58, 1601-1607
Chang BV, Lu YS, Yuan SY, Tsao TM, Wang MK (2009): Biodegradation of phthalate esters in compost-amended soil. Chemosphere 74, 873-877
Chee KK, Wong MK, Lee HK (1996): Microwave extraction of phthalate esters from marine sediment and soil. Chromatographia 42, 378-384
Chemical-Daily 2001: 13901 chemical products, The Chemical Products Co., Ltd., Tokyo, Japan
Chen B, Mai B-X, Duan J-C, Luo X-J, Yang Q-S, Sheng G-Y, Fu J-M (2005): Concentrations of alkylphenols in sediments from the Pearl River estuary and South China Sea, South China. Marine Pollution Bulletin 50, 993-997
Chen B, Duan J-C, Mai B-x, Luo X-J, Yang Q-S, Sheng G-Y, Fu J-M (2006): Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China. Chemosphere 63, 652-661
Chen L, Zhao Y, Li L, Chen B, Zhang Y (2012): Exposure assessment of phthalates in non-occupational populations in China. Science of The Total Environment 427-428, 60-69
Cheng C-Y, Liu L-L, Ding W-H (2006): Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan. Chemosphere 65, 2152-2159
Cheng HF, Chen SY, Lin JG (2001): Hazardous organic matters in municipal sewage sludge in Taiwan. Water Science and Technology 44, 65-70
Cheng K-W, Kuo S-J, Tang M, Chen Y-P (2000): Vapor-liquid equilibria at elevated pressures of binary mixtures of carbon dioxide with methyl salicylate, eugenol, and diethyl phthalate. The Journal of Supercritical Fluids 18, 87-99
Chitra KC, Latchoumycandane CL, Mathur PM (2002): Effect of nonylphenol on the antioxidant system in epididymal sperm of rats. Archives of Toxicology 76, 545-551
Choubert JM, Martin-Ruel S, Budzinski H, Miège C, Esperanza M, Soulier C, Lagarrigues C, Coquery M (2011): Evaluer les rendements des stations d'épuration : apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. Techniques Sciences et Méthodes 1/2, 44-62
Cincinelli A, Mandorlo S, Dickhut RM, Lepri L (2003): Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy). Atmospheric Environment 37, 3125-3133
Cladière M, Gasperi J, Gilbert S, Lorgeoux C, Tassin B (2010): Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris. In: Marinov AM , Brebbia CA (Editors), Water Pollution X. WIT Transactions on Ecology and the Environment. Wit Press, Southampton, pp. 131-142
Clara M, Scharf S, Scheffknecht C, Gans O (2007): Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Research 41, 4339-4348

Clara M, Windhofer G, Hartl W, Braun K, Simon M, Gans O, Scheffknecht C, Chovanec A (2010): Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. Chemosphere 78, 1078-1084
Clara M, Windhofer G, Weilgony P, Gans O, Denner M, Chovanec A, Zessner M (2012): Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. Chemosphere 87, 1265-1272
Clark K, Cousins I, MacKay D (2003): Assessment of critical exposure pathways. In: Staples CA (Editor), The Handbook of Environmental Chemistry. Springer, New York
Clark LB, Rosen RT, Hartman TG, Louis JB, Suffet IH, Lippincott RL, Rosen JD (1992): Determination of alkylphenol ethoxylates and their acetic acid derivatives in drinking water by particle beam liquid chromatography/mass spectrometry. Internationnal Journal of Environmental Analytical Chemistry 147, 167-180
Clausen P, Lindeberg Bille RL, Nilsson T, Hansen V, Svensmark B, Bowadt S (2003): Simultaneous extraction of di(2-ethylhexyl) phthalate and nonionic surfactants from house dust: Concentrations in floor dust from 15 Danish schools. Journal of Chromatography A 986, 179-190
Colerangle J, Roy D (1996): Exposure of environmental estrogenic compound nonylphenol to 20 noble rats alters cell-cycle kinetics in the mammary gland. Endocrine 4, 115-122
Comber MHI, Williams TD, Stewart KM (1993): The effects of nonylphenol on Daphnia magna. Water Research 27, 273-276
Coquery M, Pomies M, Martin-Ruel S, Budzinski H, Miège C, Esperanza M, Soulier C, Choubert JM (2011): Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Techniques Sciences et Méthodes 1-2, 25-43
Correa-Reyes G, Viana MaT, Marquez-Rocha FJ, Licea AF, Ponce E, Vazquez-Duhalt R (2007): Nonylphenol algal bioaccumulation and its effect through the trophic chain. Chemosphere 68, 662-670
Cortazar E, Bartolomé L, Delgado A, Etxebarria N, Fernandez LA, Usobiaga A, Zuloaga O (2005): Optimisation of microwave-assisted extraction for the determination of nonylphenols and phthalate esters in sediment samples and comparison with pressurised solvent extraction. Analytica Chimica Acta 534, 247-254
Corvini P, Hollender J, Ji R, Schumacher S, Prell J, Hommes G, Priefer U, Vinken R, Schäffer A (2006): The degradation of α-quaternary nonylphenol isomers by Sphingomonas sp. strain TTNP3 involves a type II ipso-substitution mechanism. Applied Microbiology and Biotechnology 70, 114-122
Corvini PFX, Meesters RJW, Schäffer A, Schröder HF, Vinken R, Hollender J (2004): Degradation of a Nonylphenol Single Isomer by Sphingomonas sp. Strain TTNP3 Leads to a Hydroxylation-Induced Migration Product. Applied and Environmental Microbiology 70, 6897-6900
Cravedi JP, Boudry G, Baradat M, Rao D, Debrauwer L (2001): Metabolic fate of 2,4-dichloroaniline, prochloraz and nonylphenol diethoxylate in rainbow trout: a comparative in vivo/in vitro approach. Aquatic Toxicology 53, 159-172
Cui S, Tan S, Ouyang G, Jiang S, Pawliszyn J (2009): Headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry analysis of Eupatorium odoratum extract as an oviposition repellent. Journal of Chromatography B 877, 1901-1906
Dachs J, Van Ry DA, Eisenreich SJ (1999): Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary. Environmental Science & Technology 33, 2676-2679

Dargnat C 2008: Sources, transfer and fate of phthalate esters in the Seine river basin. Characterization of hazards to the environment and ecosystems, Paris VI - Pierre and Marie Curie, Paris, 320 pp

Dargnat C, Teil M-J, Chevreuil M, Blanchard M (2009): Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: Case study of Marne Aval station (France). Science of The Total Environment 407, 1235-1244

Davis BJ, Maronpot RR, Heindel JJ (1994): Di-(2-ethylhexyl) Phthalate Suppresses Estradiol and Ovulation in Cycling Rats. Toxicology and Applied Pharmacology 128, 216-223

de los Rios A, Juanes JA, Ortiz-Zarragoitia M, Lopez de Alda M, Barcelo D, Cajaraville MP (2012): Assessment of the effects of a marine urban outfall discharge on caged mussels using chemical and biomarker analysis. Marine Pollution Bulletin 64, 563-573

De Vries YP, Takahara Y, Ikunaga Y, Ushiba Y, Hasegawa M, Kasahara Y, Shimomura H, Hayashi S, Hirai Y, Ohta H (2001): Organic nutrient-dependent degradation of branched nonylphenol by Sphigomonas sp. YT isolated from a river sediment sample. Microbes Environment 16, 240-249

Deblonde T, Cossu-Leguille C, Hartemann P (2011): Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214, 442-448

Del Carlo M, Pepe A, Sacchetti G, Compagnone D, Mastrocola D, Cichelli A (2008): Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Food Chemistry 111, 771-777

DeLeon I, Byrne CJ, Peuler EA, Antoine SR, Schaeffer J, Murphy RC (1986): Trace organic and heavy metal pollutants in the Mississippi River. Chemosphere 15, 795-805

Delhomenie M-C, Bibeau L, Heitz M (2002): A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter. Chemical Engineering Science 57, 4999-5010

DeWolfe W, DeBruijn J, Seinen W, Hermens J (1992): Influence of biotransformation on the relationship between bioconcentration factors and octanol water partition coefficient. Environmental Science & Technology 26, 1197-1201

Di Corcia A, Samperi R, Marcomini A (1994): Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid phase extraction and liquid chromatography. Environmental Science & Technology 28, 850-858

Di Corcia A, Costantino A, Crescenzi C, Marinoni E, Samperi R (1998): Characterization of Recalcitrant Intermediates from Biotransformation of the Branched Alkyl Side Chain of Nonylphenol Ethoxylate Surfactants. Environmental Science & Technology 32, 2401-2409

Diaz A, Vazquez L, Ventura F, Galceran MT (2004): Estimation of measurement uncertainty for the determination of nonylphenol in water using solid-phase extraction and solid-phase microextraction procedures. Analytica Chimica Acta 506, 71-80

DiGennaro P, Collina E, Franzetti A, Lasagni M, Luridiana A, Pitea D, Bestetti G (2005): Bioremediation of diethylhexyl phthalate contaminated soil: a feasability study in slurry- and soild-phase reactors. Environmental Science & Technology 39, 325-330

Ding W-H, Tzing S-H (1998): Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. Journal of Chromatography A 824, 79-90

Ding W-H, Fann JCH (2000): Application of pressurized liquid extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry to determine 4-nonylphenols in sediments. Journal of Chromatography A 866, 79-85

Ding W-H, Wu C-Y (2001): Structural elucidation of dicarboxylated metabolites of nonylphenol polyethoxylate surfactants in surface waters by gas chromatography/tandem mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom. 15, 2193-2197

Dogra RKS, Khanna S, Srivastava SN, Shukla LJ, Shanker R (1989): Styrene-induced immunomodulation in mice. International Journal of Immunopharmacology 11, 577-586

Dolgen D, Necdet Alpaslan M, Delen N (2007): Agricultural recycling of treatment-plant sludge: A case study for a vegetable-processing factory. Journal of Environmental Management 84, 274-281

Dubroca J, Brault A, Kollmann A, Touton I, Jolivalt C, Kerhoas L, Mougin C (2003): Biotransformation of nonylphenol surfactants in soils amended with contaminated sewage sludges. In: E. Lightfouse S, Dudd & D. Robert (Editor), Environmental Chemistry. E. Lightfouse, S, Dudd & D. Robert : Environmental Chemistry

Dueck TA, Van Dijk CJ, David F, Scholz N, Vanwalleghem F (2003): Chronic effects of vapour phase di-n-butyl phthalate (DBP) on six plant species. Chemosphere 53, 911-920

EFSA (2005): Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and material in contact with food (AFC) on a request from the commission related to dibutylphthalate (DBP) for use in food contact materials. Journal of European Food Safety Authority 242, 1-17

Eisenreich SJ, Looney BB, David JB (1981): Airborne organic contaminants in the Great Lakes Ecosystem. Environmental Science & Technology 15, 30-38

Ejlertsson J, Svensson BH 1995: A review on the possible degradation of polyvinyl chloride (PVC) plastics and its components phthalic acid esters and vinylchloride under anaerobic conditions prevailing in landfills - Internal report to Sweedish EPA, Department of Water and Environmental Studies, Linköping university, Linköping, Sweden

Ekelund R, Bergman Ã, Granmo Ã, Berggren M (1990): Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals: A re-evaluation. Environmental Pollution 64, 107-120

Ekelund R, Granmo Ã, Magnusson K, Berggren M, Bergman Ã (1993): Biodegradation of 4-nonylphenol in seawater and sediment. Environmental Pollution 79, 59-61

Ema M, Kurosaka R, Amano H, Ogawa Y (1995): Developmental toxicity evaluation of mono-n-butyl phthalate in rats. Toxicology Letters 78, 101-106

Ema M, Harazono A, Miyawaki E, Ogawa Y (1996): Characterization of developmental toxicity of mono-n-benzyl phthalate in rats. Reproductive Toxicology 10, 365-372

EPA (2009): U.S. Environmental Protection Agency. Toxics Release Inventory (TRI) Program: Get TRI Data and Tools. 2007 Public Data Release, Released March 14, 2009. http://www.epa.gov/tri/tridata/index.htm#pdr. (assessed Dec 9, 2009).

Ernst W, Boon JP, Weber K (1988): Occurrence and fate of oranic micropollutants in the North Sea. In: Salomons W, Baynes, B.L., Duursma, E.K., Förstner, U. (Editor), Pollution of the North Sea: an assessment. Springer, Berlin, pp. 284-299

EU (1976): Directive 76/769/EEC concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses. Official Journal of the European Union, Luxembourg

EU (1986): 86/278/EC of the European Parliament and of the Council concerning sewage sludge. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (1991): 91/271/EC of the European Parliament and of the Council concerning urban waste water treatment. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (1999): Directive 1999/815/CEE adoptant des mesures qui interdisent la mise sur le marché de jouets et d'articles de puériculture contenant du DINP, DEHP, DBP, DIDP, DNOP et BBP. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (2000): 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a Framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU 2001a: Risk Assessment Report on DEHP - Existing Chemicals Regulation 793/93, Institute for Health and Consumer Protection
EU 2001b: Risk Assessment Report on DnBP - Existing Chemicals Regulation 793/93, Institute for Health and Consumer Protection
EU 2001c: Risk Assessment Report on BBP - Existing Chemicals Regulation 793/93, Institute for Health and Consumer Protection
EU (2003): Directive 2003/53/CE of the European Parliament and of the Council establishing restrictions on the marketing and use of alkylphenols. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (2004): Directive 2004/93/CEE restricting the use of phthalate. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (2005a): Directive 2005/84/CEE limiting the use of phthalates in toys. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (2005b): Directive 2005/54/CEE modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil en vue d'y inscrire la substance active tribenuron. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU (2007): Directive 2007/19/CEE restricting the use of phthalate in plstics for food packaging. Official Journal of the European Union, Luxembourg
EU 2008a: Summary risk assessment report for DEHP, Final Report, European Commission, EUR 23384EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg
EU (2008b): Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau. Official Journal of the European Union, Luxembourg
Falkenberg JA, Person B, Hojsholt U, Rokkjaer A, Wahid M 2003: Typical values for diffuse soil pollution in Danish urban soil, Danish Environmental Protection Agency, Allerod, Denmark
Fankhauser-Noti A, Grob K (2007): Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate : investigation of the sources, tips and tricks. Analytica Chimica Acta 582, 353-360
Fatoki OS, Vernon F (1990): Phthalate esters in rivers of the greater Manchester area, U.K. Science of The Total Environment 95, 227-232
Fatoki OS, Mathabatha S (2001): An assessment of heavy metal pollution in the East London and Port Elizabeth harbours. Water South Africa 27, 233-240
Fauser P, VikelsÃ¸e Jr, SÃ¸rensen PB, Carlsen L (2003): Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant: fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. Water Research 37, 1288-1295

FDA 2001: Safety assessment of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) released from medical devices - Center for devices and radiological health, US Food and Drug Administration, Rockville, MD, USA
Ferguson PL, Iden CR, Brownawell BJ (2000): Analysis of Alkylphenol Ethoxylate Metabolites in the Aquatic Environment Using Liquid Chromatography - Electrospray Mass Spectrometry. Analytical Chemistry 72, 4322-4330
Ferguson PL, Iden CR, Brownawell BJ (2001a): Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental samples by mixed-mode high-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. Journal of Chromatography A 938, 79-91
Ferguson PL, Iden CR, Brownawell BJ (2001b): Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. Environmental Science & Technology 35, 2428-2435
Fernet H, Gome E, Fillon A, Rosain D, Nicolas JC, Casellas C, Balaguer P (2003): Estrogenic activity, water and sediments in french river, contribution of alkylphenols. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44, 1-6
Fiege H, Vogues HW, Hanamoto T, Umemura S, Iawata T, Miki H (2000): Phenol derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. John-Wiley and Sons Inc
Flynn KM, Newbold RR, Ferguson SA (2002): Multigenerational Exposure to Dietary Nonylphenol has No Severe Effects on Spatial Learning in Female Rats. NeuroToxicology 23, 87-94
Fountoulakis MS, Stamatelatou K, Bastone DJ, Lyberatos G (2006): Simulation of DEHP biodegradation and sorption during the anaerobic digestion of secondary sludge. Water Science & Technology 54, 119-128
Fragermann HJ (2003): Contamination of sewage sludge with organic pollutants - Results of an investigation program in NRW (in german). In: Vortag-BEW-Bildungsstätte (Hrsg.), Uses of waste in/on floors, Duisburg
Fremmersvik G, Hansen N (2003): LAS and Nonylphenols. Horizontal 13, 25 p.
Fries E, Püttmann W (2004): Occurrence of 4-nonylphenol in rain and snow. Atmospheric Environment 38, 2013-2016
Fromme H, Küchler T, Otto T, Pilz K, Müller J, Wenzel A (2002): Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. Water Research 36, 1429-1438
Fu M, Li Z, Gao H (2007): Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers. Chemosphere 69, 1009-1016
Fujii K, Urano N, Ushio H, Satomi M, Kimura S (2001): Sphingomonas cloacae sp. nov., a nonylphenol-degrading bacterium isolated from wastewater of a sewage-treatment plant in Tokyo. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 51, 603-10
Fujita M, Ike M, Mori K, Kaku H, Sakaguchi Y, Asano M, Maki H, Hishihara T (2000): Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan - Biotransformation and Ecotoxicity. Water Science and Technology 42, 23-30
Fujita Y, Reinhard M (1997): Identification of Metabolites from the Biological Transformation of the Nonionic Surfactant Residue Octylphenoxyacetic Acid and Its Brominated Analog. Environmental Science & Technology 31, 1518-1524
Gabriel FdrLP, Giger W, Guenther K, Kohler H-PE (2005a): Differential Degradation of Nonylphenol Isomers by Sphingomonas xenophaga Bayram. Applied and Environmental Microbiology 71, 1123-1129

Gabriel FdrLP, Heidlberger A, Rentsch D, Giger W, Guenther K, Kohler H-PE (2005b): A Novel Metabolic Pathway for Degradation of 4-Nonylphenol Environmental Contaminants by Sphingomonas xenophaga Bayram. Journal of Biological Chemistry 280, 15526-15533

Gabriel FdrLP, Routledge EJ, Heidlberger A, Rentsch D, Guenther K, Giger W, Sumpter JP, Kohler H-PE (2008): Isomer-Specific Degradation and Endocrine Disrupting Activity of Nonylphenols. Environmental Science & Technology 42, 6399-6408

Gabriel FLP, Cyris M, Giger W, Kohler H-PE (2007a): ipso-Substitution: A General Biochemical and Biodegradation Mechanism to Cleave α-Quaternary Alkylphenols and Bisphenol A. Chemistry & Biodiversity 4, 2123-2137

Gabriel FLP, Cyris M, Jonkers N, Giger W, Guenther K, Kohler H-PE (2007b): Elucidation of the ipso-Substitution Mechanism for Side-Chain Cleavage of Quaternary 4-Nonylphenols and 4-t-Butoxyphenol in Sphingobium xenophagum Bayram. Applied and Environmental Microbiology 73, 3320-3326

Gangl M, Sattelberger R, Kreuzinger N (2001): Endocrine Disrupting Compounds in sewage sludge (in austrian). Federal Environmental Agency office of Austria, Vienna

Garcia-Prieto A, Lunar L, Rubio S, Perez-Bendito D (2006): Hemimicelle-based solid-phase extraction of estrogens from environmental water samples. Analyst 131, 107-114

Gasperi J, Garnaud S, Rocher V, Moilleron R (2008): Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. Science of The Total Environment 407, 263-272

Gasperi J, Garnaud S, Rocher V, Moilleron R (2009): Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). Science of The Total Environment 407, 2900-2908

Gasperi J, Rocher V, Gilbert S, Azimi S, Chebbo G (2010): Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. Water Research 44, 3065-3076

Gavala HN, Yenal U, Ahring BK (2004): Thermal and enzymatic pre-treatment of sludge containing phthalate esters prior to mesophilic anaerobic digestion. Biotechnology and Bioengineering 85, 561-567

Gejlsbjerg B, Madsen T, Thorup Andersen T (2003): Comparison of biodegradation of surfactants in soils and sludgeâ€"soil mixtures by use of 14C-labelled compounds and automated respirometry. Chemosphere 50, 321-331

Geyer H, Politzki G, Freitag D (1984): Prediction of ecotoxicological behavior of chemicals: relationship between octanol/water partition coefficient and bioaccumulation of organic chemicals by alga chlorella. Chemosphere 13, 269-284

Ghijsen RT, Hoogenboezem W 2000: Endocrine disrupting compounds in the Rhine and Meuse basin - Occurrence in surface, process and drinking water, Amsterdam

Giam CS, Atlas E, Powers MA, Leonard JE (1984): Phthalic acid esters. The Handbook of Environmental Chemistry, 3. Springer-Verlag, Berlin, 67 pp

Gibson R, Wang M-J, Padgett E, Beck AJ (2005): Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. Chemosphere 61, 1336-1344

Gibson RW, Wang M-J, Padgett E, Lopez-Real JM, Beck AJ (2007): Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. Chemosphere 68, 1352-1358

Giger W, Brunner PH, Schaffner C (1984): 4-nonylphenol in sewage sludge - Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. Science 225, 623-625

Giger W, Gabriel FdrLP, Jonkers N, Wettstein FE, Kohler H-PE (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
Gilbert S 2011: Devenir des polybromodiphenylethers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées. Cas des fonctionnements optimisés par temps sec et dégradés par temps de pluie, Université Paris-Est, Créteil, 289 pp
Gilbert S, Gasperi J, Rocher V, Lorgeoux C, Chebbo G (2011): Traitement des eaux usées de temps de pluie à la station Seine centre. Etude des paramètres globaux, des alkylphénols et des polybromodiphényléthers. Techniques Sciences et Méthodes 4, 63-72
Gilbert S, Gasperi J, Rocher V, Lorgeoux C, Chebbo G (2012): Removal of alkylphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods. Water Science & Technology 65
Gledhill WE, Kaley R, Adams WJ, Hicks O, Michael PR, Seager V (1980): An environmental safety assessment of butyl benzyl phthalate. Environmental Science & Technology 14, 301-306
Gong J, Ran Y, Chen DY, Yang Y (2011): Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in riverine sediments from the Pearl River Delta, China. Marine Pollution Bulletin
Gonzalez MM, Martin J, Santos JL, Aparicio I, Alonso E (2010): Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. Science of The Total Environment 408, 563-570
Gounaris V, Andersen PR, Holson TM (1993): Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate. Environmental Science & Technology 27, 1381-1387
Granmo A, Ekelund R, Berggren M, Magnusson K (1991): Toxicity of 4-nonylphenol to aquatic organisms and potential for bioaccumulation. In: Bingham I (Hrsg.), Proceedings of the Seminar on Nonylphenol Ethoxylates (NPE) and Nonylphenols (NP), Saltsjöbaden, Sweden
Gray M, Metcalfe CD (1999): Toxicity of 4-tert-nonylphenol to early life stages of Japanese medaka (Oryzias latipes). Aquatic Toxicology 46, 149-154
Grifoll M, Solanas AM, Bayona JM (1990): Charactrization of genotoxic components in sediments by mass spectrometric techniques combined with Salmonella/microsome test. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 19, 175-184
Grob K, Grob G (1985): New approach to capillary columns for gas chromatography? : Condensation of hydroxyl-terminated stationary phases. Journal of Chromatography A 347, 351-356
Guardiola A, Ventura F, Matia L, Caixach J, Rivera J (1991): Gas chromatographic-mass spectrometric characterization ofvolatile organic compounds in Barcelona tap water. Journal of chromatography 562, 481-492
Guelden M, Ludewig S, Seibert H 1999: Classification of pollutants as endocrine disrupting effective substances, Federal Environment Office, Berlin
Guenther K, Heinze V, Thiele B, Prast H, Raecker T (2002): Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food. Environmental Science & Technology 36, 1676-1680
Guidotti M, Giovinazzo R, Cedrone O, Vitali M (2000): Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment. Environment International 26, 23-28
Guidotti M (2004): Nonylphenols in freshwaters of hydrologic system of an italian district. Chemosphere 57, 1637-1647

Guo Z, Wang S, Wei D, Wang M, Zhang H, Gai P, Duan J (2010): Development and application of a method for analysis of phthalates in ham sausages by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Meat Science 84, 484-490
Hadjmohammadi MR, Fatemi MH, Taneh T (2011): Coacervative extraction of phthalates from water and their determination by high performance liquid chromatography. Journal of Iranian Chemistry and Society 8, 100-106
Harréus UA, Wallner BC, Kastenbauer ER, Kleinsasser NH (2002): Genotoxicity and cytotoxicity of 4-nonylphenol ethoxylate on lymphocytes as assessed by the COMET assay. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 82, 395-401
Harris C, Henttu P, Parker M, Sumpter JP (1997): The estrogenic activity of phthalate esters in vitro. Environ. Health Perspect. 105, 802-811
Harris JC (1982): Rate of Aqueous Photolysis. In: Lyman WJR, W.F.; Rosenblatt, D.H. (Editor), Handbook of Chemical Property Estimation Methods. McGraw-Hill Book Company, New-Yok, USA
Harrison EZ, Oakes SR, Hysell M, Hay A (2006): Organic chemicals in sewage sludges. Science of The Total Environment 367, 481-497
Hashimoto S, Horiuchi A, Yoshimoto T, Nakao M, Omura H, Kato Y, Tanaka H, Kannan K, Giesy JP (2005): Horizontal and vertical distribution of estrogenic activities in sediments and waters from Tokyo Bay, Japan. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 48, 209-216
HAZWRAP 1994: Loring air force base ecological risk methodology, Martin Marietta Energy Systems
He H, Hu G-J, Sun C, Chen SL, Yang MN, Li J (2011): Trace analysis of persistent toxic substances in the main stream of Jiangsu sction of the Yangtze River, China. Environmental Science and Pollution Research 18, 638-648
Hervé-Bazin B, Laudet-Hesbert A, Mahieu C, Dornier G (2001): Le point des connaissances sur les phtalates. Trav. Secur. 1, 604
Hesselsoe M, Jensen D, Skals K, Olesen T, Moldrup P, Roslev P (2001): Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and nonhomogeneous mixtures of soil and sewage sludge. Environmental Science & Technology 22, 746-752
Hill SS, Shaw BR, Wu AHB (2003): Plasticizers, antioxidants, and other contaminants found in air delivered by PVC tubing used in respiratory therapy. Biomedical Chromatography 17, 250-262
Höllrigl-Rosta A, Vinken R, Lenz M, Schäffer A (2003): Sorption and dialysis experiments to assess the binding of phenolic xenobiotics to dissolved organic matter in soil. Environmental Toxicology and Chemistry 22, 743-752
Hoyer PB (2001): Reproductive toxicology: current and future directions. Biochemical Pharmacology 62, 1557-1564
Hu XY, Wen B, Shan XQ (2003): Survey of phthalate pollution in arable soils in China. Journal of Environmental Monitoring 5, 649-653
Huang PC, Hsieh CY, Tsai YT, Peng KC, Lee CC (2005): The distribution of di-(2-ethyl-hexyl) phthalate (DEHP) in major rivers in Taiwan. In: Accreditation NIoE (Hrsg.), The Annual Conference of Environmental Analytical Chemistry, Zhongli City, Taiwan, R.O.C.
Huang PC, Tien CJ, Sun YM, Hsieh CY, Lee CC (2008): Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biots-sediment accumulation factor. Chemosphere 73, 539-544

Huau J, Compiano AM (1996): Préparation d'échantillons par extraction accélerée par solvant : Application aux échantillons solides de l'environnement. Spectra 2000 analyse 25, 34-36
Hüels A 1991: Untersuchung über den Einfluss von Di-n-butylphthalat in auf scedesmus subpicatus, Unveröffentliche, Marl, Germany
IARC 2000: International Agency for Research on Cancer : di(2-ethylhexyl) phthalate, IARC Monographs 77
INERIS 2004: Etude de l'analyse des alkylphénols, Ministère de l'Environnement et du Développement Durable
INERIS 2007: Regional action of search and reduction discharges of dangerous substances in water by the classified installations and the urban wastewater treatment plants (in French), INERIS, Verneuil-en-Halatte, Oise, France
Inoue K, Yoshimura Y, Makino T, Nakazawa H (2000): Determination of 4-nonylphenol and 4-octylphenol in human blood samples by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical coulometric-array detection. Analyst 125, 1959-1961
IPCS 2003: International Chemical Safety Card - Diethyl phthalate, World Health Organization, International Program on Chemical Safety (ISCS 0258), Geneva
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. Environmental Science & Technology 35, 1041-1049
Isobe T, Takada H (2004): Determination of degradation products of alkylphenol polyethoxylates in municipal wastewaters and rivers in Tokyo, Japan. Environmental Toxicology and Chemistry 23, 599-605
Jackson J, Sutton R (2008): Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. Science of the Total Environment 405, 153-160
Jaganyi D 2007: Methodology and survey of organic pollutants in South African sewage sludges, volume 1. Report to the Water Research Comission on the project "Survey and Methodology for Analysing Organic Pollutants in South African Sewage Sludges"
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
Janbakhsh A 1996: Oestrogenic substances in water: the analytical determination of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates in rivers and sewage effluents, University of Essex, Essex
Jeannot R, Sabik H, Sauvard E, Dagnac T, Dohrendorf K (2002): Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry. Journal of Chromatography A 974, 143-159
Jegou B (1996): Les hommes deviennent-ils moins fertiles ? La Recherche 288, 60-64
Jensen J, Krogh PH (1997): Ecotoxicological assessment of sewage sludge application. In: Jensen JaK, P.H. (Hrsg.), Management and Fate of toxic organics in sludge applied to soil, Copenhagen, Denmark
Jin F, Hu JY, Yang M (2007): Vertical distribution of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sedimentary core from the Beipaiming Channel, North China. Journal of Environmental Sciences 19, 353-357
Jin X, Jiang G, Huang G, Liu J, Zhou Q (2004): Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas

chromatography - mass spectrometry with selected ion monitoring. Chemosphere 56, 1113-1119
Jobling S, Sumpter JP (1993): Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes. Aquatic Toxicology 27, 361-372
Jobling S, Reynolds T, White R, Parker M, Sumpter JP (1995): A variety of environmentally persistent chemicals including some phthalate plasticizers are weakly estrogenic. Environ. Health Perspect. 109, 582-587
Jobling S, Sheahan D, Osborn J, Matthiessen P, Sumpter JP (1996): Inhibition of testicular growth in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. Envirionmental toxicology and Chemistry 15, 194-202
Jobst H (1995): Chlorophenols and nonylphenols in sewage sludges. Part 1. Occurrence in sewage sludges of western German treatment plants from 1987 to 1989. Acta Hydrochimica and Hydrobiologica 23, 20-25
John DM, White GF (1998): Mechanism for Biotransformation of Nonylphenol Polyethoxylates to Xenoestrogens in Pseudomonas putida. Journal of Bacteriology 180, 4332-4338
John DM, House WA, White GF (2000): Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: differential adsorption of homologs to components of river sediment. Environmental Toxicology and Chemistry 19, 293-300
Johnson AC, Sumpter JP (2001): Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. Environmental Science & Technology 35, 4697-4703
Johnson AC, Aerni HR, Gerritsen A, Gibert M, Giger W, Hylland K, Jürgens M, Nakari T, Pickering A, Suter MJF, Svenson A, Wettstein FE (2005): Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. Water Research 39, 47-58
Jonkers N, Knepper TP, De Voogt P (2001): Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. Environmental Science & Technology 35, 335-340
Jonkers N, Laane RWPM, de Graaf C, de Voogt P (2005a): Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data. Estuarine, Coastal and Shelf Science 62, 141-160
Jonkers N, Laane RWPM, de Voogt P (2005b): Sources and fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch coastal zone of the North Sea. Marine Chemistry 96, 115-135
Jonkers N, Kohler H-PE, Dammshauser A, Giger W (2009): Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. Environmental Pollution 157, 714-723
Juneson C, Ward OP, Singh A (2001): Biodegradation of bis(2-ethylhexyl)phthalate in a soil slurry-sequencing batch reactor. Process Biochemistry 37, 305-313
Kamrin M, Mayor G (1991): Diethyl phthalate - a perspective. Journal of Clinical Pharmacology 31, 484-489
Kannan K, Keith TL, Naylor CG, staples CA, Snyder SA, Giesy JP (2003a): Nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in fish, sediment, and water from the Kalamazoo River, Michigan. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44, 77-82
Kannan K, Kober JL, Khim JS, Szymczyk K, Falandysz J, Giesy JP (2003b): Polychlorinated bisphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediments from the Odra River and its tributaries, Poland. Toxicology and Environmental Chemistry 85, 51-60

Kapanen A, Stephen JR, BrÃ¼ggemann J, Kiviranta A, White DC, Itavaara M (2007): Diethyl phthalate in compost: Ecotoxicological effects and response of the microbial community. Chemosphere 67, 2201-2209

Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, Faustman E, Foster P (2002a): NTP center for the evaluation of risks to human reproduction : phthalate expert report on the reproductive and developmental toxicity of butyl benzyl phthalate. Reproductive toxicology 16, 453-487

Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, Faustman E, Foster P (2002b): NTP center for the evaluation of risks to human reproduction : phthalate expert report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-octyl phthalate. Reproductive toxicology 16, 721-734

Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, Faustman E, Foster P (2002c): NTP center for the evaluation of risks to human reproduction : phthalate expert report on the reproductive and developmental toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate. Reproductive toxicology 16, 529-653

Kawaguchi M, Inoue K, Yoshimura M, Ito R, Sakui N, Nakazawa H (2004): Determination of 4-nonylphenol and 4-tert.-octylphenol in water samples by stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatographyâ€“mass spectromet. Analytica Chimica Acta 505, 217-222

Kawaguchi M, Ishii Y, Sakui N, Okanouchi N, Ito R, Saito K, Nakazawa H (2005): Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatographyâ€“mass spectrometry for determination of chlorophenols in water and body fluid samples. Analytica Chimica Acta 533, 57-65

Kayali N, Tamayo FG, Polo-Daez LM (2006): Determination of diethylhexyl phtalate in water by solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography. Talanta 69, 1095-1099

Keil R, Salemme K, Forrest B, Neibauer J, Logsdon M (2011): Differential presence of anthropogenic compounds dissolved in the marine waters of Puget Sound, WA and Barkley Sound, BC. Marine Pollution Bulletin 62, 2404-2411

Kelly TJ, Muklund R, Spicer CW, Pollack AJ (1994): Concentrations and transformations of hazardous air polluants. Environmental Science & Technology 28, 376-387

Khim JS, Villenteuve DL, Kannan K, Lee KT, Snyder SA, Koh C-H, Giesy JP (1999): Alkylphenols, polycyclic aromatic hydrocarbons, and organochlorines in sediment from lake Shihwa, Korea: instrumental and bioanalytical characterization. Envirionmental toxicology and Chemistry 18, 2424-2432

Kim HS, Shin J-H, Moon HJ, Kang IH, Kim TS, Kim IY, Seok J-H, Pyo M-Y, Han SY (2002): Comparative estrogenic effects of p-nonylphenol by 3-day uterotrophic assay and female pubertal onset assay. Reproductive toxicology 16, 259-268

Kinney CA, Furlong ET, Zaugg SD, Burkhardt MR, Werner SL, Cahill JD, Jorgensen GR (2006): Survey of Organic Wastewater Contaminants in Biosolids Destinated for Land Application. Environmental Science & Technology 40, 7207-7215

Kinney CA, Furlong ET, Kolpin DW, Burkhardt MR, Zaugg SD, Werner SL, Bossio JP, Benotti MJ (2008): Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in Earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. Environmental Science & Technology 42, 1863-1870

Kirchmann H, Aström H, Jönsäll G (1991): Organic polltants in sewage sludge. 1. Effect of toluene, naphthalene, 2-methylnaphthalene, 4-n-nonylphenol and di-2-ethylhexyl phthalate on soil biological processes and their decomposition in soil. Swedish Journal of Agricultural Research 21, 107-113

Kirk C, Bottomley L, Minican N, Carpenter H, Shaw S, Kohli N (2003): Environmental endocrine disrupters dysregulate estrogen metabolism and Ca2+ homeostasis in fish and mammals via receptor-independent mechanisms. Comparative Biochemistry and Physiology 135, 1-8

Kjohlholt J, Poll C, Kofoed JF 1997: Anthropogenic sustances in runoff from impervious surfaces. Literature review and measurements, The Danish EPA, Kobenhavn, Denmark

Kleinsasser NH, Kastenbauer ER, Weissacher H, Muenzenrieder RK, Harréus UA (2000): Phthalates demonstrate genotoxicity on human mucosa of the upper aerodigestive tract. Environmental and Molecular Mutagenesis 35, 9-12

Kleinsasser NH, Kastenbauer ER, Wallner BC, Weissacher H, Harréus UA (2001): Genotoxizität von Phthalaten Zur Diskussion über Weichmacher in Kinderspielzeug. HNO 49, 378-381

Kluwe WM (1982): Overview of phthalate ester pharmacokinetics in mammalian species. Environ. Health Perspect. 45, 3-10

Koch HM, Drexler H, Angerer J (2002): An estimation of the daily intake of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population. International Journal of Hygiene and Environmental Health 206, 77-83

Koh C-H, Khim JS, Villeneuve DL, Kannan K, Giesy JP (2006): Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. Environmental Pollution 142, 39-47

Koh YKK, Chiu TY, Boobis AR, Cartmell E, Pollard SJT, Scrimshaw MD, Lester JN (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

Kohli J, Ryan JF, Afghan BK (1989): Phthalate esters in the aquatic environment. In: Afghan BKC, A.S.Y. (Editor), Analysis of trace organics in the aquatic environment. CRC Press, Boca Raton, FL, USA

Körner W, Bolz U, Süssmuth W, Hiller G, Schuller W, Hanf V, Hagenmaier H (2000): Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. Chemosphere 40, 1131-1142

Kreisselmeier A, Dürbeck HW (1997): Determination of alkylphenols, alkylphenolethoxylates and linear alkylbenezenesulfonates in sediments by accelerated solvent extraction and supercritical fluid extraction. Journal of Chromatography A 775, 187-196

Krogh KA, Mogensen BB, Halling-Sorensen B, Cortés A, Vejrup KV, Barcelo D (2003): Analysis of alcohol ethoxylates and alkylamine ethoxylates in agricultural soils using pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry 376, 1089-1097

Kuch HM, Ballschmiter K (2001): Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. Environmental Science & Technology 35, 3201-3206

Kudo C, Wabda K, Masuda T, Yonemura T, Shibuya A, Fujimoto Y (2004): Nonylphenol induces the death of neural stem cells due to activation of the capase cascade and regulation of the cell cycle. Journal of Neurochemistry 88, 1416-1423

Kuhn R, Pattard M (1990): Results of the harmful effects of water pollutants to green algae (Scenedesmus subspicatus) in the cell multiplication inhibition test. Water Research 24, 31-38

Kurihara R, Watanabe E, Ueda Y, Kakuno A, Fujii K, Shiraishi F (2007): Estrogenic activity in sediments contaminated by nonylphenol in Tokyo Bay (Japan) evaluated by vitellogenin induction in male mummichogs (Fundulud heteroclitus). Marine Pollution Bulletin 54, 1315-1320

Kyselova V, Peknicova J, Buckiova D, Boubelik M (2003): Effects of p-nonylphenol and resveratrol on body and organ weight and in vivo fertility of outbred CD-1 mice. Reproductive Biology and Endocrinology 1, 30

La Guardia MJ, Hale RC, Harvey H, Mainor M (2001): Alkylphenol Ethoxylate Degradation Products in Land-Applied Sewage Sludge (Biosolids). Environmental Science & Technology 35, 4798-4804

Lacorte S, Raldua D, Martinez E, Navarro A, Diez S, Bayona JM, Barcelo D (2006): Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain). Environmental Pollution 140, 471-482

Langdon KA, Warne MSJ, Smernik RJ, Shareef A, Kookana RS (2011): Selected personal care products and endocrine disruptors in biosolids: An Australia-wide survey. Science of The Total Environment 409, 1075-1081

Langford KH, Lester JN (2002): Fate and behaviour of Endocrine Disrupters in Wastewater Treatment Processes. In: Birkett JW , Lester JN (Editors), Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes, Florida

Lassen C, Maag J, Hubschmann JB, Hansen E, Searl A, Doust E, Corden C (2009): Data on manefacture, import, export, uses and releases of Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) as well as information on potential alternatives to its use. COWI, IOM & Entec report to ECHA

Laturnus F, Gron C (2007): Organic waste products in agriculture - Monitoring the waste constituents phthalate esters in soil-crop system by gas chromatography and ion trap tandem spectrometry. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management 15, 252-260

Law RJ, Fileman TW, Matthiessen P (1991): Phthalate esters and other industrial organic chemicals in the North and Irish Seas. Water Science and Technology 14, 127-134

LCPE 2001: Liste des substances d'intérêt prioritaire - rapport préliminaire, Loi Canadienne sur la protection de l'environnement - Environnement Canada, Santé Canada

LeBlanc G (1980): Acute toxicity of priority pollutants to water flea (Daphnia magna). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24, 684-691

Lee H-B, Peart TE, Bennie DT, Maguire RJ (1997): Determination of nonylphenol polyethoxylates and their carboxylic acid metabolites in sewage treatment plant sludge by supercritical carbon dioxide extraction. Journal of Chromatography A 785, 385-394

Lee HB, Peart TE (1995): Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants. Analytical Chemistry 67, 1976-1980

Lehotay SJ, Schenck FJ (2000): Multi-residue methods: extraction, Encyclopedia of separation science, pp. 3409-3415

Lepri L, Del Bubba M, Masi F, Udisti R, Cini R (2000): Particle size distribution of organic compounds in aqueous aerosols collected from above sewage aeration tanks. Aerosol Science and Technology 32

Lewis S, Lech J (1996): Uptake, disposition and persistence of nonylphenol from water in rainbow trout (Oncorhyncus mykiss). Xenobiotica 26, 813-819

Li XH, Ma LL, Liu XF, Fu S, Cheng HX, Xu XB (2006): Phthalate ester pollution in urban oil of Beijing, People's Republic of China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 77, 252-259

Li Z, Li D, Oh J-R, Je J-G (2004): Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Shihwa Lake, Korea. Chemosphere 56, 611-618
Lian J, Liu JX, Wei YS (2009): Fate of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in four Beijing wastewater treatment plants. Science of The Total Environment 407, 4261-4268
Liao C-S, Yen J-H, Wang Y-S (2009): Growth inhibition in Chinese cabbage (Brassica rapa var. chinensis) growth exposed to di-n-butyl phthalate. Journal of Hazardous Materials 163, 625-631
Liber K, Gangl JA, Corry TD, Heinis LJ, Stay FS (1999a): Lethality and bioaccumulation of 4-nonylphenol in bluegill sunfish in littoral enclosures. Environmental Toxicology and Chemistry 18, 394-400
Liber K, Knuth ML, Stay FS (1999b): An integrated evaluation of the persistence and effects of 4-nonylphenol in an experimental littoral ecosystem. Environmental Toxicology and Chemistry 18, 357-362
Ligocki MP, Leuenberger C, Pankow JF (1985): Trace organic compounds in rainâ€"II. Gas scavenging of neutral organic compounds. Atmospheric Environment (1967) 19, 1609-1617
Lin C, Lee C-J, Mao W-M, Nadim F (2009): Identifying the potential sources of di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan. Journal of Hazardous Materials 161, 270-275
Liu H, Liang H, Liang Y, Zhang D, Wang C, Cai H, Shvartsev SL (2010): Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, Central China. Chemosphere 78, 382-388
Liu R, Zhou JL, Wilding A (2004): 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
Long JLA, House WA, Parker A, Rae JE (1998): Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers. Science of The Total Environment 210â€"211, 229-253
Loos R, Hanke G, Umlauf G, Eisenreich SJ (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
Loos R et al. (2008): Laboratory intercomparison study for the analysis of nonylphenol and octylphenol in river water. TrAC Trends in Analytical Chemistry 27, 89-95
Lopez-Espinosa MJ, Freire C, Arrebola JP, Navea N, Taoufiki J, Fernandez MF, Ballesteros O, Prada R, Olea N (2009): Nonylphenol and octylphenol in adipose tissue of women in Southern Spain. Chemosphere 76, 847-852
Lorenc JL, Scheffer G (2003): Alkylphenols. In: Kirk-Othmer W (Hrsg.), Encyclopedia of chemical technology. John Wiley and Sons Inc
Loyo-Rosales JE, Schmitz-Afonso I, Rice CP, Torrents A (2003): Analysis of Octyl- and Nonylphenol and their ethoxylates in water and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Analytical Chemistry 75, 4811-4817
Loyo-Rosales JE, Rosales-Rivera GC, Lynch AM, Rice CP, Torrents A (2004): Migration of Nonylphenol from Plastic Containers to Water and a Milk Surrogate. Journal of Agricultural and Food Chemistry 52, 2016-2020
Loyo-Rosales JE, Rice CP, Torrents A (2007): Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Chemosphere 68, 2118-2127

Lu Y-Y, Chen M-L, Sung F-C, Paulus Shyi-Gang W, Mao IF (2007): Daily intake of 4-nonylphenol in Taiwanese. Environment International 33, 903-910
Lützhoft HCH, Eriksson E, Donner E, Wickman T, Lecloux A, Ledin A 2008: Database presenting basic information about EU WFD Priority Substances. ScorePP project deliverable D3.1. Available at http://www.scorepp.eu
Lund T (2000): Note d'information sur les perturbateurs endocriniens. Commission de la santé publique et de la politique des consommateurs. Parlement Européen, 1999 - 2004
Lussier SM, Champlin D, LiVolsi J, Poucher S, Pruell RJ (2000): Acute toxicity of para-nonylphenol to saltwater animals. Environmental Toxicology and Chemistry 19, 617-621
Lye CM, Frid CLJ, Gill ME, Cooper DW, Jones DM (1999): Estrogenic alkylphenols in fish tissues, sediments, and waters from the U.K. Tyne and Tees estuaries. Environmental Science & Technology 33, 1009-1014
Lyman WJ (1982): Adsorption coefficients for soils and sediments. Handbook of Chemical Property Estimation Method, 4. McGraw-Hill, New-York
Ma LL, Chu SG, Xu XB (2003): Phthalate residues in greenhouse soil from Beijing suburbs, People's Republic of China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 71, 394-399
Maguire RJ (1999): Review of the Persistence of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Aquatic Environments. Water Quality Research Journal of Canada 34, 79-122
Makepeace DK, Smith DW, Stanley SJ (1995): Urban stormwater quality: Summary of contaminant data. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 25, 93-139
Maki H, Masuda N, Fujiwara Y, Ike M, Fujita M (1994): Degradation of alkylphenol ethoxylates by Pseudomonas sp. strain TR01. Applied and Environmental Microbiology 60, 2265-2271
Marcomini A, Capri S, Giger W (1987): Determination of linear alkylbenzenesulphonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsilica. Journal of Chromatography A 403, 243-252
Marcomini A, Capel PD, Lichtensteiger T, Brunner PH, Giger W (1989): Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills. Journal of Environmental Quality 18, 523-528
Marcomini A, Pavoni B, Sfriso A, Orio AA (1990): Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment. Marine Chemistry 29, 307-323
Marcomini A, Cecchi F, Sfriso A (1991): Analytical extraction and environmental removal of alkylbenzene sulphonates, nonylphenols and nonylphenol monoethoxylates from dated sludge-only landfills. Environmental Technology 12, 1047-1054
Marcomini A, Di Corcia A, Samperi R, Capri S (1993): Reversed-phase high-performance liquid chromatographic determination of linear alkylbenzene sulphonates, nonylphenol polyethoxylates and their carboxylic biotransformation products. Journal of Chromatography A 644, 59-71
Martin-Ruel S, Esperanza M, Choubert JM, Valor I, Budzinski H, Coquery M (2010): On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondarty processes for the removal of 60 organic micropollutants. Water Science and Technology 62, 2970-2978
Marttinen SK, Kettunen RH, Rintala JA (2003): Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. Science of The Total Environment 301, 1-12

Matsuda K, Schnitzer M (1971): Reactions between fulvic acid, a soil humic material and dialkyl phthalates. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 6, 200-204
Mayer F, Sanders H (1973): Toxicology of phthalic acid esters in aquatic organisms. Environ. Health Perspect. 3, 153-157
Mayer T, Bennie D, Rosa F, Rekas G, Palabrica V, Schachtschneider J (2007): Occurrence of alkylphenolic substances in a Great Lakes coastal marsh, Cootes Paradise, ON, Canada. Environmental Pollution 147, 683-690
Mcadam EJ, Bagnall JP, Soares A, Koh YKK, Chiu TY, Scrimshaw MD, Lester JN, Cartmell E (2010): Fate of Alkylphenolis Compounds during Activated Sludge Treatment: Impact of Loading and Organic Composition. Environmental Science & Technology 45, 248-254
McLeese DW, Zitko V, Metcalfe CD, Sergeant DB (1980): Lethality of aminocarb and the components of the aminocarb formulation to juvenile Atlantic salmon, marine invertebrates and a freshwater clam. Chemosphere 9, 79-82
Meeker J, Calafat AM, Hauser R (2007): Di-2-ethylhexyl) phthalate metabolites may alter thyroid hormone levels in men. Environ. Health Perspect. 115, 1029-1034
Meesters RJW, Schröder HF (2002): Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge. Analytical Chemistry 74, 3566-3574
Meier S, KlungsÃ¸yr J, Boitsov S, Eide T, Svardal Ar (2005): Gas chromatographyâ€“mass spectrometry analysis of alkylphenols in cod (Gadus morhua) tissues as pentafluorobenzoate derivatives. Journal of Chromatography A 1062, 255-268
Melcer h, Monteith H, Staples C, Klecka G 2006: Wastewater Treatment of Alkylphenols and their ethoxylates, Water Environment Foundation, Washington, DC
Melin C, Egneus H (1983): Effects of di-n-butyl phthalate on growth and photosynthesis in algae and on isolated organelles from higher plants. Journal of Plant Physiology 59, 461-466
Metcalfe CD, Booth G, Schuth C, Hansen D, Lu P (1973): Uptake and fate of Di-2-ethylhexyl phthalate in aquatic organisms and in a model ecosystem. Environ. Health Perspect. 6, 27-34
Mibu K, Wada J, Okayasu Y, Tsumori J, Komori K, Tanaka H, Li JH, Sasaki M, Sato C (2004): Distribution of estrogen, nonylphenol and its derivatives in the sediments of a shallow lake. Water Science and Technology 50, 173-179
Michael PR, Adams WJ, Werner AF, Hicks O (1984): Surveillance of phthalate esters in surface waters and sediments in the US. Environmental Toxicology and Chemistry 3, 377-389
Michalowicz J, Duda W (2007): Phenols - Sources and Toxicity. Polish Journal of Environmental Studies 16, 347-362
Micic V, Hofmann T (2009): Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River. Environmental Pollution 157, 2759-2768
Minamiyama M, Ochi S, Suzuki Y (2006): Fate of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenoxy acetic acids in an anaerobic digestion process for sewage sludge treatment. Water Science and Technology 53, 221-226
Mitsunobu S, Takahashi Y (2006): Study of the water solubility and sorption on particulate mattes of phthalate in the presence of humic acid using 14C labeled di-(2-ethylhexyl) phthalate. Water Air and Soil Pollutions 175, 99-115
Mogensen AS, Haagensen F, Ahring BK (2003): Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. Environmental Toxicology and Chemistry 22, 706-711

Montgomery-Brown J, Reinhard M (2003): Occurrence and behavior of alkylphenol polyethoxylates in the environment. Environment Engineering Science 20, 471-486
Montgomery-Brown J, Li Y, Ding W-H, Mong GM, Campbell JA, Reinhard M (2008): NP1EC Degradation Pathways Under Oxic and Microxic Conditions. Environmental Science & Technology 42, 6409-6414
Moon HB, Choi M, Choi HG, Ok G, Kannan K (2009): Historical trends of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and nonylphenols in dated sediment cores from a semi-enclosed bay in Korea: Tracking the sources. Chemosphere 75, 565-571
Moore J, Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, Cunningham M, Faustman E (2002): NTP center for the evaluation of health risks to human reproduction : phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-butyl phthalate. Reproductive toxicology 5450, 1-39
Müller AK, Nielsen E, Ladefoged O 2003: Human exposure to selected phthalates in Denmark by the Danish Veterinary and Food administration. Available: http://www.food.dtu.dk/Default.aspx?=ID22630 [accessed 12 May 2010]
Müller S, Schmid P, Schlatter C (1998): Pharmacokinetic behavior of 4-nonylphenol in humans. Environmental Toxicology and Pharmacology 5, 257-265
Musolff A, Leschik S, Reinstorf F, Strauch G, Schirmer M (2010): Micropollutant Loads in the Urban Water Cycle. Environmental Science & Technology 44, 4877-4883
Mylchreest E, Cattley RC, Foster PMD (1998): Male Reproductive Tract Malformations in Rats Following Gestational and Lactational Exposure to Di(n-butyl) Phthalate: An Antiandrogenic Mechanism? Toxicological Sciences 43, 47-60
Nagao T, Wada K, Marumo H, Yoshimura S, Ono H (2001): Reproductive effects of nonylphenol in rats after gavage administration: a two-generation study. Reproductive toxicology 15, 293-315
Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, Kiri K, Takada H (2006): Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. Water Research 40, 3297-3303
Namkoong W, Hwang E-Y, Park J-S, Choi J-Y (2002): Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. Environmental Pollution 119, 23-31
Navarro A, Endo S, Gocht T, Barth JAC, Lacorte S, Barcelo D, Grathwohl P (2009): Sorption of alkylphenols on Ebro River sediments: Comparing isotherms with field observations in river water and sediments. Environmental Pollution 157, 698-703
Naylor CG, Mieure JP, Adams WJ, Weeks JA, Castaldi FJ, Ogle LD, Romano RR (1992): Alkylphenol ethoxylates in the environment. Journal of the American Oil Chemist' Society 69
Naylor CG (1998): Environmental fate and safety of alkylphenol ethoxylates. Textile Chemist colorist, 29-31
Ney RE (1990): Where did a chemical go: a practical guide to chemical fate and transport in the environment., viii. Van Nostrand Reinhold-Verlag, New York
Nomura Y, Harashima S, Oshima Y (1989): A simple method for detection of enzyme activities involved in the initial step of phthalate degradation in microorganisms. Journal of Fermentation and Bioengineering 67, 291-296
Norrgren L, Blom A, Andersson PL, Barjeson H, Larsson DGJ, Olsson PE (1999): Effects of potential xenoestrogens (DEHP, nonylphenol and PCB) on sexual differentiation in juvenile Atlantic salmon (Salmo salar). Aquatic Ecosystem Health and Management 2, 311-317

NRC 1986: Toxicity of selected toxicants : di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP) - drinking water and health vol.6, National Research Council, Washington D.C., USA
Ogner G, Schnitzer M (1970): Humic substances : fulvic acid - dialkyl phthalate complexes and their role in pollution. Science 170, 317-318
Oh S, Oh BS, Jung YJ, Oh YJ, Yoo YS, Kang JW (2006): Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity. Science of The Total Environment 367, 681-693
Ohta S, Ishizuka D, Nishimura H, Nakao T, Aozasa O, Shimidzu Y (2002): Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables and meats and levels in human milk of runsing women in Japan. Chemosphere 46, 689-696
Oie L, Hersoug L, Madsen J (1997): Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. Environ. Health Perspect. 105
Okayasu Y, Suzuki Y, Komori K, Yasojima M (2003): Occurrence of estrogen-like substances in wastewater in Japan. Technical Note of National Institute for Land and Infrastructure Management 264, 324-338
Oliver R, May E, Williams J (2005): The occurrence and removal of phthalates in a trickle filter STW. Water Research 39, 4436-4444
Oliver R, May E, Williams J (2007): Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms. Science of The Total Environment 372, 605-614
Osemwengie LI, Gerstenberger SL (2004): Levels of synthetic musks compounds in municipal wastewater for estimating biota exposure in receiving waters. Journal of Environmental Monitoring 6, 533-539
OSPAR (2001): Nonylphenol/Nonylphenolethoxylates. Hazardous Substances Series. OSPAR (convention for the protection of the marine environment of the north-east Atlantic), London
OSPAR (2004a): Nonylphenol/Nonylphenolethoxylates. Hazardous Substances Series. OSPAR (convention for the protection of the marine environment of the north-east Atlantic), London
OSPAR 2004b: Octylphenol, Commission OSPAR
Otaka H, Yasuhara A, Morita M (2003): Determination of bisphenol A and 4-nonylphenol in human milk using alkaline digestion and cleanup by solid-phase extraction. Analytical Science 19, 1663-1666
Pan Y-P, Tsai S-W (2008): Solid phase microextraction procedure for the determination of alkylphenols in water by on-fiber derivatization with N-tert-butyl-dimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide. Analytica Chimica Acta 624, 247-252
Patrolecco L, Capri S, De Angelis S, Pagnotta R, Polesello S, Valsecchi S (2006): Partition of nonylphenol and related compounds among different aquatic compartments in Tiber River (Central Italy). Water Air Soil Pollut. 172, 151-166
Paulsrud B, Wien A, Nedland T (2000): A survey of toxic organics in Norwegian sewage sludge, compost and manure. Norwegian Water Technology Centre ASOSLO. Aquateam
Pawliszyn J (1997): Solid phase microextraction: theory and practice. Wiley-VCH, New York, USA
Pedersen J, Breindahl T (2000): Plasticizers in toal diet samples, baby food and infant formulae. Food Additives and Contaminants 17, 122-141
Peijnenburg WJGM, Struijs J (2006): Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. Ecotoxicology and Environmental Safety 63, 204-215

Penalver A, Pocurull E, Borrull F, Marcé RM (2001): Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water. Journal of Chromatography A 922, 377-384
Penalver A, Pocurull E, Borrull F, Marco RM (2002): Method based on solid-phase microextraction high-performance liquid chromatography with UV and electrochemical detection to determine estrogenic compounds in water samples. Journal of Chromatography A 964, 153-160
Penalver A, Garcia a V, Pocurull E, Borrull F, Marcé RM (2003): Stir bar sorptive extraction and large volume injection gas chromatography to determine a group of endocrine disrupters in water samples. Journal of Chromatography A 1007, 1-9
Peng XZ, Wang ZD, Mai BX, Chen FR, Chen SJ, Tan JH, Yu YY, Tang CM, Li KC, Zhang G, Yang C (2007): Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores. Science of the Total Environment 384, 393-400
Perrut A (1999): Hydrodynamic limit for a nongradient system in infinite volume. Stochastic Processes and their Applications 84, 227-253
Peters RJB 2006: Man-made chemicals in food products, TNO Built Environment and Geosciences, Godalming, UK
Petrovic M, Barcelo D (2000): Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry. Analytical Chemistry 72, 45-60
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. Analytical Chemistry 73, 5886-5895
Petrovic M, Tavazzi S, Barcelo D (2002): Column-switching system with restricted access pre-column packing for an integrated sample cleanup and liquid chromatographic/mass spectrometric analysis of alkylphenolic compounds and steroid sex hormones in sediment. Journal of Chromatography A 971, 37-45
Petrovic M, Barcelo D (2004): Analysis and fate of surfactants in sludge and sludge-amended soils. TrAC Trends in Analytical Chemistry 23, 762-771
Pitt R, Clark S, Field R (1999): Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. Urban Water 1, 217-236
Poole CF (2003): Thin-layer chromatography: challenges and opportunities. Journal of Chromatography A 1000, 963-984
Porter A, Hayden N 2002: Nonylphenol in the environment: a critical review, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Vermont, Burlington, VT, USA
Pothitou P, Voutsa D (2008): Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. Chemosphere 73, 1716-1723
Potter TL, Simmons K, Wu J, Kostecki P, Calabrese E (1999): Static die-away of a nonylphenol ethoxylate surfactant in estuarine water samples. Environmental Science & Technology 33, 113-118
Preston MR, Al-Omran LA (1989): Phthalate esters speciation in estuarine water, suspended particulates and sediments. Environmental Pollution 62, 183-193
Prieto A, Zuloaga O, Usobiaga A, Etxebarria N, Fernandez LA (2007): Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectromectry method for the simulteous determination of several persistent organic pollutants in water samples. Journal of Chromatography A 1174, 40-49

Prieto A, Telleria O, Etxebarria N, Fernandez LA, Usobiaga A, Zuloaga O (2008): Simultaneous preconcentration of a wide variety of organic pollutants in water samples: Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction. Journal of Chromatography A 1214, 1-10

Pryor SW, Hay AG, Walker LP (2002): Nonylphenol in anaerobically digested sewage sludge from New York state. Environmental Science & Technology 36, 3678-3682

Puijker LM, Beerendonk EF, Van Beek CGEM 2001: Door drinkwaterbedrijven gemaakte kosten als gevolg van bestrijdingsmiddelengebruik : Inventarisatie over de periode 1991-2000. Report KOA 01.089, Kiwa Water Resaerch by order of VEWIN, Nieuwegein, the Netherlands

Purdom CE, Hardiman PA, Bye VJ, Eno NC, Tyler CR, Sumpter JP (1994): Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. Chemical Ecology 8, 275-285

Quednow K, Puettmann W (2009): Temporal concentration changes of DEET, TCEP, terbutryn, and nonylphenols in freshwater streams of Hesse, Germany: possible influence of mandatory regulations and voluntary environmental agreements. Environmental Science and Pollution Research 16, 630-640

Quenea K, Abarnou A 2005b: Distribution et devenir des contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux; comparaison Manche Ouest-Manche Est, AESN

Quiros L, Cespedes R, Lacorte S, Viana P, Raldua D, Barcelo D, Pina B (2005): Direction and evaluation of endocrine-disruption activity in water samples from Portuguese rivers. Envirionmental toxicology and Chemistry 24, 389-395

Radeva M, Dinoeva S (1966): Toxicity of dibutyl phthalate by oral application in albino rats (in Bul.). Khig Zdraveopazvane 9, 510

Rakkestad K, Dye C (2007): Phthalate levels in Norvegian indoor air related to particle size fraction. Journal of Environmental Monitoring 9, 1419-1425

Ray LE, Murray HE, Giam CS (1983): Organic pollutants in marine samples from Portland, Maine. Chemosphere 12, 1031-1038

Regueiro J, Llompart M, Garcia-Jares C, Garcia-Monteagudo JC, Cela R (2008): Ultrasound-assisted emulsificationâ€"microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. Journal of Chromatography A 1190, 27-38

Renner R (1997): European bans on surfactant trigger trans-atlantic debate. Environmental Science & Technology 31, 316-320

Reyes-Contreras C, Matamoros V, Ruiz I, Soto M, Bayona JM (2011): Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater. Chemosphere 84, 1200-1207

Rice CP, Schmitz-Afonso I, Loyo-Rosales JE, Link E, Thoma R, Fay L, Altfater D, Camp MJ (2003): Alkylphenol and alkylphenol-ethoxylates in carp, water, and sediment from the Cuyahoga River, Ohio. Environmental Science & Technology 37, 3747-3754

Richburg JH, Boekelheide K (1996): Mono-(2-ethylhexyl) Phthalate Rapidly Alters both Sertoli Cell Vimentin Filaments and Germ Cell Apoptosis in Young Rat Testes. Toxicology and Applied Pharmacology 137, 42-50

Richburg JH, Johnson KJ, Schoenfeld HA, Meistrich ML, Dix DJ (2002): Defining the cellular and molecular mechanisms of toxicant action in the testis. Toxicology Letters 135, 167-183

Rocher V, Paffoni C, Gonçalves A, Lesaigneur V, Dutot A, Gousaille M (2006): Le traitement des eaux usées par biofiltration : cas de la station Seine Centre (SIAAP). Techniques Sciences et Méthodes 10, 105-125

Rocher V, Paffoni C, Gonçalves A, Guerin S, Azimi S, Gasperi J, Moilleron R, Pauss A (2012a): Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various

treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY 65, 1705-1712
Rocher V, Paffoni C, Gonçalves A, Azimi S, Pauss A (2012b): Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 2: assessment of the operating costs in optimal conditions. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY 65, 1713-1719
Rogers HR (1996): Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. Science of The Total Environment 185, 3-26
Rudel RA, Melly SJ, Geno PW, Sun G, Brody JG (1998): Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. Environmental Science & Technology 32, 861-869
Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, Korn LR, Brody JG (2003): Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. Environmental Science & Technology 37, 4543-4553
Rudel RA, Perovich LJ (2009): Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. Atmospheric Environment 43, 170-181
Rule KL, Ciomber SDW, Ross D, Thornton A, Makropoulos CK, Rautiu R (2006): Sources of priority substances enterinig an urban wastewater catchment - trace organic chemicals. Chemosphere 63, 581-591
Russel DJ, Mc Duffie B (1986): Chemodynamic properties of phthalate esters: partitioning and soil migration. Chemosphere 15, 1003-1021
Saillenfait AM, Laudet-Hesbert A (2005): Phthalates. EMC - Toxicologie Pathologie 2, 1-13
Saito I, Onuki A, Seto H (2004): Indoor air pollution by alkylphenols in Tokyo. Indoor Air 14, 325-332
Sakai A (2001): p-Nonylphenol acts as a promoter in the BALB/3T3 cell transformation. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 493, 161-166
Salapasidou M, Samara C, Voutsa D (2011): Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. Atmospheric Environment 45, 3720-3729
Sanchez-Avila J, Bonet J, Velasco G, Lacorte S (2009): Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. Science of The Total Environment 407, 4157-4167
Sanchez-Avila J, Tauler R, Lacorte S (2012): Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk. Environment International 46, 50-62
Schaecke B, Kape E (2003): Discussion of new pollution limits for sewage sludge recycling to agricultural (in german). In: WABKA Fd (Hrsg.), WABKA, Rostock
Schiedek T (1995): Impact of plasticizers (phthalic acid esters) on soil and groundwater. In: IAHS (Hrsg.), Groundwater Quality: Remediation and Protection. IAHS Publi. no. 225, Prague
Schmid P, Schlater C (1985): Excretion and metabolism of di(2-ethylhexyl) phthalate in man. Xenobiotica 15, 251-156
Schmitz-Alonzo I, Loyo-Rosales JE, Aviles M, Rattner BA, Rice CP (2003): Determination of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates in biota by liquid chromatography with detection by tandem mass spectrometry and fluorescence spectroscopy. Journal of Chromatography A 1010, 25-35

Schnaak W, Küchler T, Kujawa M, Henschel KP, Subenbach D, Donau R (1997): Organic contaminants in sewage sludge and their ecotoxicological significance in the agricultural utilization of sewage sludge. Chemosphere 35, 5-11
Scholz N 1995: Determination of the effect of Vestinol C (DBP) on the growth of Scenedesmus subspicatus 86,81. SAG. Complies with Directive 92/69EEC, Hüels, A.G., Marl, Germany
Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM (1992): Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, New-York, USA
Sekela M, Brewer R, Moyle G, Tuominen T (1999): Occurrence of an environmental strogen (4-nonylphenol) in sewage treatment plant effluent and the aquatic receiving environment. Water Science and Technology 39, 217-220
Semple KT, Reid BJ, Fermor TR (2001): Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. Environmental Pollution 112, 269-283
Seriki K, Gasperi J, Castillo L, Scholes L, Eriksson E, Revitt M, Meinhold J, Atanasova N 2008: Priority pollutants behaviour in end of pipe wastewater treatment plants, ScorePP
Sha Y, Xia X, Yang Z, Huang GH (2007): Distribution of PAE in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. Environmental Monitoring and Assessment 124, 277-287
Shang DY, Macdonald RW, Ikonomou MG (1999): Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their degradation products in sediments from near a municipal outfall in the strait of Georgia, British Columbia, Canada. Environmental Science & Technology 33, 1366-72
Shao B, Hu J, Yang M (2003): Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 70, 527-532
Shao B, Han H, Hu J, Zhao J, Wu G, Xue Y, Ma Y, Zhang S (2005): Determination of alkylphenol and bisphenol A in beverages using liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. Analytica Chimica Acta 530, 245-252
Sharpe R, Fisher J, Millar M, Jobling S, Sumpter JP (1995): Gestational and lactational exposure of rats to xenoestrogens results in reduced testicular size and sperm production. Environ. Health Perspect. 103, 113-122
Sheldon LS, Hites RA (1979): Environmental occurrence and mass spectral identification of ethylene glycol derivatives. Science of The Total Environment 11, 279-286
Shen H-Y, Jiang H-L, Mao H-L, Pan G, Zhou L, Cao Y-F (2007): Simultaneous determination of seven phthalates and four parabens in cosmetic products using HPLC-DAD and GC-MS methods. Journal of Separation Science 30, 48-54
Shi W, Zhang F-X, Hu G-J, Hao Y-Q, Zhang X-W, Liu H-L, Wei S, Wang X-R, Giesy JP, Yu H-X (2012): Thyroid hormone disrupting activities associated with phthalate esters in water sources from Yangtze River Delta. Environment International 42, 117-123
Shibuya S (1979): Phthalic acid esters as one of the marker environmental pollutants - occurrence in the water and aquatic environment in Shizuoka Prefecture. Numazu Kogyo Kota Semmon Gakko Kenkyu Hokoku 14, 63-72
Shih C (1997): Survey of surfactant industries in Taiwan. Chemical Technology 5, 112-117
Singh A, Lawrence WH, Autian J (1972): Teratogenicity of phthalate esters in rats. Journal of Pharmaceutical Sciences 61, 51-55
Sjöström AE, Collins CD, Smith SR, Shaw G (2008): Degradation and plant uptake of nonylphenol (NP) and nonylphenol-12-ethoxylate (NP12EO) in four contrasting agricultural soils. Environmental Pollution 156, 1284-1289

Snyder SA, Keith TL, Verbrugge DA, Snyder EM, Gross TS, Kannan K, Giesy JP (1999): Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. Environmental Science & Technology 33, 2814-2820

Snyder SA, Keith TL, Pierens SL, Snyder EM, Giesy JP (2001): Bioconcentration of nonylphenol in fathead minnows (Pimephales promelas). Chemosphere 44, 1697-1702

Soares A, Jonasson K, Terrazas E, Guieysse B, Mattiasson B (2005): The ability of white-rot fungi to degrade the endocrine-disrupting compound nonylphenol. Applied Microbiology and Biotechnology 66, 719-725

Soares A, Murto M, Guieysse B, Mattiasson B (2006): Biodegradation of nonylphenol in a continuous bioreactor at low temperatures and effects on the microbial population. Applied Microbiology and Biotechnology 69, 597-606

Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester JN (2008): Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. Environment International 34, 1033-1049

Sole M, Lopez de Alda MJ, Castillo M, Porte C, Ladegaard-Pedersen K, Barcelo D (2000): Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalonian Area (NE Spain). Environmental Science & Technology 24, 5076-5083

Solis ME, Liu CC, Nam P, Niyogi DK, Bandeff JM, Huang YW (2007): Occurrence of organic chemicals in two rivers inhabited by Ozark Hellbenders (Cryptobranchus alleganiensis bishopi). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 53, 426-434

Spengler P, Korner W, Metzger JW (2001): Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis. Envirionmental toxicology and Chemistry 20

Srivastava A, Sharma VP, Tripathi R, Kumar R, Patel DK, Mathur PK (2009): Occurrence of phthalic acid esters in Gomti River Sediment, India. Environmental Monitoring and Assessment, 10

Staples CA, Peterson DR, Parkerton TF, Adams WJ (1997): The environmental fate of phthalate esters; a literature review. Chemosphere 35, 667-749

Staples CA, Williams JB, Blessing RL, Varineau PT (1999): Measuring the biodegradability of nonylphenol ether carboxylates, octylphenol ether carboxylates, and nonylphenol. Chemosphere 38, 2029-2039

Staples CA, Naylor CG, Williams JB, Gledhill WE (2001): Ultimate biodegradation of alkylphenol ethoxylate surfactants and their biodegradation intermediates. Environmental Toxicology and Chemistry 20, 2450-2455

Stasinakis AS, Mamais D, Thomaidis NS, Danika E, Gatidou G, Lekkas TD (2008): Inhibitory effect of triclosan and nonylphenol on respiration rates and ammonia removal in activated sludge systems. Ecotoxicology and Environmental Safety 70, 199-206

Steiner I, Scharf, Fiala F, Washuttl JF (1998): Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva stimulant. Food Additives and Contaminants 15, 812-817

Sternbeck J, Brorström-Lundén E, Remberger M, Kaj L, Palm A, Junedahl E, Cato I 2003: WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region, IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd., Stockholm

Sung H-H, Kao W-Y, Su Y-J (2003): Effects and toxicity of phthalate esters to hemocytes of giant freshwater prawn, Macrobrachium rosenbergii. Aquatic Toxicology 64, 25-37

Suzuki Y, Yamaguchi Y, Suzuki S, HIrata S, Aihara M, Hiraki K (2001): Characteristics of aquatic humic substances in natural waters by synchronous and derivative synchronous fluorescence spectrum. Analytical Science 17, 1605-1607

Sweetman AJ (1994): Development and application of a multi-residue anlytical method for the determination of n-alkanes, linear alkylbenzenes, polynuclear aromatic hydrocarbons and 4-nonylphenol in digested sewage sludges. Water Research 28, 343-353

Talmage S (1994): Envrionmental and human safety of major surfactants: alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. The soap and detergent association. Lewis Publisher

Tan BLL, Ali Mohd M (2003): Analysis of selected pesticides and alkylphenols in human cord blood by gas chromatograph-mass spectrometer. Talanta 61, 385-391

Tan BLL, Hawker DW, MÃ¼ller JF, Leusch FdrDL, Tremblay LA, Chapman HF (2007): Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. Chemosphere 69, 644-654

Tan BLL, Hawker DW, Müller JF, Tremblay LA, Chapman HF (2008): Stir bar sorptive extraction and trace analysis of selected endocrine disruptors in water, biosolids and sludge samples by thermal desorption with gas chromatography/mass spectrometry. Water Research 42, 404-412

Tan GH (1995): Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River Basin. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 54, 171-176

Tanaka M, Kawano K, Hanawa T, Suzuki M, Nakajima S (2001): Dissolution of DEHP from PVC administration tube. Estimation of DEHP dissolution on HCO 60 concentration and drip conditions. Japanese Journal of Pharmaceutical Health Care and Sciences 27, 132-136

Tanghe T, Devriess G, Verstraete W (1998): Nonylphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent. Water Research 32, 2889-2896

Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD (2003): Wastewater Engineering Treatment and Reuse. McGraw-Hill Publisher, Boston, USA

Teil MJ, Blanchard M, Chevreuil M (2006): Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). Science of The Total Environment 354, 212-223

Terzic S, Senta I, Ahel M, Gros M, Petrovic M, Barcelo D, Müller J, Knepper T, Marti I, Ventura F, Jovancic P, Jabucar D (2008): Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. Science of The Total Environment 399, 66-77

Thiele B, Gunther K, Schwuger MJ (1997): Alkylphenol ethoxylates: trace analysis and environmental behavior. Chemical Review 97, 3247-3272

Thomas L (2000): Stormwater quantity and quality in a multiple pondawetland system: Flemingsbergsviken case study. Ecological Engineering 15, 57-75

Thüren A (1986): Determination of phthalates in aquatic environments. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 36, 33-40

Thüren A, Larsson P (1990): Phthalate esters in the Sweedish atmosphere. Environmental Science and Technology 24, 554-559

Tlili K, Labadie P, Blanchard M, Teil MJ, Desportes A, Bourges C, Alliot F, Chevreuil M (2010): Presence of phthalates and PBDE in the air, the atmospheric deposits and sludge from Parisian connurbation (in French), PIREN-SEINE, Paris

Torslov J, Samsoe-Petersen L, Rasmussen JO, Kristensen P 1997: Use of waste products in agriculture. contamination level, environmental risk assessment and recommendations for quality criteria, Danish Environmental Protection Agency

Toyo'oka T, Oshige Y (2000): Determination of alkylphenols in mineral water contained in PET bottles by liquid chromatography with coulometric detection. Analytical Science 16, 1071-1076

Trocme M, Tarradellas J, Vedy JC (1988): Biotoxicity and persistence of nonylphenol during incubation in a compost-sandstone mixture. Biology and Fertility of Soils 5, 299-303

Tsuda T, Takino A, Kojima M, Harada H, Muraki K, Tsuji M (2000): 4-Nonylphenols and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa. Chemosphere 41, 757-762

USEPA (2010, August): Nonylphenol (NP) and nonylphenol ethoxylate (NPEs) action plan. In: Agency UEP (Hrsg.). US Environmental Protection Agency

Valls M, Fernandez P, Bayona JM, Albaiges J (1988): Broad spectrum analysis of organic contaminants in urban wastewaters and coastal receiving systems, In organic contaminants in waste water, sludge and sediment : occurrence, fate and disposa. Elsevier applied science, New York, USA, pp. 19-34

Van Ry DA, Dachs J, Gigliotti CL, Brunciak PA, Nelson ED, Eisenreich SJ (2000): Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary. Environmental Science & Technology 34, 2410-2417

Van Ysacker PG, Snijders HM, Janssen HGM, Cramers CA (1998): The use of non-splitting injection techniques for trace analysis in narrow-bore capillary gas chromatography. Journal of High Resolution 21, 491-497

Vazquez-Duhalt R, Marquez-Rocha FJ, Ponce E, Licea AF, Viana MT (2005): Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. Applied Ecology and Environmental Research 4, 1-25

Vega-Morales T, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ (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

Veith GD, Austin NM, Morris RT (1979): A rapid method for estimating log P for organic chemicals. Water Research 13, 43-47

Verliefde A, Cornelissen E, Amy G, Van der Bruggen B, Van Dijk H (2007): Priority organic micropollutants in water sources in flanders and the netherlands and assessment to removal possibilities with nanofiltration. Environmental Pollution 146

Vethaak A, Lahr J, Kuiper RV, Grinwis GCM, Rankouhi TR, Giesy JP, Gerritsen A (2002): Estrogenic effects in fish in The Netherlands: some preliminary results. Toxicology 181-182, 147-150

Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AlC, Rijs GBJ, Gerritsen A, de Boer J, Bulder AS, Grinwis GCM, Kuiper RV, Legler J, Murk TAJ, Peijnenburg W, Verhaar HJM, de Voogt P (2005): An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. Chemosphere 59, 511-524

Vienneras B 2001: Faecal separation and urine diversion of nutrient management of household biodegradation waste and wastewater, Swedish university of Agricultural Sciences, 325 pp

Vignati DAL, Valsecchi S, Polesello S, Patrolecco L, Dominik J (2009): Pollutant partitioning for monitoring surface waters. Trends in Analytical Chemistry In-situ trialing and validation of ecological and chemical water measurement 28, 159-169

Vikelsoe J, Thomsen M, Johansen E, Carlsen L 1999: Phthalates and nonylphenols in soil. A field study of different soil profiles., National Environmental Research Institute, Rocksilde, Denmark

Vikelsoe J, Thomsen M, Carlsen L (2002): Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. Science of The Total Environment 296, 105-116
Vitali M, Guidotti M, Macilenti G, Cremisini C (1997): Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources: A site study in Italy. Environment International 23, 337-347
Vitali M, Ensabella F, Stella D, Guidotti M (2004): Nonylphenols in freshwaters of the hydrologic system of an Italian district: association with human activities and evaluation of human exposure. Chemosphere 57, 1637-1647
Vogelsang C, Grung M, Jantsch TG, Tollefsen KE, Liltved H (2006): Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. Water Research 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. Environmental Science and Pollution Research 13, 333-341
Wahlberg C, Renberg L, Wideqvist U (1990): Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates as their pentafluorobenzoates in water, sewage sludge and biota. Chemosphere 20, 179-195
Wang GH, Huang LM, Gao SX, Gao ST, Wang LS (2002): Measurements of PM10 and PM2.5 in urban area of Nanjing, China and the assessment of pulmonary deposition of particle mass. Chemosphere 48, 689-695
Wang J, Shim W-j, Yim U-h, Kannan N, Li D (2010): Nonylphenol in bivalves and sediments in the northeast coast of China. Journal of Environmental Sciences 22, 1735-1740
Wang L, Wu Y, Sun H, Xu J, Dai S (2006): Distribution and disparition pathways of nonylphenol polyethoxylates in the Yellow River: Site investigation and lab-scale studies. Environment International 32, 907-914
Wang P, Wang SL, Fan CQ (2008): Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. Chemosphere 72, 1567-1572
Wang Y, Fan Y, Gu JD (2003): Microbial degradation of the endocrine-disrupting chemicals phthalic acid and dimethyl phthalate ester under aerobic conditions. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 71, 810-818
Ward T, Boeri R 1990: Acute static toxicity of nonylphenol to the fresh alga Selenastrum capricornutum - Final Technical Report, Chemical Manufaturers Association, Hampton, NH, USA
Warhurst AM 1995: An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols
Webber MD, Lesage S (1989): Organic contaminants in canadian municipal sludges. Waste Management & Research 7, 63-82
Webber MD, Nichols JA (1995): Organic and metal contaminants in Canadian Municipal sludges and a sludge compost. Wastewater Technology Centre, Burlington, ON
Weltin D, Gehring M, Tennhardy L, Vogel D, Bilitewski B (2002): Mobility and fate of endocrine disrupting compounds (EDC) in soil. Extended abstract of a poster, GRACOS worshop, Tuebingen, Germany
Wenzel A, Müller J, Ternes T 2000: Study on endocrine disrupters in drinking water, Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology, Wiesbaden, Germany
Wettstein FE 2004: Aufreten und verhalen von nonylphenoxyessigsäure und weiteren nonylphenolverbindungen in der Abwasserreinigung. Dissertation No. 15315, ETH, Zürich, Switzerland

White R, Jobling S, Hoare S, Sumpter JP, Parker M (1994): Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. Endocrinology 135, 175-182
WHO 1998: Environmental Health Criteria : Nonylphenol and nonylphenol ethoxylates, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Switzerland
Wild D, Reinhard M (1999): Biodegradation residual of 4-octylphenoxyacetic acid in laboratory columns under groundwater recharge conditions. Environmental Science & Technology 33, 4422-4426
Williams (2007): Occurrence of microconstituents in biosolids, Water Environment Federation Annual Conference and Technical Exposition, San Diego, CA, USA
Wilson NK, Chuang JC, Luyu C (2001): Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 11, 449-458
Wilson NK, Chuang JC, Morgan MK, Lordo RA, Sheldon LS (2007): An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol-A, and nonylphenol at home and daycare. Environmental Research 103, 9-20
Wittassek M, Wiesmüller GA, Koch HM, Eckard R, Dobler L, Müller J, Angerer Jr, Schläter C (2007): Internal phthalate exposure over the last two decades - A retrospective human biomonitoring study. International Journal of Hygiene and Environmental Health 210, 319-333
Wolfe NL, Burns LA, Steen WC (1980): Use of linear free energy relationships and an evaluative model to assess the fate and transport of phthalate esters in the aquatic environment. Chemosphere 9, 393-402
Wong MH, Wu SC, Deng WJ, Yu XZ, Luo Q, Leung AOW, Wong CSC, Luksemburg WJ, Wong AS (2007): Export of toxics chemicals - A review of the case of uncrontrolled electronic-waste recycling. Environmental Pollution 149, 131-140
Wormuth M, Scheringer M, Vollenweider M, Hungerbühler K (2006): What Are the Sources of Exposure to Eight Frequently Used Phthalic Acid Esters in Europeans? Risk Analysis: An International Journal 26, 803-824
Xie Z, Le Calve S, Feigenbrugel V, Preub T, Vinken R, Ebinghaus R, Ruck W (2004): Henry's Law Constant measurements of the nonylphenol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and Y-hexachlorocyclohexane between 278 and 298 K. Atmospheric Environment 38, 4859-4868
Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, Caba A, Ruck W (2005): Atmospheric concentrations and air/sea exchanges of phthalates in the North Sea (German Bight). Atmospheric Environment 39, 3209-3219
Xie Z, Lakaschus S, Ebinghaus R, Caba A, Ruck W (2006): Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of nonylphenol, tertiary octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in the North Sea. Environmental Pollution 142, 170-180
Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, Lohmann R, Caba A, Ruck W (2007): Occurrence ans Air-Sea exchange of phthalates in the Arctic. Environmental Science & Technology 41, 4555-4560
Xu G, Li FS, Wang QH (2008): Occurrence and degrade-action characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China. Science of The Total Environment 393, 333-340
Xu Y, Luo F, Pal A, Gin KY-H, Reinhard M (2011): Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. Chemosphere 83, 963-969
Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, Villeneuve DL, Hasimoto S, Miyazaki A (2000): Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes,

biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan. Environmental Science & Technology 34, 3560-3567
Yan H, Ye C, Yin C (1995): Kinetics of phthalate ester biodegradation by Chlorella pyrenoidosa. Environmental Toxicology and Chemistry 14, 931-938
Yang D-K, Ding W-H (2005): Determination of alkylphenolic residues in fresh fruits and vegetables by extractive steam distillation and gas chromatography/mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1088, 200-204
Ye X, Kuklenyik Z, Needham LL, Calafat AM (2006): Measuring environmental phenols and chlorinated organic chemicals in breast milk using automated on-line column-switching/high performance liquid chromatography - isotope dilution tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography B 831, 110-115
Yin R, Lin XG, Wang SG, Zhang HY (2003): Effect of DBP/DEHP in vegetable planted soil on the quality of capsicum fruit. Chemosphere 50, 801-805
Ying G-G, Williams B, Kookana R (2002): Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates: a review. Environment International 28, 215-226
Ying G-G, Kookana RS, Dillon P (2003): Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. Water Research 37, 3785-3791
Ying G-G (2006): Fate, behaviour and effects of surfactants and their degradation products in the environment - a review. Environment International 32, 417-431
Yoshimura K (1986): Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants. Journal of the American Oil Chemist' Society 63, 1590-1596
Young MS, Phillips DJ (1999): Solid-phase extraction of endocrine disrupters from water and soil: a simple procedure forlc and gc analysis. American Chemical Society, New Orleans, LA, USA
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
Yuan SY, Liu C, Liao CS, Chang BV (2002): Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. Chemosphere 49, 1295-1299
Yuan SY, Yu CH, Chang BV (2004): Biodegradation of nonylphenol in river sediment. Environmental Pollution 127, 425-430
Yuwatini E, Hata N, Taguchi S (2006): Behavior of di(2-ethylhexyl) phthalate discharged from domestic waste water into aquatic environment. Journal of Environmental Monitoring 8, 191-196
Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Liu M, Sun G, Lin Y, Luo D, Zeng Z (2008): Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. Environmental Pollution 156, 425-434
Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Luo D, Chen L, Lin Y, Liu M, Sun G (2009): Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China. Journal of Hazardous Materials 164, 1171-1178
Zgheib S, Moilleron R, Chebbo G (2012): Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 : Case of separate storm sewers. Water Research
Zhang L, Dong L, Ren l, Shi S, Zhou L, Zhang T, Huang Y (2012): Concentration and source identification of polycylic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the surface water of the Yangtze River Delta, China. Journal of Environmental Sciences 24, 335-342
Zhang YH, Chen BH (2003): Determination of phthalates in environmental samples. Journal of Environmental Health 20, 283-286

Zhang ZL, Hibberd A, Zhou JL (2006): Optimisation of derivatisation for the analysis of estrogenic compounds in water by solid-phase extraction gas chromatography/mass spectrometry. Analytica Chimica Acta 577, 52-61

Zhou I, Liu YS (2010): Study on soil organic pollution in agro-ecosystem of Zhenjiang city. Sci Tech Inf 17, 1008-1009

Zhu XJ, Qiu YY (2011): Measuring the Phthalates of Xiangjiang River using liquid liquid extraction gas chromatography. Advanced Materials Research 301-303, 752-755

Zou E, Fingerman M (1997): Effects of Estrogenic Xenobiotics on Molting of the Water Flea,Daphnia magna. Ecotoxicology and Environmental Safety 38, 281-285

ANNEXE 1 : CONSTRUCTION D'UNE CARTE DE CONTRÔLE – EXEMPLE DU DEHP

DETERMINATION DES BORNES D'UNE CARTE DE CONTRÔLE

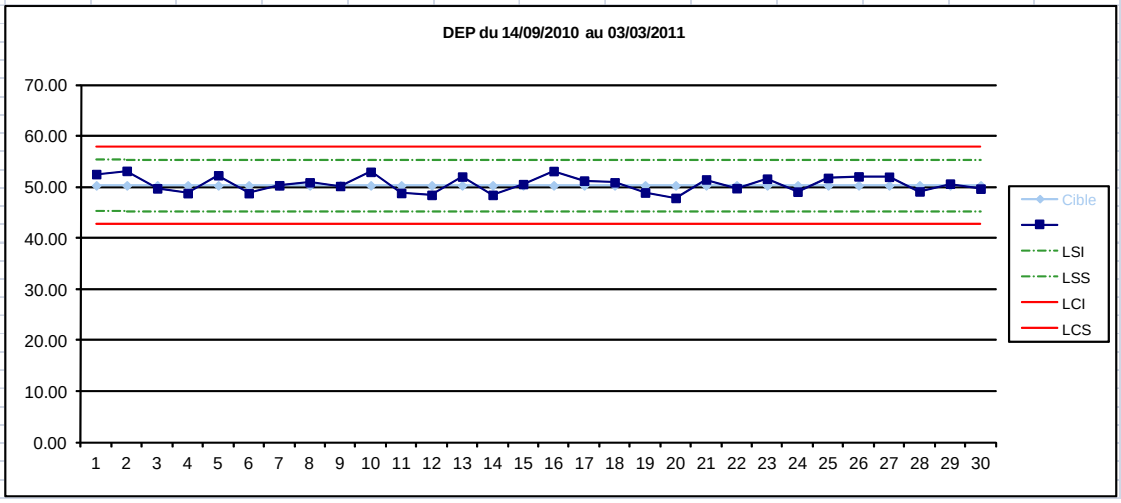
	concentration		***date***	12/22/2011		
	58.07					
	53.12		***paramètre***	***DEHP***		
	50.06					
	58.78		***méthode***	***PAE-AP***		
	51.77					
	57.29		**valeur cible**	50	***unité***	µg/l
	52.83					
	49.01		**informations**			
	47.23		**complémentaires**			
	52.16					
	48.96					
	51.23					
	51.56					
	51.23					
	51.56					
	52.48					
	53.79					
	48.69					
	45.69					
	46.78					
moyenne	51.6145					
écart-type	3.536079415					
2 écarts-types	7.072158831					
3 écarts-types	10.60823825					
		LSS	58.687	*LSS : limite supérieure de surveillance*		
		LIS	44.542	*LIS : limite inférieure de surveillance*		
		LSC	62.223	*LSC : limite supérieure de contrôle*		
		LIC	41.006	*LIS : limite inférieure de contrôle*		
visa opérateur	AB					

ANNEXE 2 : SUIVI D'UNE CARTE DE CONTRÔLE – EXEMPLE DU DEP

SUIVI DE LA CARTE DE CONTRÔLE

Paramètre	DEP	Limite de contrôle		Limite de surveillance	
Cible	50.3205	Inf. (- 3S)	Sup. (+ 3S)	Inf. (- 2S)	Sup. (+ 2S)
		42.77	57.87	45.29	55.35
VISA	AB	Validation de la carte de contrôle le :		12/22/2011	

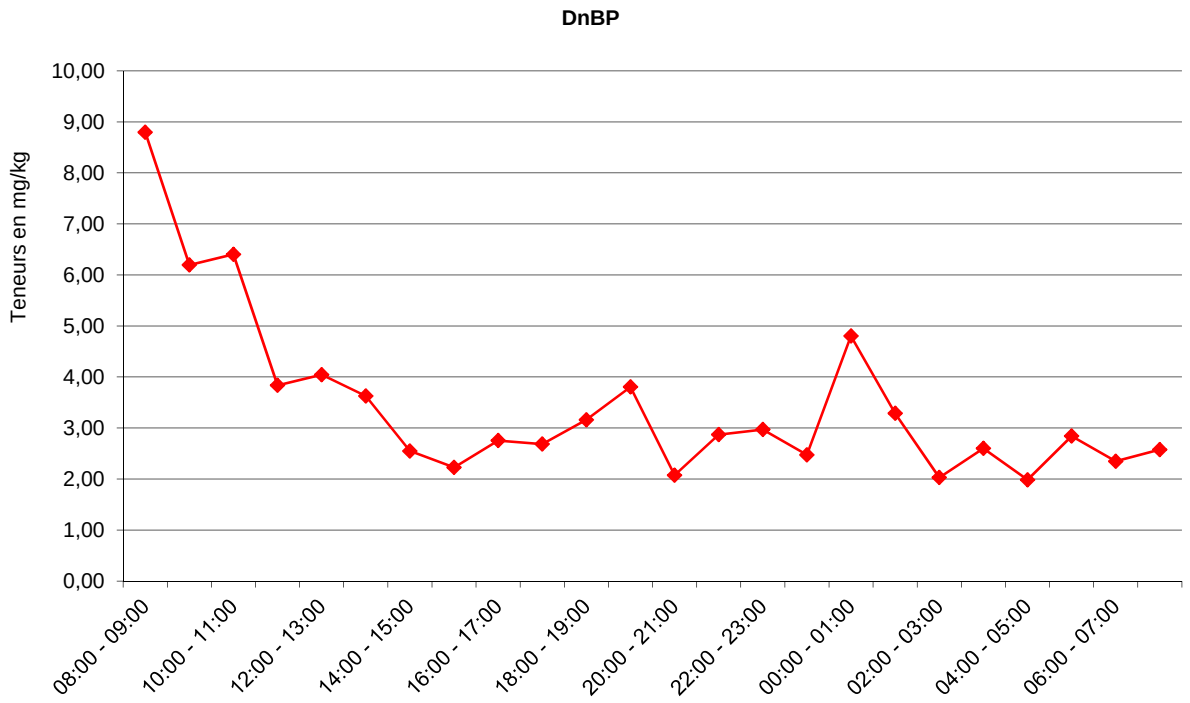
	Répétitions				Statistiques								
Date	**Valeur 1**	**Valeur 2**	**Valeur 3**		**Effectif**	**Moyenne**	**Ecart-type**	**Cible**	**LSI**	**LSS**	**LCI**	**LCS**
9/14/2010	49.58	55.48		*1*	2	52.53	4.172	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
9/15/2010	53.79	52.54		*2*	2	53.17	0.884	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
9/17/2010	48.69	50.79		*3*	2	49.74	1.485	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
9/22/2010	45.69	51.91		*4*	2	48.80	4.398	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
9/24/2010	52.54	52.06		*5*	2	52.30	0.339	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
10/5/2010	50.79	46.78		*6*	2	48.79	2.835	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
10/6/2010	51.91	48.78		*7*	2	50.35	2.213	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/7/2010	52.06	49.76		*8*	2	50.91	1.626	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/7/2010	47.23	53.16		*9*	2	50.20	4.193	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/8/2010	52.16	53.79		*10*	2	52.98	1.153	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/8/2010	48.96	48.69		*11*	2	48.83	0.191	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/9/2010	51.23	45.69		*12*	2	48.46	3.917	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/10/2010	51.56	52.54		*13*	2	52.05	0.693	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/13/2010	51.23	45.67		*14*	2	48.45	3.932	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/14/2010	51.56	49.58		*15*	2	50.57	1.400	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/17/2010	52.48	53.79		*16*	2	53.14	0.926	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
12/17/2010	53.79	48.69		*17*	2	51.24	3.606	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
1/14/2011	48.69	53.14		*18*	2	50.92	3.147	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
1/17/2011	45.69	52.16		*19*	2	48.93	4.575	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
1/18/2011	46.78	48.96		*20*	2	47.87	1.541	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
1/19/2011	48.78	54.18		*21*	2	51.48	3.818	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
2/1/2011	49.76	49.78		*22*	2	49.77	0.014	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
2/2/2011	51.67	51.56		*23*	2	51.62	0.078	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
2/4/2011	45.69	52.48		*24*	2	49.09	4.801	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
2/10/2011	49.76	53.79		*25*	2	51.78	2.850	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
2/11/2011	51.67	52.48		*26*	2	52.08	0.573	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
2/24/2011	50.23	53.79		*27*	2	52.01	2.517	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
2/28/2011	49.57	48.69		*28*	2	49.13	0.622	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
2/3/2011	52.54	48.73		*29*	2	50.64	2.694	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87
3/3/2011	53.19	46.18		*30*	2	49.69	4.957	50.32	45.29	55.35	42.77	57.87

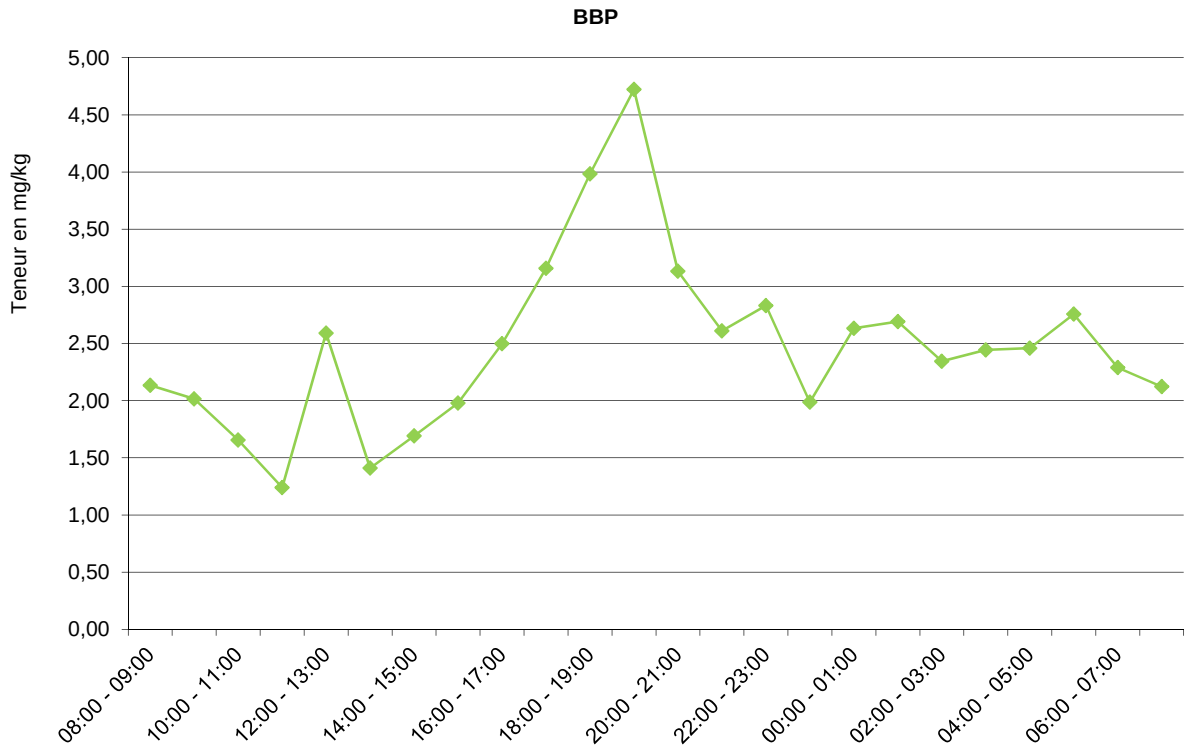


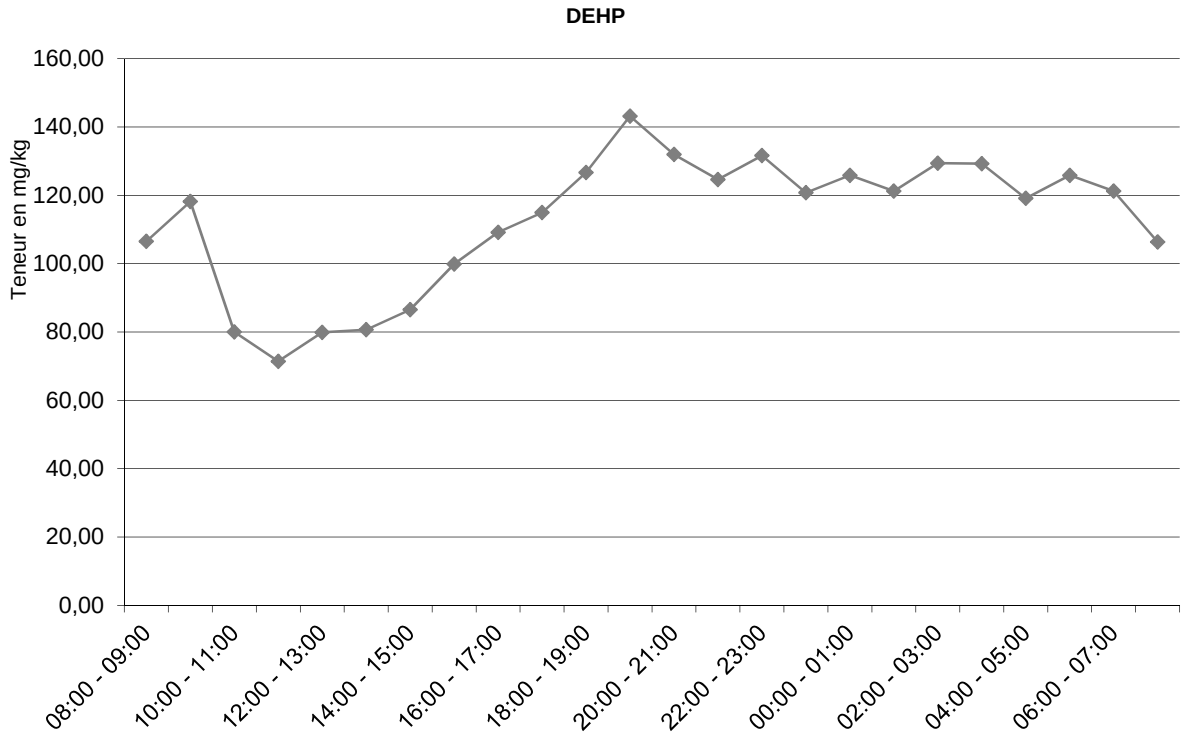
ANNEXE 3 : TENEURS EN PAE ET AP DANS LES EMISSAIRES DE SEINE AVAL

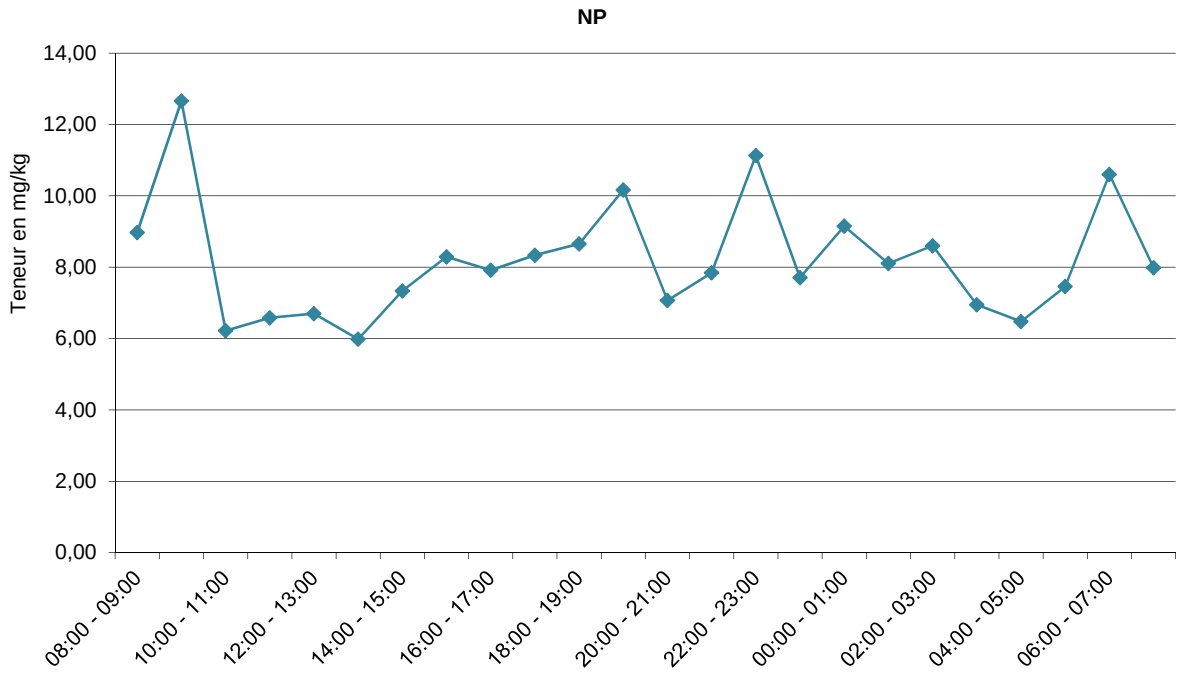
Emissaire (en mg/kg de MS)		DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Sèvres Achères Reuil	C_1J_1	1,66	0,23	0,76	161,00	9,51	1,54
	C_1J_2	9,75	5,08	4,41	760,00	34,30	6,46
	C_1J_3	4,29	2,57	3,24	374,00	27,60	4,77
	C_2J_1	1,01	0,52	2,02	229,00	6,04	1,43
	C_2J_2	1,10	0,99	1,95	193,00	8,67	1,54
	C_2J_3	0,83	0,59	2,18	202,00	6,39	1,98
Saint Denis Achères	C_1J_1	4,67	1,66	8,22	192,00	31,40	3,34
	C_1J_2	24,00	13,57	12,57	464,00	49,20	8,41
	C_1J_3	8,50	2,64	4,81	262,00	35,40	5,15
	C_2J_1	3,35	3,80	18,70	247,00	10,10	3,50
	C_2J_2	1,68	2,25	10,50	200,00	6,92	1,64
	C_2J_3	2,19	2,28	13,40	225,00	8,26	2,98
Clichy Achères Argenteuil	C_1J_1	2,88	1,29	4,44	158,00	26,20	2,53
	C_1J_2	21,80	4,75	5,29	433,00	39,50	4,93
	C_1J_3	8,88	2,62	3,49	419,00	25,20	4,76
	C_2J_1	1,50	1,72	7,17	293,00	8,23	0,95
	C_2J_2	2,94	10,90	13,33	399,00	11,60	2,39
	C_2J_3	1,58	3,00	7,55	343,00	9,74	3,21
Clichy Achères Bezons	C_1J_1	2,75	0,96	4,72	181,00	32,10	6,52
	C_1J_2	4,69	3,83	5,06	601,00	44,60	5,72
	C_1J_3	8,61	1,49	3,17	283,00	22,10	3,83
	C_2J_1	1,09	1,67	6,22	153,00	8,46	0,79
	C_2J_2	2,14	2,24	6,73	203,00	11,30	2,24
	C_2J_3	1,42	2,03	8,15	171,00	11,50	2,79
Tous émissaires	Min	0,83	0,23	0,76	153,00	6,04	0,79
	D10	1,09	0,70	2,07	164,00	7,31	1,46
	D25	1,56	1,44	3,43	192,75	écile1,90	1,90
	Médiane	2,82	2,25	5,18	238,00	11,55	3,10
	Moyenne	5,14	3,03	6,59	297,75	20,18	3,48
	Ecart-type	6,12	3,12	4,40	152,83	13,68	1,99
	CV (%)	119,1	103,1	66,7	51,3	67,8	57,3
	D75	5,64	3,20	8,17	380,25	31,58	4,81
	D90	9,49	4,98	13,10	454,70	38,27	6,24
	Max	24,00	13,57	18,70	760,00	49,20	8,41

ANNEXE 4 : TENEURS EN PAE ET AP DANS LE POLLUTOGRAMME DE SEINE CENTRE

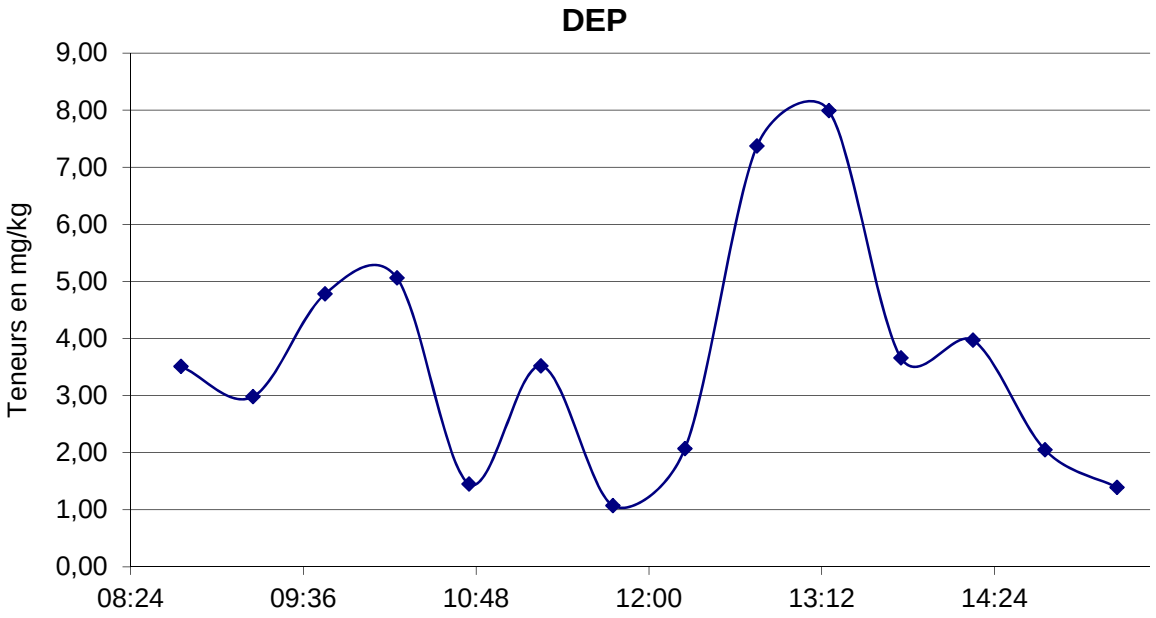


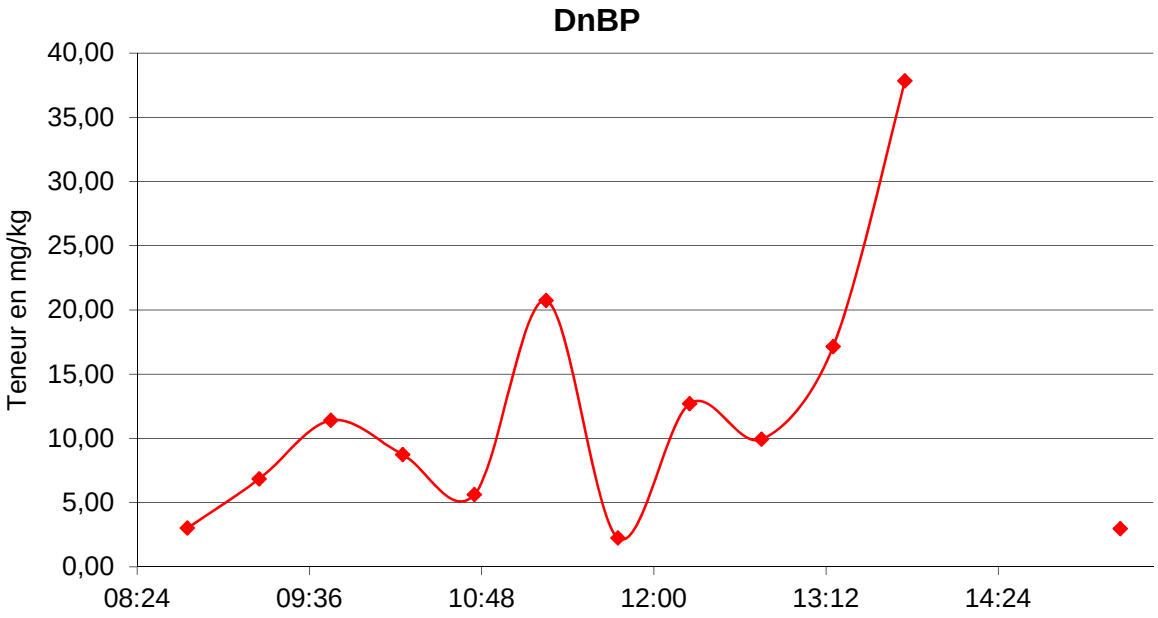


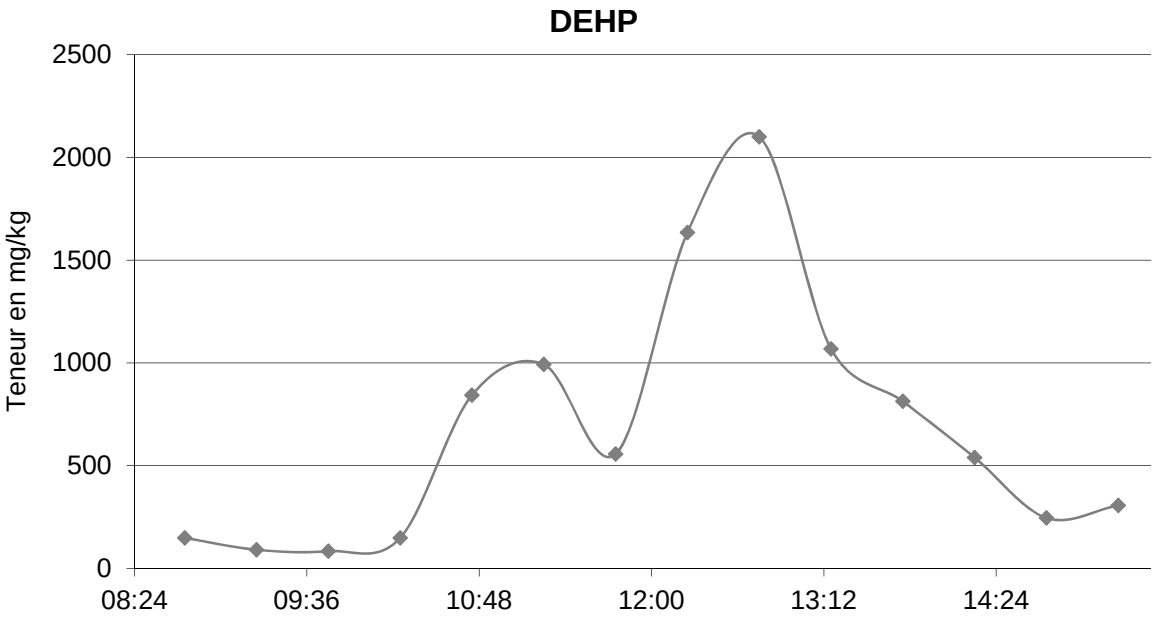

DEHP
Teneur en mg/kg
160,00
140,00
120,00
100,00
80,00
60,00
40,00
20,00
0,00
08:00 - 09:00
10:00 - 11:00
12:00 - 13:00
14:00 - 15:00
16:00 - 17:00
18:00 - 19:00
20:00 - 21:00
22:00 - 23:00
00:00 - 01:00
02:00 - 03:00
04:00 - 05:00
06:00 - 07:00

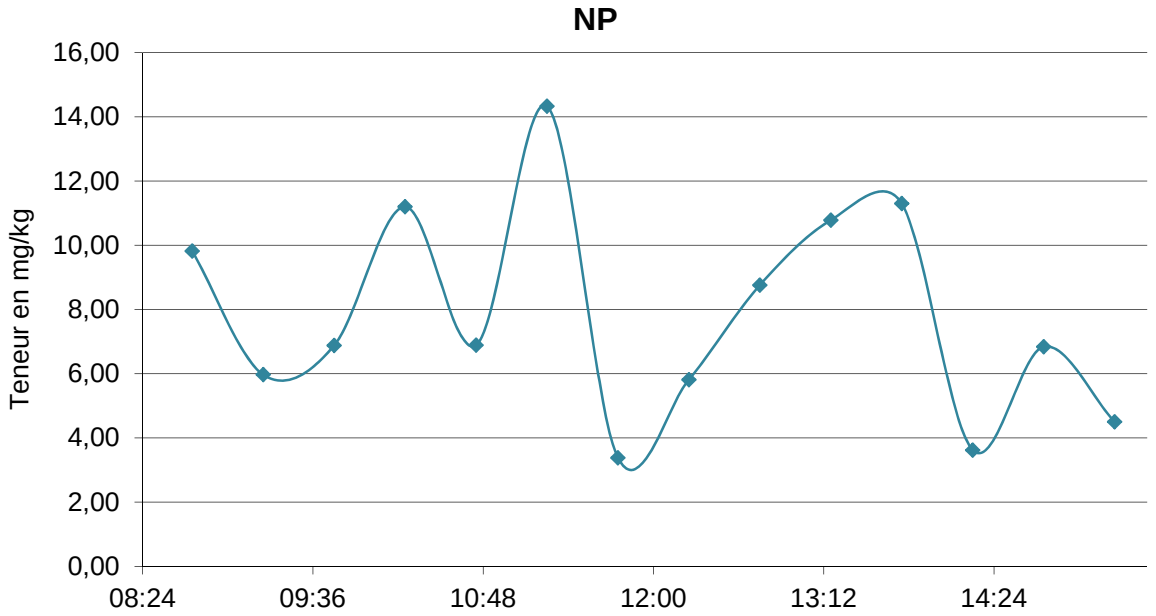

NP
Teneur en mg/kg
14,00
12,00
10,00
8,00
6,00
4,00
2,00
0,00
08:00 - 09:00
10:00 - 11:00
12:00 - 13:00
14:00 - 15:00
16:00 - 17:00
18:00 - 19:00
20:00 - 21:00
22:00 - 23:00
00:00 - 01:00
02:00 - 03:00
04:00 - 05:00
06:00 - 07:00

ANNEXE 5 : TENEURS EN PAE ET AP DANS LE POLLUTOGRAMME DE LA ZONE INDUSTRIELLE






DEHP
Teneur en mg/kg
2500
2000
1500
1000
500
0
08:24
09:36
10:48
12:00
13:12
14:24


NP
Teneur en mg/kg
16,00
14,00
12,00
10,00
8,00
6,00
4,00
2,00
0,00
08:24
09:36
10:48
12:00
13:12
14:24

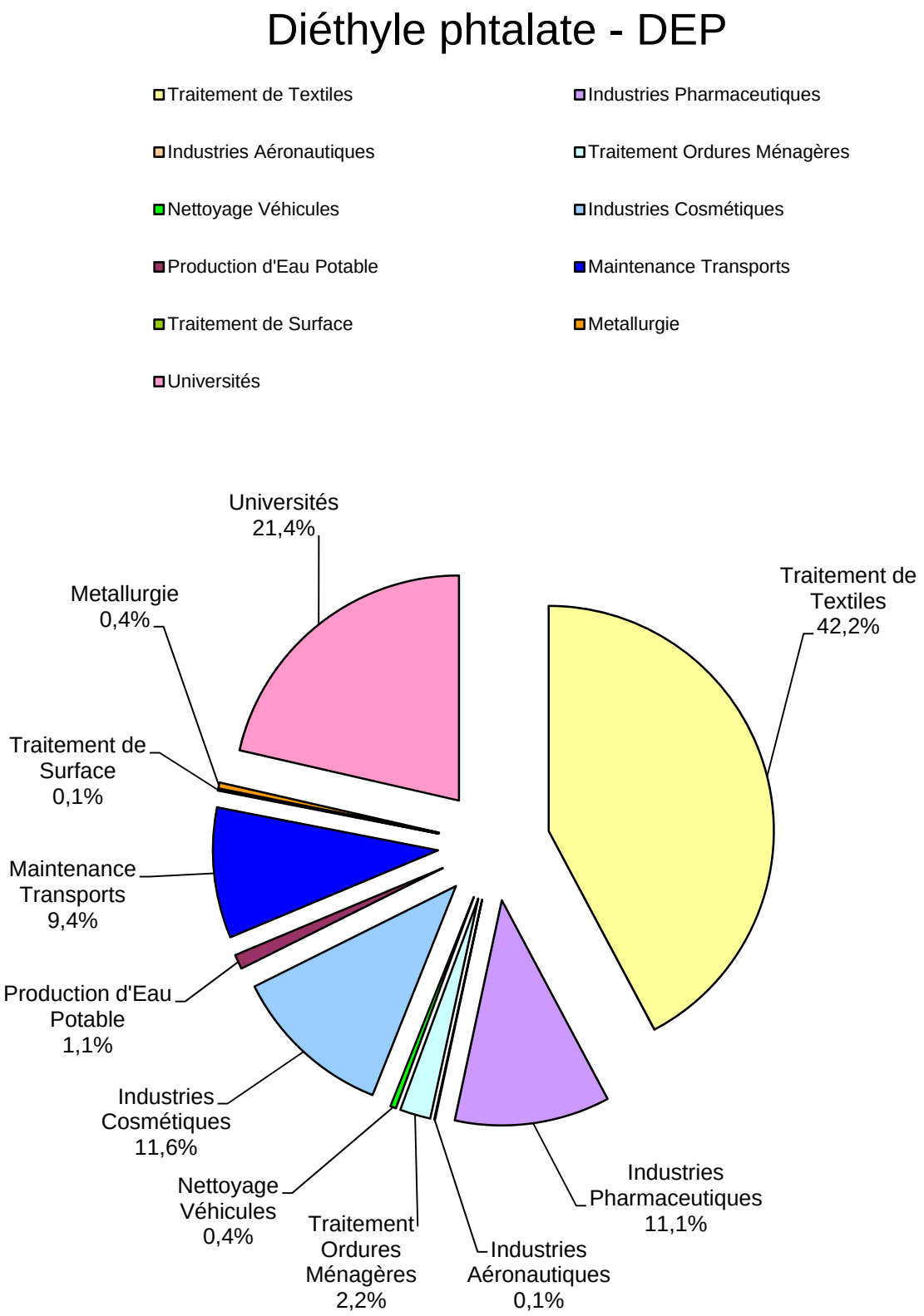
ANNEXE 6 : CONCENTRATIONS EN PAE, AP ET PG DANS LES 101 REJETS INDUSTRIELS

Secteur d'activité	Nombre d'échantillons	Nombre de sites	µg.l^{-1}	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Traitement des textiles	18	5	Min	2,87	2,26	0,44	38,81	2,51	0,02
			Médiane	39,83	4,99	2,09	134,73	8,68	0,37
			Moyenne	35,66	6,42	2,50	131,01	9,64	0,44
			Ecart-type	21,37	3,72	1,55	59,46	5,11	0,40
			Max	76,34	14,90	6,08	247,73	21,76	1,17
Industries Pharmaceutiques	17	4	Min	0,47	0,48	0,13	0,60	0,46	0,02
			Médiane	3,36	1,66	0,80	13,27	3,37	1,00
			Moyenne	14,53	1,75	0,89	71,97	11,88	3,54
			Ecart-type	32,49	1,59	0,79	114,16	14,52	5,84
			Max	136,52	6,96	2,90	385,78	42,40	13,89
Industries Aéronautiques	7	2	Min	0,22	0,44	0,03	0,80	1,04	-
			Médiane	0,64	0,62	0,29	11,74	2,87	0,03
			Moyenne	1,70	0,76	0,70	12,35	3,03	0,03
			Ecart-type	1,99	0,29	0,84	11,70	1,68	-
			Max	4,85	1,19	2,21	33,33	5,86	-
Traitement des Ordures Ménagères	9	2	Min	0,57	0,13	0,16	1,13	0,55	0,21
			Médiane	4,31	1,39	0,46	2,58	2,03	0,53
			Moyenne	8,87	1,31	0,60	44,67	3,78	1,36
			Ecart-type	11,97	0,88	0,47	70,48	5,46	1,72
			Max	38,04	2,93	1,34	192,38	18,07	3,33
Nettoyage des Véhicules	3	2	Min	1,33	0,75	0,43	5,52	1,51	-
			Médiane	1,96	1,11	0,94	6,64	3,74	< LD
			Moyenne	5,68	1,45	0,94	11,05	3,64	< LD
			Ecart-type	7,00	0,91	0,72	8,61	2,08	-
			Max	13,76	2,48	1,45	20,97	5,67	-
Traitement de Surface	7	4	Min	0,43	0,73	0,23	0,31	0,16	0,28
			Médiane	1,67	0,90	0,26	1,12	2,44	0,52
			Moyenne	1,40	1,25	0,32	178,60	2,15	0,72
			Ecart-type	0,83	0,69	0,14	447,84	1,30	0,61
			Max	2,50	2,52	0,52	1 193,60	3,38	1,58
Métallurgie	9	2	Min	0,33	0,11	0,03	0,29	0,53	-
			Médiane	1,27	0,44	0,25	1,90	1,94	< LD
			Moyenne	1,51	0,54	0,29	5,51	2,12	< LD
			Ecart-type	1,01	0,37	0,27	7,13	1,49	-
			Max	2,97	1,28	0,69	20,75	5,61	-
Maintenance des Transports	7	5	Min	2,66	0,78	0,26	13,45	4,65	-
			Médiane	23,41	1,73	0,58	58,88	11,22	0,28
			Moyenne	36,74	6,25	5,53	140,58	53,09	0,28
			Ecart-type	35,82	10,83	11,64	249,64	101,31	-
			Max	99,54	30,48	31,66	700,52	281,26	-
Production d'eau Potable	5	2	Min	0,76	0,08	-	0,25	0,73	-
			Médiane	0,86	0,29	0,35	2,02	0,98	-
			Moyenne	1,26	0,29	0,35	5,02	1,02	-
			Ecart-type	0,79	0,29	-	6,80	0,28	-
			Max	2,17	0,49	-	12,80	1,40	-
Industries Cosmétiques	2	1	Min	111,49	0,37	-	6,04	51,95	-
			Médiane	115,57	0,78	0,04	45,60	54,47	0,02
			Moyenne	115,57	0,78	0,04	45,60	54,47	0,02
			Ecart-type	-	-	-	-	-	-
			Max	119,65	1,19	-	86,16	57,00	-
Universités et Grandes Ecoles	17	4	Min	3,08	0,22	0,17	5,86	2,07	0,40
			Médiane	19,64	0,66	0,31	21,07	8,75	0,52
			Moyenne	23,36	1,24	1,96	42,21	15,26	0,52
			Ecart-type	15,71	0,96	3,54	59,20	27,21	0,17
			Max	63,72	3,20	11,81	246,65	112,60	0,64

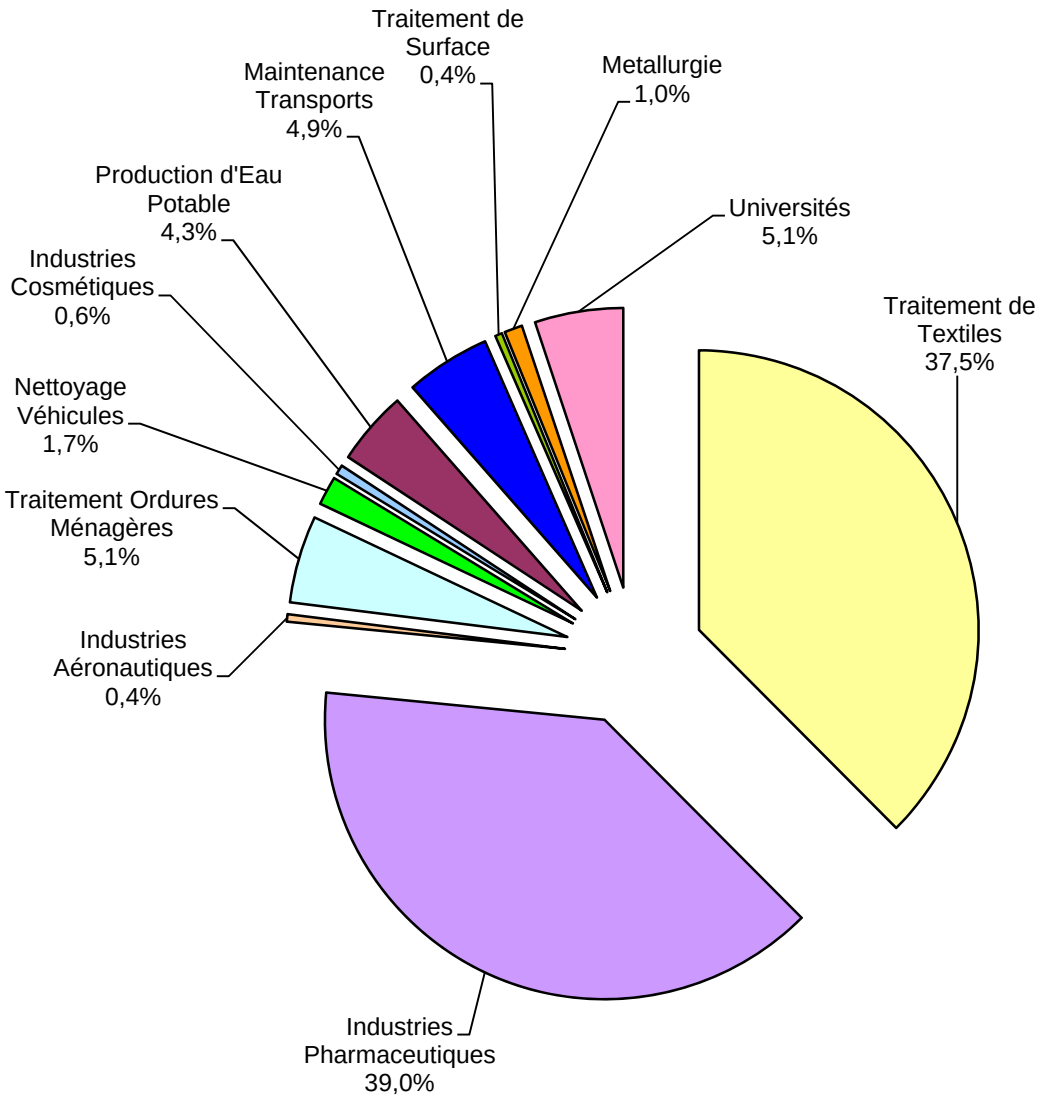
Secteur d'activité	Nombre d'échantillons	Nombre de sites	mg/kg.MS	DEP	DnBP	BBP	DEHP	NP	OP
Traitement des textiles	18	5	Min	1,09	1,63	1,34	92,90	3,02	0,27
			Médiane	6,47	10,25	6,23	395,03	7,71	0,59
			Moyenne	11,97	10,94	9,07	472,43	17,39	0,59
			Ecart-type	14,28	7,70	9,07	378,58	24,87	0,45
			Max	53,96	36,25	37,00	1 657,50	94,75	0,91
Industries Pharmaceutiques	17	4	Min	0,35	0,62	0,36	71,93	1,87	1,50
			Médiane	6,42	6,23	3,92	261,96	8,91	6,47
			Moyenne	18,03	12,26	5,64	707,53	30,05	34,30
			Ecart-type	23,27	14,39	6,17	1 117,19	70,68	59,07
			Max	73,91	46,69	21,45	3 833,87	287,10	122,74
Industries Aéronautiques	7	2	Min	2,14	1,79	1,09	24,48	3,30	-
			Médiane	12,79	9,56	19,41	194,12	9,75	1,11
			Moyenne	11,37	15,91	16,83	375,00	43,40	1,11
			Ecart-type	7,24	21,50	14,63	462,74	69,17	-
			Max	18,75	53,75	30,00	1 120,00	195,00	-
Traitement des Ordures Ménagères	9	2	Min	3,67	0,80	0,79	8,67	0,92	-
			Médiane	16,97	8,09	4,63	43,54	4,43	3,80
			Moyenne	28,42	12,01	5,40	806,88	54,95	3,80
			Ecart-type	39,87	12,91	4,61	1 529,74	132,55	-
			Max	117,42	37,45	11,08	4 293,74	406,51	-
Nettoyage des Véhicules	3	2	Min	13,62	8,83	6,81	367,78	18,75	-
			Médiane	67,22	32,33	36,32	558,53	29,44	< LD
			Moyenne	67,22	32,33	36,32	793,49	101,06	< LD
			Ecart-type	75,81	33,24	41,74	580,06	133,42	-
			Max	120,83	55,83	65,83	1 454,17	255,00	-
Traitement de Surface	7	4	Min	0,41	0,36	-	6,13	0,13	0,53
			Médiane	1,36	3,08	5,45	26,43	6,22	4,58
			Moyenne	1,42	2,60	5,45	2 463,93	7,16	4,58
			Ecart-type	0,87	2,18	-	5 342,07	7,92	5,73
			Max	2,75	5,45	-	13 309,09	22,05	8,64
Métallurgie	9	2	Min	0,71	1,05	0,71	13,82	3,67	-
			Médiane	6,37	1,84	1,74	123,06	10,74	< LD
			Moyenne	10,05	9,10	1,87	158,24	17,77	< LD
			Ecart-type	12,76	19,44	1,20	142,52	24,25	-
			Max	35,69	53,16	3,29	405,95	71,68	-
Maintenance des Transports	7	5	Min	0,90	1,34	1,93	45,19	2,59	-
			Médiane	12,62	3,29	6,67	666,91	8,70	< LD
			Moyenne	43,87	7,65	10,94	1 327,43	19,46	< LD
			Ecart-type	79,36	10,06	14,45	1 934,02	20,53	-
			Max	204,61	29,73	36,43	5 666,40	56,97	-
Production d'eau Potable	5	2	Min	2,20	1,42	-	60,19	3,18	-
			Médiane	5,91	3,22	1,94	63,85	5,19	< LD
			Moyenne	5,91	2,76	1,94	143,38	7,43	< LD
			Ecart-type	5,24	1,17	-	149,94	5,70	-
			Max	9,61	3,62	-	306,11	13,91	-
Industries Cosmétiques	2	1	Min	50,64	17,20	-	1 598,97	48,11	-
			Médiane	113,11	17,28	13,72	3 135,34	54,01	1,11
			Moyenne	113,11	17,28	13,72	3 135,34	54,01	1,11
			Ecart-type	-	-	-	-	-	-
			Max	175,59	17,36	-	4 671,71	59,91	-
Universités et Grandes Ecoles	17	4	Min	0,13	0,51	0,41	6,77	1,53	-
			Médiane	3,63	1,35	0,96	67,22	14,50	< LD
			Moyenne	5,10	1,97	4,45	178,17	39,60	< LD
			Ecart-type	4,84	1,81	7,21	339,38	88,14	-
			Max	15,92	7,46	23,00	1 351,73	352,31	-

Secteur d'activité	Nombre d'échantillons	Nombre de sites		DCO (mg $O_2.l^{-1}$)	DBO_5 (mg $O_2.l^{-1}$)	MES (mg.l^{-1})	NTK (mg N.l^{-1})	Rapport DCO/DBO_5
Traitement des textiles	18	5	Min	206	61	40	4,9	1,7
			Médiane	1 310	535	139	15,0	2,3
			Moyenne	1 289	577	158	15,3	2,5
			Ecart-type	726	368	100	6,5	0,7
			Max	2 746	1 300	370	28,2	4,9
Industries Pharmaceutiques	17	4	Min	19	4	10	0,4	1,3
			Médiane	553	190	49	6,0	2,4
			Moyenne	2 044	1 079	155	12,8	3,0
			Ecart-type	3 288	1 997	216	15,7	1,9
			Max	11 040	7 360	700	54,5	8,9
Industries Aéronautiques	7	2	Min	104	42	7	21,8	3,7
			Médiane	350	97	9	48,3	4,8
			Moyenne	399	101	26	49,2	4,6
			Ecart-type	234	52	26	24,3	0,7
			Max	762	170	68	86,7	5,4
Traitement des Ordures Ménagères	9	2	Min	47	12	3	1,8	1,8
			Médiane	169	59	33	12,1	2,3
			Moyenne	321	153	202	24,0	3,2
			Ecart-type	508	287	461	38,5	1,6
			Max	1 570	860	1 420	118,0	6,2
Nettoyage des Véhicules	3	2	Min	27	6	9	0,4	3,4
			Médiane	29	8	12	2,7	3,4
			Moyenne	99	28	12	3,0	3,9
			Ecart-type	123	37	4	2,8	0,8
			Max	241	71	16	6,0	4,8
Traitement de Surface	7	4	Min	30	5	4	0,3	1,8
			Médiane	253	83	17	29,4	3,0
			Moyenne	256	102	189	26,9	6,8
			Ecart-type	180	106	450	24,0	8,6
			Max	489	277	1 210	72,7	25,8
Métallurgie	9	2	Min	17	4	6	0,6	2,2
			Médiane	101	25	18	6,0	3,5
			Moyenne	106	29	26	10,2	5,4
			Ecart-type	57	22	26	8,8	5,4
			Max	208	71	86	25,2	18,4
Maintenance des Transports	7	5	Min	54	12	2	1,5	2,3
			Médiane	545	170	97	55,2	3,2
			Moyenne	689	234	131	62,4	3,5
			Ecart-type	815	300	131	55,4	0,9
			Max	2 430	870	384	144,0	4,8
Production d'eau Potable	5	2	Min	10	3	2	1,0	3,3
			Médiane	15	3	18	1,6	5,0
			Moyenne	18	3	19	2,5	5,8
			Ecart-type	9	0	16	2,4	2,9
			Max	30	3	37	6,0	10,0
Industries Cosmétiques	2	1	Min	66	34	3	0,9	1,9
			Médiane	251	87	11	3,5	2,5
			Moyenne	251	87	11	3,5	2,5
			Ecart-type	-	-	-	-	-
			Max	435	140	18	6,0	3,1
Universités et Grandes Ecoles	17	4	Min	246	88	72	35,5	1,5
			Médiane	531	210	250	105,0	2,2
			Moyenne	737	317	359	117,1	2,5
			Ecart-type	553	228	368	71,3	1,0
			Max	2 203	840	1 400	237,0	5,4

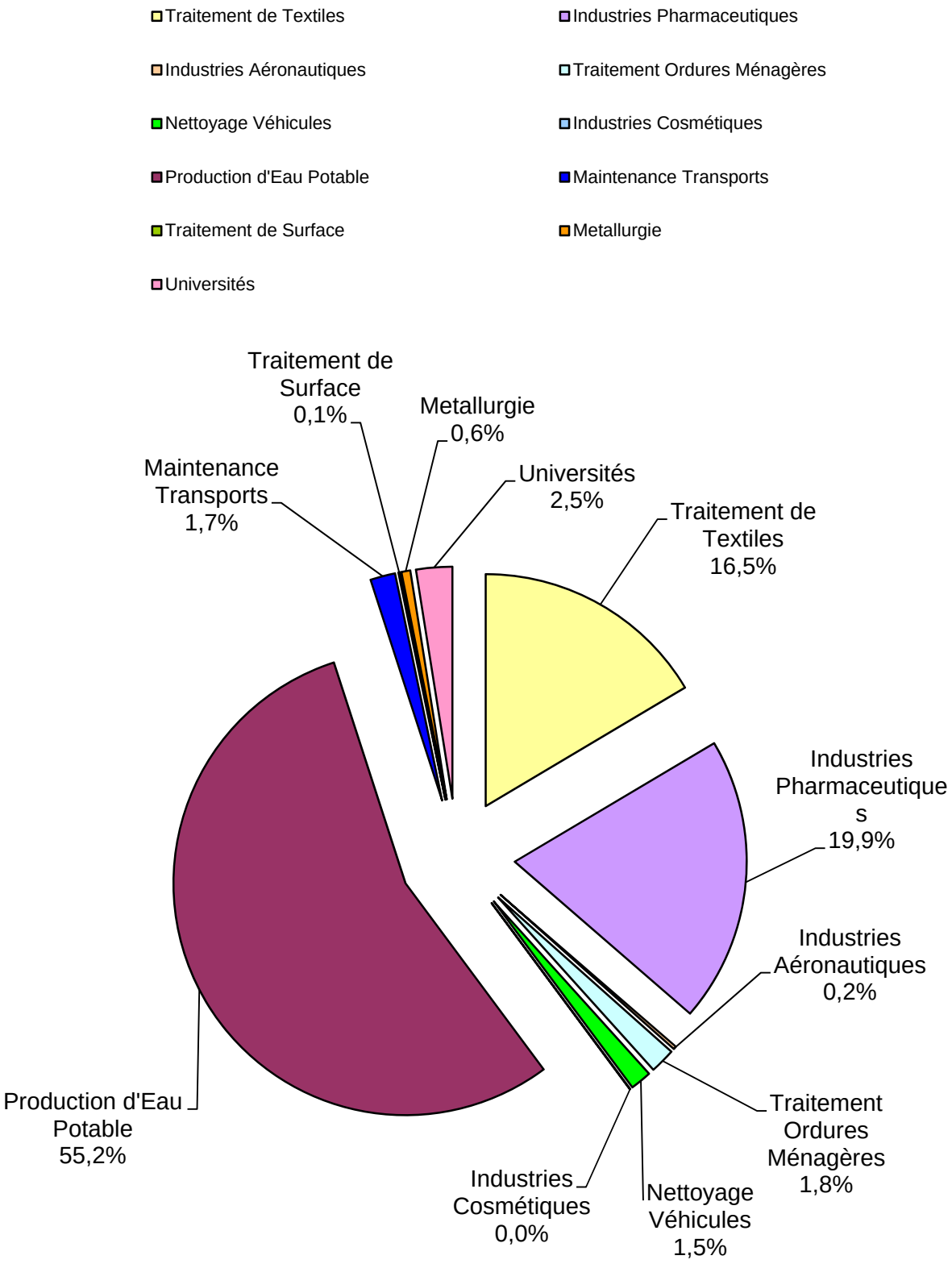
ANNEXE 7 : CONTRIBUTION DES DIFFERENTS SECTEURS D'ACTIVITES POUR CHAQUE COMPOSE



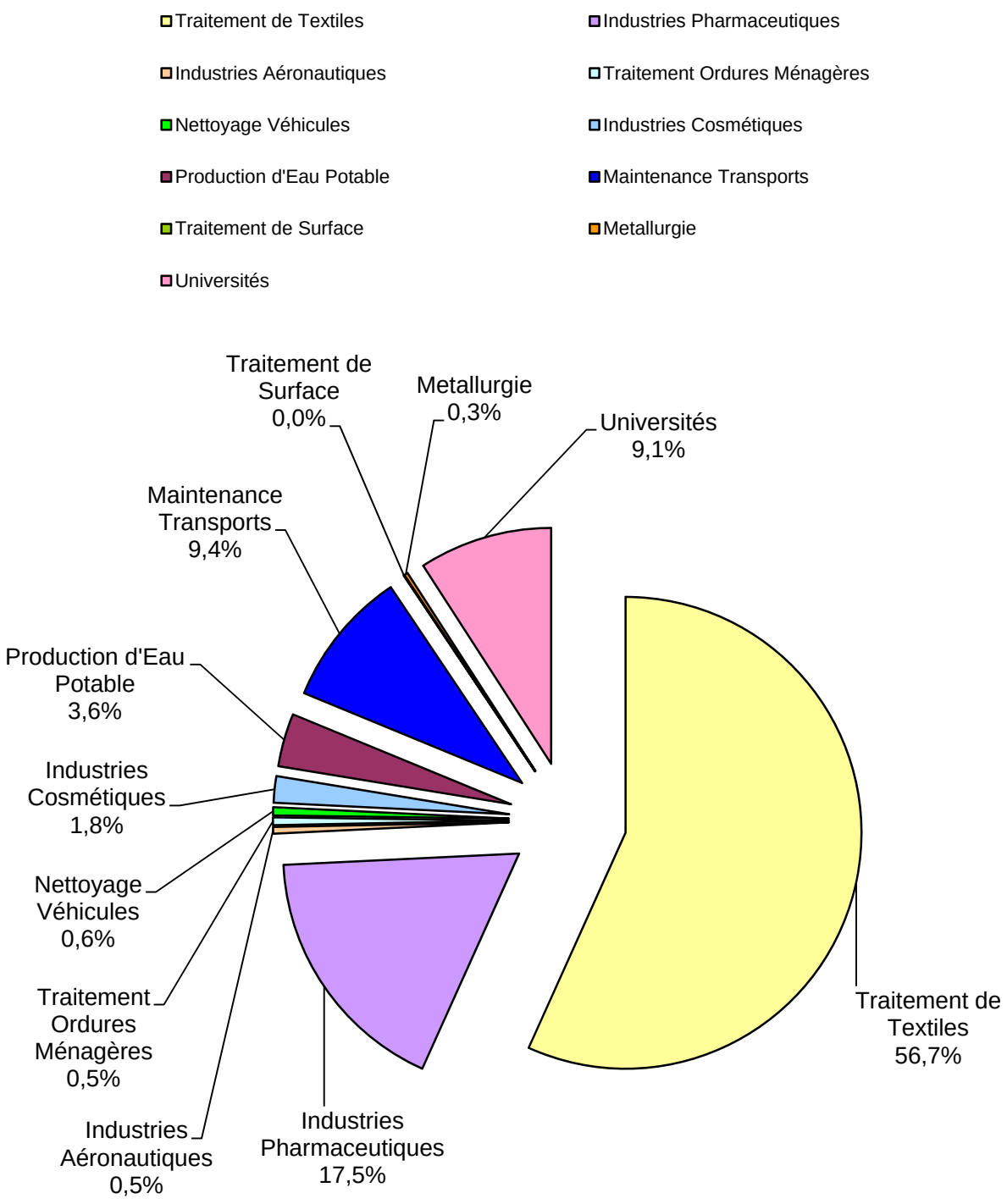
Di-n-butyl phtalate - DnBP



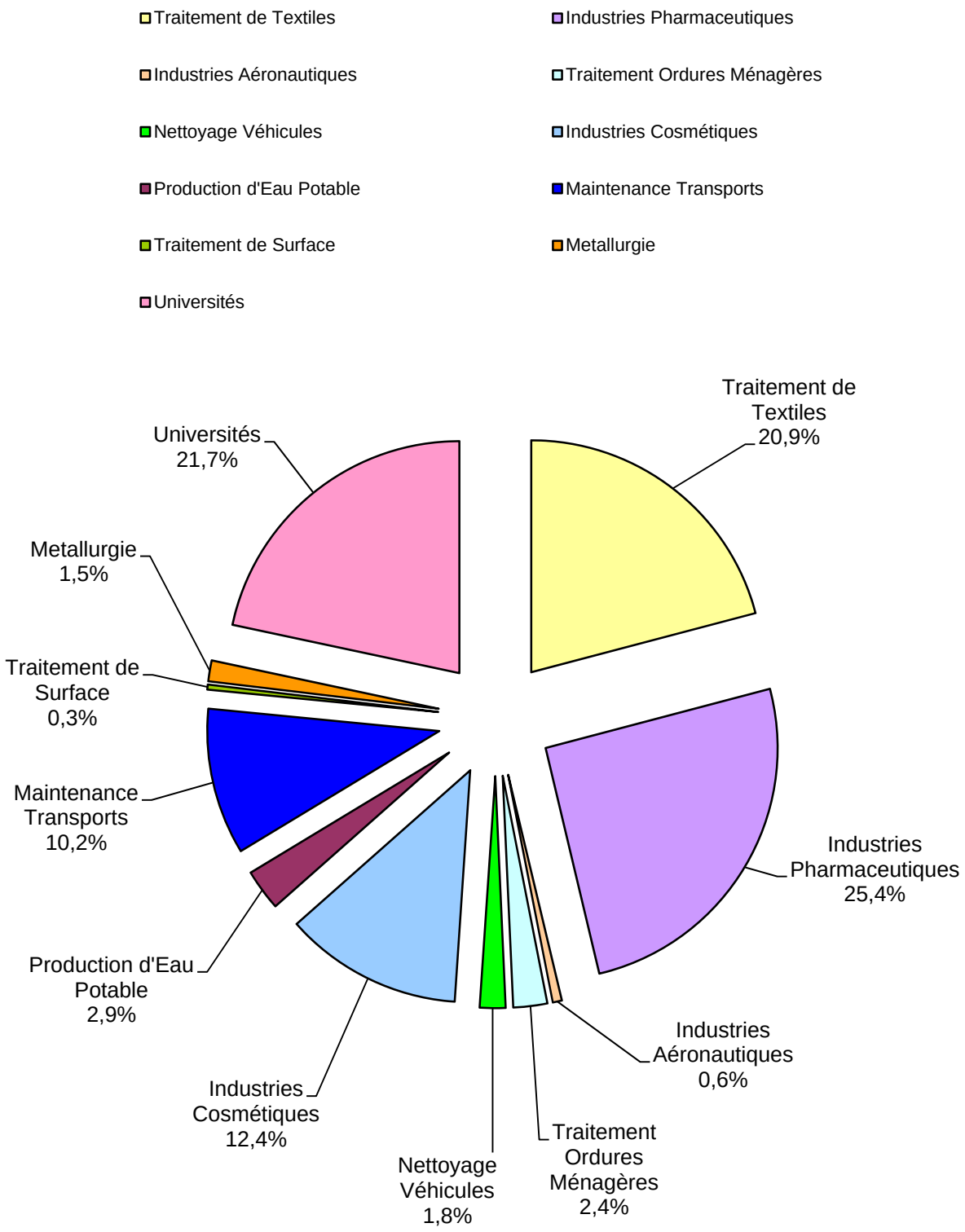
Butyle benzyle phtalate - BBP



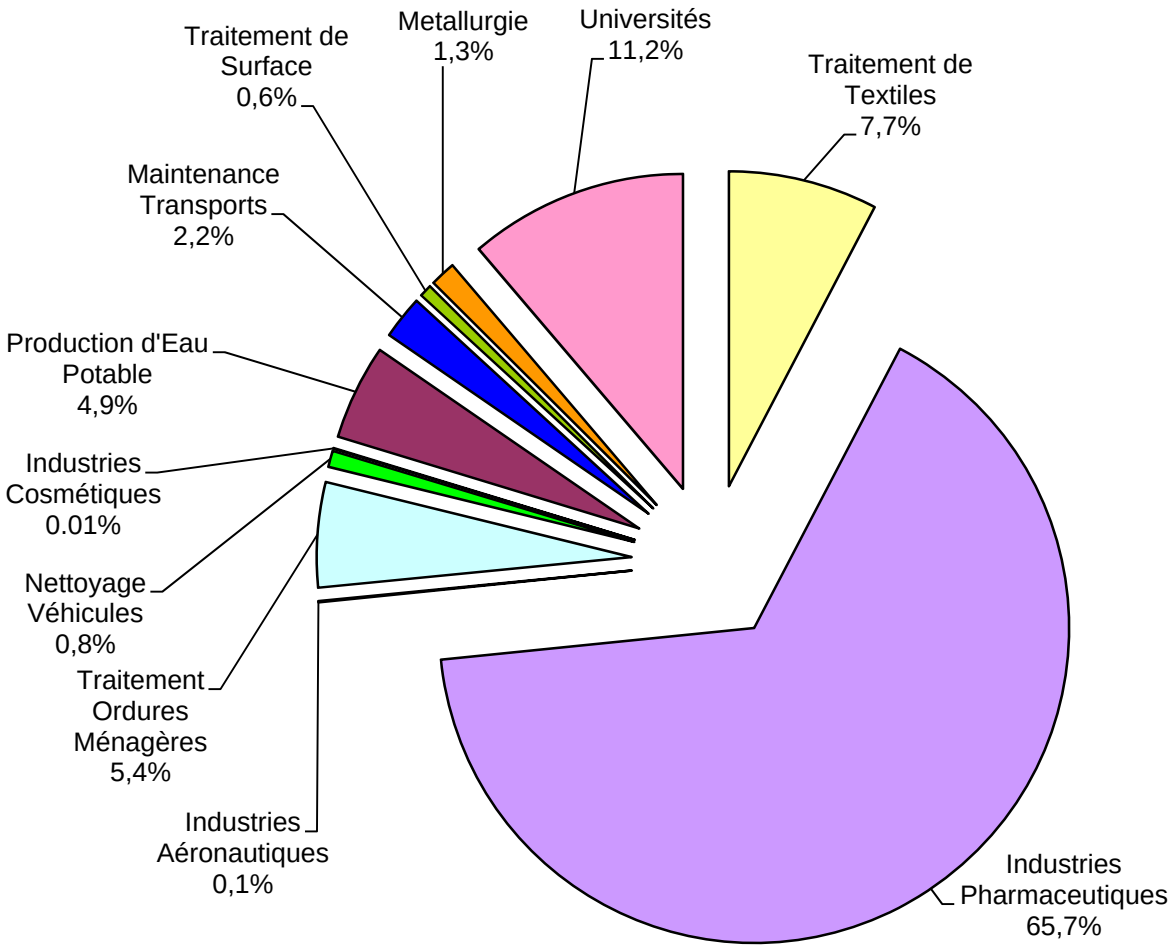
Di-(2-éthylhexyle) phtalate



Nonylphénol



Octylphénol



ABSTRACT

Phthalates and alkylphenols are organic molecules generated by the chemical industry, entering the composition of plastics, for phthalates, and detergents for alkylphenols. Their worldwide productions are around 6 million tons and 500,000 tons, respectively. It is now obvious from the concentrations and contents measured in the various environmental compartments that phthalates and alkylphenols are ubiquitous environmental contaminants. Indeed, they are found in all environmental compartments (from the atmosphere to the natural environment) at significant levels. These contaminants are also recognized as endocrine disrupting compounds and can cause damages to fauna and flora present in the natural environment.

This work has identified levels of wastewater contamination of phthalates and alkylphenols in various environmental compartments in urban areas. Thus, samples taken, during dry weather periods, were used to determine the quality of raw water for global parameters, phthalates and alkylphenols within industrial and domestic discharges as well as the sewer network and a major Parisian sewage treatment plant (Seine Centre, Colombes, 92). These results reflect certain characteristics and disparities of the sewer network, including both high variability of the sampling and the contamination levels by these micropollutants. For industrial discharges, significant disparities have been observed between the different sectors listed (textile manufacturing, surface treatment, metallurgy, pharmaceutical industries, etc.). Overall, the results confirm that household inputs correspond to the first source of contamination in Parisian conurbation. Indeed, the contribution of industrial inputs is less than 5%, for all compounds, whatever the industrial sector.

The study of the Parisian sewer network showed some temporal stability of wastewaters in the downstream part. This work however also highlighted disparities and similarities between the sub-watersheds drained by the sewer network. Thus, the northern part of the Parisian network (SDA and CAA) appears to be more contaminated than the Southern part (CAB and SAR).

The results obtained for Seine Centre wastewater treatment plant (WWTP) confirms the effectiveness of the treatment processes on the removal on the routine water quality parameters. Additionally, the results on the elimination of phthalates and alkylphenols in sewage treatment plant (yields above 83% for all compounds) confirm that even if WWTP are initially not designed for reducing and/or eliminating micropollutants, they proceed significantly. During primary treatment, physicochemical lamellar clarification underlined the removal of hydrophobic pollutants such as DEHP, NP, DnBP and BBP. During the secondary treatment, biofiltration highlighted its effectiveness in eliminating all pollutants, as well as volatile compounds (DEP) and other contaminants.

Key words: phthalates, alkylphenols, industrial discharges, residential discharges, physicochemical lamellar clarification, biofiltration.