



HAL
open science

Dynamique de polluants émergents (parabènes, triclosan et triclocarban) dans le continuum eaux grises - milieu récepteur.

Sifax Zedek

► To cite this version:

Sifax Zedek. Dynamique de polluants émergents (parabènes, triclosan et triclocarban) dans le continuum eaux grises - milieu récepteur.. Chimie analytique. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1167 . tel-01617500

HAL Id: tel-01617500

<https://pastel.hal.science/tel-01617500v1>

Submitted on 16 Oct 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITÉ PARIS-EST
Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Dynamique de polluants émergents (parabènes, triclosan et triclocarban) dans le continuum eaux grises - milieu récepteur

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

par

Sifax ZEDEK

Thèse dirigée par Régis Moilleron et Adèle Bressy
Soutenue le 12 décembre 2016 à Créteil

Jury :

Elena GOMEZ
Philippe GARRIGUES
Céline TIXIER
Jean-Marie MOUCHEL
Fabrizio BOTTA
Régis MOILLERON
Adèle BRESSY

Professeur – Université de Montpellier
Directeur de recherche – Université de Bordeaux
Chargée de recherche – Ifremer
Professeur – Université Pierre et Marie Curie
Ingénieur de recherche – Ineris
Professeur – Université Paris-Est Créteil
Chargée de recherche – École des Ponts ParisTech

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ces trois années de doctorat au sein du Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (Leesu) ont été à mes yeux une période majeure de ma vie que ce soit sur le plan personnel ou professionnel. J'ai pu acquérir un grand nombre de compétences et connaissances au contact de personnes que je souhaite aujourd'hui remercier.

Tout d'abord, je tiens à adresser mes sincères remerciements à Régis Moilleron (directeur de thèse) et Adèle Bressy (co-directeur de thèse). Leurs conseils, leurs rigueurs scientifiques, leurs motivations, leurs disponibilités et la confiance qu'ils m'ont accordés, m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Je vous adresse également ma gratitude et ma reconnaissance pour avoir grandement participé au développement de mes capacités rédactionnelles et de mon esprit critique.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer la qualité de mon travail : Elena Gomez et Philippe Garrigues en tant que rapporteurs de cette thèse, ainsi que Céline Tixier, Jean-Marie Mouchel et Fabrizio Botta en tant qu'examineurs de cette thèse.

Je remercie le SIAAP et notamment l'équipe technique de la DDP pour m'avoir permis d'accéder à certaines installations et d'obtenir de nombreux échantillons. Je remercie également les laboratoires d'analyse du SIAAP et du LCPP.

Merci à Romain et Steven pour l'ensemble des collaborations que nous avons eu durant cette thèse.

Merci à l'ensemble des volontaires ayant participé aux campagnes d'échantillonnage des eaux grises. Je remercie également la cellule technique du LEESU, en particulier Damien, Cécile, Emilie, Bertille, Mohamed, Lila, Claire et plus généralement tous les membres du LEESU dont Gilles, Françoise, Johnny et Julien. Merci également à Catherine et Annick pour leur aide et leur gentillesse.

Un grand merci à la Dream Team doctorant qui se compose de Caroline, Adelaïde, Angélique, Rachid et Romain. Ce fut un grand bonheur de partager mon bureau avec vous. Merci également à Racha pour ta gentillesse et les enseignements que nous avons menés ensemble.

Je tiens à remercier l'ensemble de ma famille pour leur soutien et leur amour. Je remercie tout particulièrement Sonia, Mimi, Anaïs et Yanis. À mes parents Mohammed et Kheloudja, je souhaite adresser toute ma gratitude car je leur dois tout. Je remercie également mon épouse Oriane qui m'a accompagné durant toutes mes études et qui m'a tout particulièrement soutenu en période de rédaction.

À mon père, Mohammed Zedek

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

LISTE DES FIGURES.....	11
LISTE DES TABLEAUX	14
LISTE DES ABRÉVIATIONS	17
INTRODUCTION GÉNÉRALE	19
1. Contexte scientifique et objectifs de la thèse	19
1.1. Contexte.....	19
1.2. Objectifs	20
1.3. Organisation du manuscrit.....	21
2. Cadre de la recherche.....	22
3. Valorisation de ce travail	22
3.1. Publications internationales et nationales	22
3.2. Communications internationales et nationales.....	23
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes.....	25
1. Cas du triclosan et du triclocarban	25
1.1. Propriétés physico-chimiques.....	25
1.2. Mode d'action.....	26
1.3. Sources.....	27
1.4. Toxicité.....	30
2. Cas des parabènes	34
2.1. Propriétés physico-chimiques.....	34
2.2. Mode d'action	35

3.4.	2.3. Sources.....	36
3.5.	2.4. Toxicité.....	38
3.	Conclusion sur l'état de l'art.....	42
Chapitre 2 : Contamination en triclosan, triclocarban et parabènes des eaux domestiques.....		45
1.	État de l'art sur la contamination des eaux domestiques.....	46
1.1.	Généralités sur les eaux domestiques.....	46
1.1.1.	Répartition des volumes d'eau composant les eaux domestiques.....	46
1.1.2.	Caractéristiques des eaux grises.....	48
1.2.	Contamination des eaux grises par les parabènes, triclosan et triclocarban.....	51
1.2.1.	Cas des parabènes et triclosan.....	51
1.2.2.	Concentration et flux mesurés pour les parabènes et triclosan.....	53
1.3.	Contamination des eaux vannes.....	57
2.	Matériel et méthode.....	60
2.1.	Paramètres étudiés.....	60
2.1.1.	Les paramètres globaux.....	60
2.1.2.	Micropolluants organiques suivis.....	61
2.2.	Méthode d'échantillonnage des eaux grises.....	68
2.2.1.	Échantillonnage des eaux de douche.....	69
2.2.2.	Échantillonnage des eaux de lave-linge.....	69
2.2.3.	Échantillonnage des eaux de lave-vaisselle.....	69
2.2.4.	Échantillonnage des eaux de vaisselle manuelle.....	69
2.2.5.	Échantillonnage des eaux de lavabo.....	70
2.3.	Méthode d'échantillonnage des eaux vannes.....	71
2.4.	Caractéristiques des échantillons étudiés.....	71

2.4.1.	Eaux grises	71
2.4.2.	Eaux vannes.....	71
3.	Résultats et discussion sur les niveaux de contamination des eaux grises	72
3.1.	Paramètres généraux associés aux eaux grises	72
3.2.	Contamination des eaux grises par le triclosan, le triclocarban et les parabènes.....	76
3.3.	Distribution des différents parabènes au sein de leur famille.....	87
3.4.	Répartition dissous – particulaire	88
3.5.	Flux des parabènes, triclosan et triclocarban dans les différentes eaux grises.....	90
3.6.	Contamination des eaux vannes par le triclosan, le triclocarban et les parabènes	94
4.	Origine de la contamination des eaux de lave-linge et douche	96
4.1.	Méthodologie employée.....	97
4.1.1.	Décomposition des eaux de douche	97
4.1.2.	Décomposition des eaux de lave-linge.....	98
4.2.	Résultats et discussions – Identification de l’origine de la contamination.....	99
4.2.1.	Paramètres généraux associés aux décompositions – Comparaison avec l’étude sur les eaux grises	99
4.2.2.	Estimation de la contribution de chaque source potentielle de contamination	100
4.2.3.	Contribution des sources potentielles dans les eaux de douche.....	101
4.2.4.	Contribution des sources potentielles dans les eaux de lave-linge	104
5.	Conclusion sur la contamination des eaux domestiques	106
Chapitre 3 : Niveaux de contamination rencontrés en triclosan, triclocarban et parabènes dans les eaux usées : émissaires, stations d’épuration et déversoirs d’orage		
		109
1.	État de l’art sur les niveaux de contamination des eaux usées et les abattements en station d’épuration.....	109
1.1.	Contamination des eaux usées par les triclosan et triclocarban	109

1.1.1.	Contamination des eaux usées brutes	109
1.1.2.	Devenir des triclosan et triclocarban en station d'épuration des eaux usées	111
1.1.2.2.	Évolution de la distribution au cours du traitement	112
1.2.	Contamination des eaux usées par les parabènes.....	117
1.2.1.	Contamination des eaux usées brutes	117
1.2.2.	Devenir des PB en station d'épuration des eaux usées	120
2.	Description des campagnes d'échantillonnages et des méthodes d'analyse	124
2.1.	Méthode d'échantillonnage et d'analyse	124
2.1.1.	Méthode d'échantillonnage	124
2.1.2.	Méthode d'analyse.....	125
2.2.	Émissaires des stations d'épuration Seine Aval, Seine Amont et Marne Aval.....	125
2.3.	Station d'épuration Seine Centre.....	127
2.4.	Station d'épuration Seine Aval.....	129
2.5.	Traitement tertiaire : Carboplus®	130
2.6.	Les rejets urbains par temps de pluie	132
3.	Résultats et discussion.....	132
3.1.	Étude des principaux émissaires de l'agglomération parisienne.....	132
3.1.1.	Approche qualité et représentativité des échantillons.....	133
3.1.2.	Contamination par les TCS, TCC et PB.....	134
3.2.	Dynamique et abattement des triclosan, triclocarban et parabènes en station d'épuration 147	
3.2.1.	Dynamique des triclosan, triclocarban et parabènes dans la station d'épuration Seine Centre	148
3.2.2.	Abattement des triclosan, triclocarban et parabènes dans les stations d'épuration de Seine Centre et Seine Aval.....	152

3.2.3.	Abattement des triclosan, triclocarban et parabènes par un pilote industriel de traitement tertiaire basé sur l'adsorption sur charbon actif : Carboplus®	154
3.3.	Cas particulier des déversoirs d'orage.....	155
4.	Conclusion sur la dynamique en réseau d'assainissement.....	157
Chapitre 4 : Évaluation de la contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes. Mesure par échantillonnages ponctuel et passif		
1.	État de l'art sur la contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes	161
1.1.	Contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes - Mesure par échantillonnage ponctuel	162
1.1.1.	Contamination des eaux de surface par les triclosan et triclocarban.....	162
1.1.2.	Contamination des eaux de surface par les parabènes	166
1.1.3.	Risques environnementaux associés à ces substances.....	167
1.2.	Contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes - Mesure par échantillonnage passif	171
1.2.1.	Généralités sur l'échantillonnage passif	171
1.2.2.	Échantillonneurs passifs dédiés au suivi des triclosan, triclocarban et parabènes dans la littérature.....	174
2.	Matériel et méthode	178
2.1.	Échantillonnage ponctuel des eaux de surface.....	179
2.1.1.	Description des sites et campagnes d'échantillonnage ponctuel.....	179
2.1.2.	Méthode d'analyse.....	179
2.2.	Échantillonnage passif des eaux de surface pour le TCS et le TCC	180
2.2.1.	Optimisation du protocole d'échantillonnage passif	180
2.2.2.	Calcul de la concentration moyenne dans l'eau à partir de la quantité accumulée.	183
2.2.3.	Application <i>in situ</i> de l'échantillonnage passif.....	184

3.	Résultats et discussion.....	185
3.1.	Évaluation de la contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes – Échantillonnage ponctuel.....	185
3.1.1.	Fréquences d’observation.....	185
3.1.2.	Concentrations totales entre l’amont et l’aval de Paris.....	186
3.1.3.	Répartition dissous - particulaire	189
3.2.	Évaluation de la contamination des eaux de surface par les triclosan et triclocarban par échantillonnage passif	190
4.	Conclusion sur la contamination de la Seine.....	191
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	193
1.	Conclusions.....	193
2.	Perspectives.....	196
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	199
	Annexes	213
	Résumé.....	243
	Abstract	244

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Toxicité (CE ₅₀) du triclosan, du bisphénol A, des parabènes et des phtalates pour <i>Daphnia magna</i> (Geara-Matta, 2012).....	31
Figure 2 : Schéma du système de traitement des eaux grises (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009).....	56
Figure 3 : Gradient d'élution présentant le pourcentage de méthanol dans la phase mobile en fonction du temps (Geara-Matta, 2012).....	64
Figure 4 : Photos illustrant les différentes techniques d'échantillonnage des eaux grises.....	70
Figure 5 : Photos illustrant l'échantillonnage des fosses	72
Figure 6 : Concentrations totales en méthylparabène dans les différentes eaux grises	80
Figure 7 : Concentrations totales en éthylparabène dans les différentes eaux grises	81
Figure 8 : Concentrations totales en propylparabène dans les différentes eaux grises	82
Figure 9 : Concentrations totales en isobutylparabène dans les différentes eaux grises.....	82
Figure 10 : Concentrations totales en butylparabène dans les différentes eaux grises	83
Figure 11 : Concentrations totales en benzylparabène dans les différentes eaux grises	84
Figure 12 : Concentrations totales en triclosan dans les différentes eaux grises	85
Figure 13 : Distribution des différents parabènes sur la base des concentrations totales (D + P) dans les différents types d'eau grise	88
Figure 14 : Flux journaliers (d10 / d50 / d90) par habitant pour tous les composés suivis et par type d'eau grise (en µg.j ⁻¹ .hab. ⁻¹)	91
Figure 15 : Concentration dissoute en triclosan, triclocarban et parabènes dans les fosses septiques et toutes eaux	96
Figure 16 : Décomposition des eaux de douche	98
Figure 17 : Décomposition des eaux de lave-linge.....	99
Figure 18 : Emplacement des différents sites d'échantillonnage	126
Figure 19 : Schéma de la station d'épuration des eaux usées Seine Centre (adapté du SIAAP).....	128
Figure 20 : Schéma de la station d'épuration des eaux usées Seine Aval (adapté du SIAAP).....	130
Figure 21 : Schéma illustrant le fonctionnement du pilote Carboplus® (Mailler et al., 2015).....	132
Figure 22 : Représentativité des campagnes d'échantillonnage. Cas des émissaires des STEP Seine Aval et Seine Amont : comparaison avec les chroniques du SIAAP (moyenne ± écart-type)	134
Figure 23 : Évolution de la mise sur le marché de produits cosmétiques contenant des parabènes comme conservateurs depuis 2006 (source : Mintel, 2015)	138
Figure 24 : Évolution de la mise sur le marché de produits cosmétiques contenant des substituants des parabènes depuis 2006 (source : Mintel, 2015).....	138

Figure 25 : Distribution des PB sur la base des concentrations totales dans l'ensemble des émissaires (n=25).....	139
Figure 26 : Comparaison des flux journaliers par équivalent-habitant dans les émissaires de SAV (tous les sites), SEC, SAM et MAV pour l'ensemble des composés suivis : moyenne, écart-type ($\mu\text{g}/\text{EH}/\text{j}$)	145
Figure 27 : Comparaison des flux journaliers par équivalent-habitant dans l'ensemble des émissaires en 2010 (Gearra-Matta, 2012) et notre étude (2015/2016)	145
Figure 28 : Comparaison des flux journaliers par équivalent-habitant dans les eaux usées et les eaux grises	146
Figure 29 : Pourcentage d'abattement des paramètres généraux au cours du traitement en STEP .	149
Figure 30 : Concentration moyenne (\pm écart-type) des MES au cours du traitement	149
Figure 31 : Concentration moyenne (\pm écart-type) en TCS au cours du traitement en STEP	150
Figure 32 : Concentration moyenne (\pm écart-type) en parabènes au cours du traitement en STEP (n=3)	151
Figure 33 : Relation entre pourcentage d'eaux usées dans les déversements et concentration en MeP	157
Figure 34 : Mécanismes supposés de dégradation du triclosan (Sanchez-Prado et al., 2006)	164
Figure 35 : Intégration des évolutions de concentration dans le temps avec l'échantillonnage passif	172
Figure 36 : Échange cinétique du premier ordre pour un échantillonneur passif	172
Figure 37 : Emplacement des sites d'échantillonnage en Seine (triangle bleu).....	179
Figure 38 : Comparaison de la capacité d'accumulation entre membranes LDPE et PDMS (dopage pendant 24h dans un mélange MeOH/eau - 20/80)	181
Figure 39 : Comparaison des rendements de dopage en fonction du solvant de dopage (dopage pendant 24h)	182
Figure 40 : Comparaison des pourcentages de récupération en fonction du solvant et du temps de dialyse	182
Figure 41 : Portoir en inox pour échantillonneurs passifs.....	184
Figure 42 : Comparaison des concentrations totales mesurées entre l'amont (en bleu) et l'aval (en gris) de Paris pour les 4 campagnes d'échantillonnage.....	188
Figure 43 : Concentrations moyennes dissoutes dans les différents rejets en Seine (STEP et RUTP) et dans la Seine	189
Figure 44 : Comparaison des concentrations en triclosan obtenues par échantillonnage passif et ponctuel, campagne de février 2016 (TCSpassif : concentration moyenne en TCS sur le temps	

d'exposition mesurée par échantillonneur passif ; TCSd : concentration dissoute en TCS mesurée par échantillonnage ponctuel)..... 190

Figure 45 : Comparaison des concentrations en triclocarban obtenues par échantillonnage passif et ponctuel, campagne de février 2016 (TCCpassif : concentration moyenne en TCC sur le temps d'exposition mesurée par échantillonneur passif ; TCCd : concentration dissoute en TCC mesurée par échantillonnage ponctuel)..... 191

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du triclosan (TCS) et du triclocarban (TCC)	26
Tableau 2 : Synthèse des domaines ou produits utilisant du triclosan et/ou du triclocarban	29
Tableau 3 : Données d'écotoxicité du triclosan et du triclocarban	33
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des principaux parabènes (d'après (Geara-Matta, 2012)).	35
Tableau 5 : Synthèse des domaines ou produits utilisant des parabènes (d'après (Eriksson et al., 2008), modifié).....	37
Tableau 6 : Données d'écotoxicité des parabènes	40
Tableau 7 : Volumes d'eaux domestiques rejetés par pays et pourcentages d'eaux grises associés ...	46
Tableau 8 : Volume d'eau consommé par habitant et par jour suivant les utilisations en France (en L/j/habitant) (d'après (Deshayes, 2015)).....	47
Tableau 9 : Paramètres globaux associés aux eaux grises : min-max (moyenne), et aux eaux vannes : moyenne (Bullermann M., 2001; Nolde, 1995)	48
Tableau 10 : Paramètres généraux par type d'eau grise.....	50
Tableau 11 : Sites, molécules suivies et méthodes d'échantillonnages des différentes études.....	52
Tableau 12 : Concentrations en triclosan et parabènes mesurées dans les eaux grises dans la littérature	54
Tableau 13 : Flux massiques de TCS et PB mesurés dans les eaux grises dans la littérature.....	57
Tableau 14 : Liste des paramètres globaux analysés et normes associées.....	61
Tableau 15 : Qualité des réactifs et produits chimiques.....	61
Tableau 16 : Volume extrait en fonction du type d'eau.....	62
Tableau 17 : Transition, tension du cône, énergie de collision et temps de rétention pour les analyses en UPLC-MSMS	65
Tableau 18 : Domaines d'application des gammes basse et haute d'étalonnage	66
Tableau 19 : Limites de quantification de la méthode UPLC-MSMS.....	67
Tableau 20 : Paramètres généraux associés aux eaux grises (moyenne, min - max) : cette étude et (Deshayes, 2015).....	74
Tableau 21 : Fréquences d'observation (%) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P) – Ensemble des eaux grises.....	77
Tableau 22 : Fréquences d'observation (%) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P) par type d'eau grise.....	78
Tableau 23 : Concentrations médianes totales (D+P) et (min-max) en parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux grises	79

Tableau 24 : Concentrations en parabènes et triclosan dans les eaux grises mixtes issues des douches et lavabos.....	86
Tableau 25 : Proportion médiane (%) et (d10 - d90) des parabènes, triclosan et triclocarban en phase dissoute dans les différentes eaux grises	90
Tableau 26 : Comparaison des flux calculés sur la base des concentrations moyennes et médianes (en gras) dans les différentes eaux grises	93
Tableau 27 : Comparaison des paramètres généraux associés aux eaux grises et aux décompositions (moyenne, min – max).....	99
Tableau 28 : Concentrations dissoutes en triclosan, triclocarban et parabènes associées aux différentes sources de contamination dans les eaux de douche.....	102
Tableau 29 : Contribution moyenne de chaque source potentielle de contamination dans les eaux de douche	104
Tableau 30 : Concentrations totales en parabènes associées aux différentes sources de contamination dans les eaux de lave-linge	105
Tableau 31 : Contribution moyenne de chaque source potentielle de contamination dans les eaux de lave-linge.....	106
Tableau 32 : Concentrations (ng.L ⁻¹) en triclosan et triclocarban en entrée et sortie de station d'épuration	115
Tableau 33 : Abattements des triclosan et triclocarban en station d'épuration des eaux usées	116
Tableau 34 : Teneurs (ng/g.ms) en triclosan et triclocarban dans la phase particulaire en entrée de station d'épuration	116
Tableau 35 : Concentrations (ng.L ⁻¹) en triclosan et triclocarban au cours du traitement et abattements associés en station d'épuration des eaux usées.....	117
Tableau 36 : Concentrations (ng.L ⁻¹) en parabènes en entrée et sortie de station d'épuration.....	122
Tableau 37 : Caractéristiques des émissaires étudiés (SIAAP 2010)	127
Tableau 38 : Paramètres généraux pour les émissaires de Seine Aval (SAV), Seine Centre (SEC), Seine Amont (SAM) et Marne Aval (MAV) : moyenne (écart-type) ; nombre de campagnes par site : 5	133
Tableau 39 : Fréquences d'observation (en %) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P*) sur l'ensemble des émissaires	136
Tableau 40 : Concentrations totales moyennes en parabènes (ng.L ⁻¹) et CV (%) pour tous les émissaires ; nombre de campagnes par site : 5	136
Tableau 41 : Proportion moyenne des parabènes en phase dissoute pour tous les émissaires	140
Tableau 42 : Concentrations totales moyennes en triclosan et triclocarban (ng.L ⁻¹) et CV (%) pour tous les émissaires ; nombre de campagnes par site : 5	142

Tableau 43 : Concentrations totales moyennes en triclosan et triclocarban (ng.L ⁻¹) et CV (%) obtenus pour chaque campagne	143
Tableau 44 : Pourcentage d'abattement total des paramètres généraux	149
Tableau 45 : Abattements moyens dans les stations d'épuration de Seine Centre et Seine Aval : calcul sur la base de l'hypothèse minimale (min) et maximale (max).....	152
Tableau 46 : Caractéristiques des déversements suivis (n=12)	156
Tableau 47 : Concentrations en parabènes, triclosan et triclocarban dans les déversoirs d'orage ...	157
Tableau 48 : Concentrations en triclosan et triclocarban dans les eaux de surface	165
Tableau 49 : Concentrations en parabènes dans les eaux de surface (en ng.L ⁻¹)	169
Tableau 50 : Protocoles utilisés pour les échantillonneurs passifs dans la littérature	175
Tableau 51 : Paramètres cinétiques et thermodynamiques des échantillonneurs passifs utilisés dans la littérature pour les TCS, TCC et MeTCS	177
Tableau 52 : Concentrations en TCS et TCC mesurées par échantillonneurs passifs dans la littérature	177
Tableau 53 : Constantes cinétiques et thermodynamiques (\pm écart-type) d'échange entre l'eau et le PDMS calibrées en laboratoire (Cosmet'eau, 2016).....	184
Tableau 54 : Fréquences d'observation (en %) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P*) sur l'ensemble des eaux de surface.....	186
Tableau 55 : Concentrations totales en triclosan, triclocarban et parabènes (ng.L ⁻¹) dans les eaux de surface	187
Tableau 56 : Proportion moyenne des triclosan, triclocarban et parabènes en phase dissoute pour les eaux de Seine.....	189

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Ac	Acétone
ADI	Dose admissible journalière (<i>acceptable daily intake</i> en anglais)
AP	alkylphénols
BuP	Butylparabène
BzP	Benzylparabène
CAA	Clichy-Achères-branche d'Argenteuil
CAB	Clichy-Achères-branche de Bezons
CE ₅₀	Concentration produisant 50 % de l'effet maximal observé
CI	Carbone inorganique
CIEAU	Centre d'information sur l'eau
CL ₅₀	Concentration conduisant à la mort de 50 % de l'effectif initial
COD	Carbone organique dissous
COFRAC	Comité français d'accréditation
COP	Carbone organique particulaire
COT	Carbone organique total
CT	Carbone total
DBO5	Demande biochimique en oxygène à 5 jours
DCM	Dichlorométhane
DCO	Demande chimique en oxygène
EB	Eaux brutes
ECHA	Agence européenne des produits chimiques (<i>European chemicals agency</i> en anglais)
EDI	Dose journalière estimée (<i>Estimated daily intake</i> en anglais)
EH	Équivalent habitant (calculé sur la base de la concentration en azote Kjeldhal)
EIL	Essai interlaboratoire
EtP	Éthylparabène
FAO	Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> en anglais)
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HetP	Heptylparabène
Ineris	Institut national de l'environnement industriel et des risques
IsoBuP	Isobutylparabène
isoPrP	Isopropylparabène
JECFA	Comité d'experts conjoints FAO/OMS sur les additifs alimentaires (<i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i> en anglais)
LDPE	<i>Low density polyethylene</i>
LOEC	Plus faible concentration pour laquelle un effet est observé (<i>Low observed effect concentration</i> en anglais)
MAV	Marne Aval
MEC	Concentration mesurée dans l'environnement (<i>Measured environmental concentration</i> en anglais)
MeOH	Méthanol

MeP	Méthylparabène
MES	Matières en suspension
MscL	Canal mécanosensible bactérien de grande conductance
MscS	Canal mécanosensible bactérien de faible conductance
N°CAS	Numéro d'enregistrement unique auprès de la banque de données de <i>Chemical Abstracts Service (CAS)</i>
NOEC	Concentration ne présentant pas d'effet (<i>No observed effect concentration</i> en anglais)
NPP	Nombre le plus probable
NTK	Azote Kjeldahl
OMS	Organisation mondiale de la santé
OPUR	Observatoire des Polluants Urbains en Île-de-France
PB	Parabène
PC	Poids corporel
PCP	Produits de soins corporels (<i>personal care products</i> en anglais)
PCPP	<i>Pharmaceuticals and personal care products</i>
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PES	Polyéthersulfone
PNEC	Plus forte concentration d'une substance sans risque pour l'environnement (<i>Predicted No Effect Concentration</i> en anglais)
POM	Polyoxyméthylène
PRC	<i>Performance reference compound</i>
PrP	Propylparabène
RUTP	Rejets urbains de temps de pluie
SAM	Seine Amont
SAN	Sèvres-Achères-branche de Nanterre
SAR	Sèvres-Achères-branche de Rueil
SAV	Seine Aval
SCCP	<i>Scientific Committee on Consumer Product</i>
SCCS	<i>Scientific Committee on Consumer Safety</i>
SEDIF	Syndicat des eaux d'Île-de-France
SEC	Seine Centre
SIAAP	Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne
SPMD	<i>Semi-permeable membrane device</i>
STEP	Station d'épuration des eaux usées
TCC	Triclocarban
TCS	Triclosan
TWA	<i>Time Weighted Average</i>
USEPA	Agence américaine de protection de l'environnement (<i>Environmental protection agency</i> en anglais)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Contexte scientifique et objectifs de la thèse

1.1. Contexte

Les micropolluants sont un « challenge pour les systèmes aquatiques » comme l'ont dit (Schwarzenbach et al., 2006) dans le journal *Science* et comme le prouvent les différents plans Micropolluants du Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer (2010, 2016). D'après ces auteurs, plusieurs thématiques de recherche concernant les micropolluants sont à développer : évaluer leur impact sur les milieux récepteurs, développer des technologies de traitement et réduire les émissions de micropolluants à la source (Schwarzenbach et al., 2006). Cette thèse vise à étudier ces questions à travers l'exemple des conservateurs et biocides utilisés dans les produits cosmétiques, mais aussi dans les produits pharmaceutiques et plus largement dans des produits courants de consommation : les parabènes (PB), le triclosan (TCS) et le triclocarban (TCC) (Bedoux et al., 2012; Haman et al., 2015). Ces substances sont problématiques du fait de leur large utilisation (Ficheux et al., 2015; Mintel database, 2015) et de leurs effets négatifs sur les écosystèmes aquatiques comme perturbateurs endocriniens ou inducteurs d'antibiorésistance (Brausch and Rand, 2011; Carey and McNamara, 2015; Gomez et al., 2005; Haman et al., 2015; SCCS, 2010; Yamamoto et al., 2011). L'occurrence de ces substances a été étudiée dans les eaux usées et les stations d'épuration (Bedoux et al., 2012; Gasperi et al., 2014; Haman et al., 2015) mais peu dans les eaux grises (Eriksson et al., 2009) et les eaux de surface en particulier en France (Botta et al., 2014). Ces substances ont été étudiées pour la première fois au Leesu lors de la thèse de (Geara-Matta, 2012) qui a mis en place une base de données sur les niveaux d'imprégnation dans les eaux résiduaires urbaines de deux agglomérations, Paris et Beyrouth, par temps sec, et qui a évalué l'efficacité des traitements présents dans différentes stations d'épuration : deux à Paris, une à Beyrouth. Ses travaux ont permis entre autre, et pour la première fois en France, d'estimer des flux annuels par équivalent habitant pour l'ensemble des composés suivis sur la base des concentrations mesurées dans les émissaires du réseau parisien.

Ces substances ont fait l'objet de controverses scientifiques (DeLeo and Sedlak, 2014; Halden, 2014a, 2014b) et d'une forte médiatisation, induisant des changements de pratiques. Suite à la prise de conscience par le grand public des dangers des parabènes évoqués dans une publication scientifique (Darbre et al., 2004), les parabènes qui étaient présents dans plus de 80 % des produits cosmétiques en 2010 (Fernandez et al., 2012) sont devenus de moins en moins fréquents (Intel database, 2015) avec la multiplication des mentions « sans parabène » et l'essor des produits biologiques dans le champ des cosmétiques (Bressy et al., 2016b). Ces changements de pratiques sont également dus à des

modifications récentes de la réglementation. En 2014, la Commission européenne a décidé de restreindre l'utilisation du TCS dans les produits cosmétiques (règlement n° 358/2014) alors qu'il était jusqu'alors autorisé à des concentrations maximales allant de 0,2 à 0,3 % selon le produit cosmétique considéré. Il est désormais interdit dans les mousses, les gels et les crèmes de rasage ainsi que les baumes après-rasage. En 2016, la réglementation s'est encore durcie avec la publication par la Commission européenne d'un règlement de non-approbation du TCS dans les produits biocides de la classe « type de produits 1¹ » (Décision d'exécution (UE) 2016/110 de la commission du 27 janvier 2016). La réglementation s'est également durcie pour les PB dans les cosmétiques (règlement n°1004/2014) avec un abaissement de la concentration maximale admissible à 0,14 % du BuP et du PrP et une interdiction de ces derniers dans les produits cosmétiques sans rinçage pour les enfants de moins de 3 ans. En dépit de ces travaux de recherche et ces changements de pratiques, des interrogations demeurent : (i) quant aux sources et au transfert des micropolluants jusqu'au milieu récepteur ; et (ii) sur les solutions possibles pour diminuer leurs rejets. En effet les travaux de (Botta et al., 2014) ont montré que ces substances se trouvaient en concentrations importantes dans les eaux de surface (de < LOQ à environ 1 µg.L⁻¹ dans les rivières françaises pour le méthylparabène) en dépit des abattements en station d'épuration forts évalués par (Geara-Matta, 2012), supérieurs à 97 %. Les solutions pour diminuer les rejets dans les milieux récepteurs peuvent en effet être de deux sortes : (i) à l'amont, et dans ce cas la question de l'origine de la contamination et de l'impact des habitudes de consommation sur la contamination du milieu récepteur se posent ; et (ii) à l'aval en améliorant les traitements d'épuration par l'intégration du traitement tertiaire, par exemple.

1.2.Objectifs

Dans ce contexte, l'objectif global de ce travail de thèse était d'étudier la dynamique des parabènes, du triclosan et du triclocarban dans le réseau d'assainissement de leur émission jusqu'au rejet au milieu récepteur.

Le **premier objectif** était de déterminer *l'origine de la contamination des eaux usées domestiques* par les parabènes, le triclosan et le triclocarban, et de vérifier si les produits cosmétiques en sont la source majoritaire.

Le **deuxième objectif** était de *suivre ces micropolluants dans le réseau d'assainissement et d'étudier leur dynamique lors de l'épuration* des eaux usées, en particulier par charbon actif dont l'utilisation émerge comme traitement tertiaire. Ce suivi doit nous permettre d'étudier *l'évolution temporelle des*

¹ Produits biocides utilisés pour l'hygiène humaine, appliqués sur la peau humaine ou le cuir chevelu ou en contact avec celle-ci ou celui-ci, dans le but principal de désinfecter la peau ou le cuir chevelu - <https://echa.europa.eu/fr/regulations/biocidal-products-regulation/product-types>

flux de parabènes dans les eaux usées domestiques suite aux changements de pratiques de consommation évoqués au paragraphe précédent.

Le **dernier objectif** était d'évaluer la *contamination du milieu récepteur* et d'évaluer les flux par temps sec et par temps de pluie qui en sont responsables. Pour étudier plus finement la dynamique en rivière, des membranes polymérique ont été utilisées comme échantillonneur passif pour étudier la spéciation et le devenir du triclosan et du triclocarban entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne.

1.3. Organisation du manuscrit

Ce manuscrit s'organise autour de quatre chapitres qui suivent le continuum *maison - réseau d'assainissement - milieu récepteur*.

Le **premier chapitre** appelé *Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes* est un résumé de la littérature qui a pour objectif de présenter les substances étudiées en se focalisant sur leurs propriétés physico-chimiques, leurs sources, leur réglementation et leurs effets toxiques et écotoxiques. Il vise à justifier l'intérêt environnemental de les étudier. La bibliographie concernant les autres chapitres est placée en début de chaque chapitre.

Le **deuxième chapitre** s'intéresse à la *Contamination en triclosan, triclocarban et parabènes des eaux domestiques*. Les eaux domestiques ont été étudiées en séparant les eaux grises et les eaux vannes, en collaboration avec Steven Deshayes dans le cadre de sa thèse (Deshayes, 2015).

Le **troisième chapitre**, intitulé *Niveaux de contamination rencontrés en triclosan, triclocarban et parabènes dans les eaux usées : émissaires, stations d'épuration des eaux usées et déversoirs d'orage*, s'intéresse à la dynamique des substances dans le réseau d'assainissement par temps sec et temps de pluie avec pour objectifs : (i) d'évaluer la contamination des eaux usées brutes, miroir des pratiques de consommation, et à son évolution depuis 2010 (Geara-Matta, 2012) ; et (ii) d'étudier l'efficacité des différentes étapes des traitements en station d'épuration (pré-traitements, traitements primaire et secondaire, traitement tertiaire par charbon actif), la partie sur le traitement tertiaire a été réalisée en collaboration avec la thèse de Romain Mailler (2015). Un volet sur la qualité des déversements par temps de pluie a également été mené.

Le **quatrième et dernier chapitre**, *Évaluation de la contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes. Mesure par échantillonnage ponctuel et passif*, a permis d'étudier le milieu aquatique récepteur. Dans cette partie une méthode d'échantillonnage passif a été optimisée pour le triclosan et le triclocarban dont le développement ne sera pas présenté dans ce manuscrit. Il fait l'objet du livrable 2.1 du projet Cosmet'eau (Bressy et al., 2016a).

2. Cadre de la recherche

Cette thèse a bénéficié d'une allocation doctorale du Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Elle s'inscrit dans deux programmes de recherche :

- le **programme OPUR** (Observatoire des Polluants Urbains en Île-de-France), porté par le Leesu et financé par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), le Conseil départemental du Val de Marne, le Conseil Départemental de la Seine-Saint-Denis, le Conseil Départemental des Hauts-de-Seine, le Conseil Départemental de la Seine-et-Marne, la Ville de Paris et Sépia Conseil. Le programme OPUR est un site atelier qui vise à améliorer les connaissances concernant la production et le transfert des polluants dans les eaux urbaines. Cette thèse s'inscrit dans la phase 4 (2012-2018) de ce programme et plus particulièrement dans le thème 3 sur les *Émissions dans les eaux usées domestiques et industrielles* et dans le thème 10.2 sur la *Caractérisation des eaux urbaines – vers de nouvelles méthodes chimiques de caractérisation*.

- le **projet Cosmet'eau** (Changements de pratiques dans les produits cosmétiques, des lanceurs d'alerte aux impacts sur les milieux aquatiques), porté par le Leesu et financé par l'Onema, l'Agence de l'Eau Seine Normandie et le Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer. Il s'appuie sur les produits cosmétiques pour comprendre comment des préoccupations de santé publique et d'environnement liées aux micropolluants peuvent être prises en compte par les pouvoirs publics, y compris les collectivités locales, les industriels et les consommateurs (Bressy et al., 2016b). Ce projet vise à comprendre les processus de lancement d'alerte et de sensibilisation des consommateurs et des pouvoirs publics, puis à analyser les pratiques de consommation et les moteurs de leur changement. Un autre objectif est d'évaluer la contamination des eaux urbaines et son évolution suite aux changements de pratiques. La finalité du projet est de proposer aux collectivités des outils pour anticiper ces changements de pratiques et les orienter vers ceux qui seraient les plus efficaces pour en limiter les rejets.

3. Valorisation de ce travail

3.1. Publications internationales et nationales

Gasperi, J.; Geara-Matta, D.; Lorgeoux, C.; Bressy, A.; **Zedek, S.**; Rocher V.; El Samrani A.; Chebbo, G.; Moilleron, R., First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: case of Paris conurbation (France), *Sci Total Environ*, 2014, **493**, 854-861.

Mailler, R.; Gasperi, J.; Coquet, Y.; Deshayes, S.; **Zedek, S.**; Cren-Olivé, C.; Cartiser, N.; Eudes, V.; Bressy, A.; Caupos, E.; Moilleron, R.; Chebbo, G.; Rocher V., Study of a large scale powdered activated carbon pilot: removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents, *Water Research*, 2015, **72**, 315-330.

Mailler, R.; Gasperi, J.; Coquet, Y.; Buleté, A.; Vuilliet, E.; Deshayes, S.; **Zedek, S.**; Mirande-Bret, C.; Eudes, V.; Bressy, A.; Caupos, E.; Moilleron, R.; Chebbo, G.; Rocher V., Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale, *Sci Total Environ*, 2016, **542**, Part A, 983-996.

Rocher V., Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Nauleau F., Rousselot O., Azimi S., Deshayes S., **Zedek S.**, Eudes V., Bressy A., Caupos E., Moilleron R., Chebbo G., Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 1 - Etude du procédé CarboPlus® à l'échelle du prototype. *Techniques Sciences et Méthodes*, 2016, **3**, 12-26.

3.2. Communications internationales et nationales

Removal of Emerging Micropollutants from WWTP Discharges: Is Activated Carbon Adsorption Suitable for Wastewater Application? Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., **Zedek S.**, Deshayes S., Bressy A., Caupos E., Moilleron R., Chebbo G., Rocher V., *International Conference on Environmental Science and Technology*, (Houston, USA), juin 2014 (Orale).

Loads of parabens, triclosan and triclocarban in greywater: are PCPs the main source of pollution?, **S. Zedek**, A. Bressy, S. Deshayes, V. Eudes, E. Caupos, R. Moilleron, *25th Annual Meeting SETAC Europe*, (Barcelone, Espagne), 3-7 May 2015 (Affiche).

Removal of emerging micropollutants from wastewater discharges by powdered and micro-grain activated carbons - Case study of the CarboPlus® process, R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, S. Deshayes, **S. Zedek**, S. Buleté, E. Vuilliet, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher, *25th Annual Meeting SETAC Europe*, (Barcelone, Espagne), 3-7 May 2015 (Orale).

Parabens and triclosan: from greywater to surface water at the Paris conurbation scale, R. Moilleron, A. Bressy, J. Gasperi, D. Geara, C. Lorgeoux, V. Rocher, **S. Zedek**, S. Deshayes, V. Eudes, *9th IWA Specialist Conference on Assessment and Control of Micropollutants and Hazardous Substances in Water (Singapore)*, 22-25 November 2015 (Affiche)

Triclosan, triclocarban and parabens in greywater: identification of their sources, **S. Zedek**, A. Bressy, S. Deshayes, V. Eudes, E. Caupos, R. Moilleron, *26th annual meeting of Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe* (Nantes, France), 22-26 May 2016 (Orale).

River contamination by biocides: passive sampling development and application to Paris conurbation, B. Bonnaud, **S. Zedek**, E. Caupos, R. Moilleron, A. Bressy, *Energy and environment knowledge week (E2KW), Paris (France)*, 28-29 October 2016 (Orale)

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le triclosan, le triclocarban et les parabènes

L'utilisation des produits cosmétiques² et pharmaceutiques (qui seront nommés par la suite par leur acronyme anglais PPCP pour *pharmaceuticals and personal care products*) entraîne le rejet dans l'environnement de plusieurs espèces chimiques. Parmi ces composés, on peut distinguer le triclosan (TCS), le triclocarban (TCC) et les parabènes (PB). Dans ce premier chapitre, les propriétés physico-chimiques, les sources d'émission et la toxicité de ces composés seront décrites. Leur réglementation sera également explorée. Les structures du TCS et du TCC étant proches (Coogan et al., 2007; Heidler and Halden, 2007; Villalain et al., 2001), ils seront traités ensemble.

1. Cas du triclosan et du triclocarban

1.1. Propriétés physico-chimiques

Le triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophénoxy) phénol ou TCS) est un agent antimicrobien mentionné en annexe IV du règlement (CE) n°1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques (UE, 2009), dit « Cosmétiques », qui remplace la Directive 76/768/CEE du Conseil sur le rapprochement des législations des États membres relatives aux produits cosmétiques. Le TCS est utilisé depuis plus de 40 ans comme antiseptique, désinfectant ou conservateur dans de nombreux produits de consommation tels que les cosmétiques, les matériaux plastiques, les jouets, etc. (Andersen, 2008; Eriksson et al., 2008; Soni et al., 2005). Les quantités vendues en Europe étaient de 450 tonnes en 2006 (SCCS, 2010) et entre 1 000 et 10 000 tonnes en 2011³. On le retrouve commercialisé sous différents noms, abréviations et dans des formulations tels que Irgasan® DP300, Irgasan® PG60, Irgacare® MP, Irgacide® LP10 ou encore Irgagard® B 1000 (SCCS, 2010). Il est peu volatil (pression de vapeur de $4 \cdot 10^{-6}$ mmHg à 20 °C), peu soluble dans l'eau (10 mg.L⁻¹ à 20 °C) et hydrophobe ($\log K_{ow} = 4,8$) (SCCS, 2010) (Tableau 1). Pour un pH > pKa (8,14 à 20 °C), le TCS se trouve sous une forme anionique. Le pKa du TCS est proche des pH environnementaux (7 - 8), on le retrouvera donc à la fois sous sa forme protonée (neutre) et anionique (ionisée). La fraction ionisée (F) peut se calculer en utilisation l'Équation 1 : (Canada., 2012; Tixier et al., 2002).

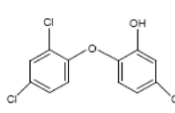
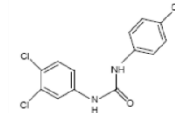
² Un produit cosmétique est défini comme « une substance ou préparation destinée à être mise en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain [...] en vue [...] de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect [...] » ([code de la santé publique, article L.5131-1](#))

³ Tonnage déclaré auprès de l'agence européenne des produits chimiques ECHA - <http://echa.europa.eu/fr>

Équation 1 :
$$F = \left(1 - \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}}}\right) \times 100$$

Le triclocarban (3,4,4'-trichlorocarbanilide ou TCC) est un agent antimicrobien et antifongique, commercialisé depuis près de soixante ans (Coogan et al., 2007; Ying and Kookana, 2007). Il est également peu volatil (pression de vapeur de 3.10^{-8} mmHg à 25 °C), peu soluble dans l'eau (0,11 mg.L⁻¹ à 20 °C) et hydrophobe (log K_{ow} = 4,2 - 6) (SCCP, 2005) (Tableau 1). Le TCC présente un pKa (12,7) très supérieur aux pH environnementaux, on le retrouvera donc très majoritairement sous sa forme protonée.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du triclosan (TCS) et du triclocarban (TCC)

CAS	Formule développée	M (g.mol ⁻¹)	E _b (°C)	P _t (°C)	pKa	Log K _{ow}	S (mg.L ⁻¹)	P° (mmHg)	K _H (atm.m ³ .mol ⁻¹)
TCS									
C₁₂H₇Cl₃O₂		289,5	280 - 290	57 ± 1	8,14 (20 °C)	4,8	10 (20 °C)	4.10 ⁻⁶ (20 °C)	1,5.10 ⁻⁷ (25 °C)
3380-34-5	Triclosan								
TCC									
C₁₃H₉Cl₃N₂O		315,6	434,57 ⁴	250 - 255	12,7	4,2 - 6	0,11 (20 °C)	3.10 ⁻⁸ (25 °C)	-
101-20-2	Triclocarban								

E_b : température d'ébullition ; P_t : température de fusion

1.2. Mode d'action

Un agent antimicrobien ou biocide est un composé qui peut altérer une cellule bactérienne par différentes voies à la fois ; certaines étant fonction de la concentration en biocide (Maillard, 2005). L'action du TCS se caractérise par une activité bactériostatique pour un large spectre de micro-organismes dont des bactéries à gram + et gram ⁻⁵, mais aussi des champignons et des levures (McAvoy et al., 2002; Ying and Kookana, 2007). (McDonnell and Russell, 1999) indiquent qu'à des faibles niveaux en TCS (sans pour autant donner d'ordre de grandeur si ce n'est des « concentrations subinhibitrices »), la croissance des bactéries était gravement altérée, ce qui indique donc une forte

⁴ Valeur estimée par le modèle EPI Suite (Ying and Kookana 2007).

⁵ Les bactéries Gram positif sont pour la plupart des germes non exigeants à structure unimembranée, c'est-à-dire qu'ils se cultivent facilement dans les milieux (cas des coques et de nombreux bacilles). Les bactéries à Gram positif sont mises en évidence par la coloration de Gram : elles donnent une couleur violette. A l'opposé, les bactéries Gram négatif apparaissent colorées en rose. Les bactéries à Gram négatif (comme la *Salmonella*) possèdent une double membrane et contiennent de nombreuses protéines.

interaction du TCS avec les bactéries. Pour des concentrations plus importantes, l'effet du TCS intervient plus vite et son action touche l'ensemble des phases de croissance. Par ailleurs, il a été également observé des différences significatives au niveau de la mortalité (Escalada et al., 2005). Cette mortalité peut être en partie expliquée par l'inhibition d'importantes voies métaboliques et de synthèse (McMurry et al., 1998). En effet, le TCS bloque la synthèse d'acides gras par l'inhibition de l'enzyme enoyl réductase (McMurry et al., 1998). Néanmoins selon (Villalain et al., 2001), la létalité induite par le TCS ne peut être expliquée par le seul blocage des voies de synthèse des acides gras mais également par des dommages appliqués aux membranes des bactéries. Les effets membranaires du TCS vont avoir pour conséquences de déstabiliser les structures de la membrane et donc de nuire à l'intégrité fonctionnelle de la membrane bactérienne et cela sans induire de lyse bactérienne (Guillen et al., 2004; Villalain et al., 2001).

Le mode d'action du TCC correspond à une adsorption non spécifique sur les membranes cellulaires, induisant une altération des protéines interstitielles et/ou une perte de la semi-perméabilité de la membrane. La conséquence directe est donc une perte d'ions et de molécules organiques par la cellule (SCCP, 2005). L'effet bactériostatique ou bactéricide du TCC est fonction de la concentration. Pour des concentrations d'application standard⁶, le TCC inhibe principalement la croissance de certaines bactéries et champignons (action à spectre limité) (SCCP, 2005).

1.3. Sources

Le TCS est utilisé en tant qu'agent conservateur, désinfectant et antiseptique dans trois domaines (Bedoux et al., 2012) :

- dans les produits cosmétiques ;
- dans les plastiques et matériaux à usage alimentaire ;
- dans le traitement des textiles.

Dans l'Union européenne, les produits cosmétiques apparaissent comme le domaine utilisant le plus le TCS avec 85 % du TCS total utilisé, suivi par les textiles (10 %) et les plastiques (5 %) (SCCS, 2010).

L'utilisation du TCS en tant que conservateur dans les cosmétiques est autorisée depuis 1986 avec une concentration maximale de 0,3 % (Directive du Conseil de l'Union Européenne, 76/768/CEE). Depuis 2013 le règlement n°1223/2009 du Parlement et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques impose une concentration maximale de 0,2 % dans les bains de bouche et interdit son utilisation dans les sprays. On va donc retrouver le TCS dans les dentifrices, les savons, les gels douche,

⁶ Dans les savons à une concentration de 2 % selon (Sabaliunas et al., 2003) et dans les cosmétiques à des concentrations comprises entre 0,5 et 1,5 % d'après (TCC-Consortium, 2002).

les fonds de teint, les bains de bouche ou encore les déodorants. Cependant, en 2014, la Commission européenne a décidé de restreindre l'utilisation du TCS dans les produits cosmétiques (règlement n° 358/2014) alors qu'il était jusqu'alors autorisé à des concentrations maximales allant de 0,2 à 0,3 % selon le produit cosmétique considéré. Il est désormais interdit dans les mousses, les gels et les crèmes de rasage ainsi que les baumes après-rasage. En 2016, la réglementation s'est encore durcie avec la publication par la Commission européenne d'un règlement de non-approbation du TCS dans les produits biocides de la classe « type de produits 1 » (Décision d'exécution (UE) 2016/110 de la commission du 27 janvier 2016). Il est donc désormais interdit dans les produits biocides utilisés pour l'hygiène humaine, appliqués sur la peau humaine ou le cuir chevelu ou en contact avec celle-ci ou celui-ci, dans le but principal de désinfecter la peau ou le cuir chevelu.

Une étude de surveillance de l'agence de protection environnementale Danoise a identifié le dentifrice comme le cosmétique contenant le plus de TCS (SCCS, 2010). Le TCS est également utilisé dans le domaine médical, notamment pour sa capacité à éliminer certains micro-organismes résistants comme le *staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline (MRSA) (Zafar et al., 1995). Par exemple, on va utiliser le TCS dans la solution de lavage d'un patient avant une chirurgie afin d'éliminer le MRSA, ou encore dans les fils de suture et les stents⁷ (Chew et al., 2005; Justinger et al., 2009; Wilcox et al., 2003). En Europe, le TCS était autorisé dans les matériaux en contact avec la nourriture avec une limite de 5 mg.kg⁻¹ de nourriture (EFSA, 2004). Il permettait d'empêcher le développement bactérien à la surface des aliments mais pas à l'intérieur même de la nourriture. Cependant, à partir de 2010 la décision 2010/169/EU⁸ a interdit l'usage du TCS dans les matériaux rentrant en contact avec la nourriture.

Dans l'UE, le triclosan ne peut pas être utilisé comme conservateur dans les denrées alimentaires, n'ayant pas été inclus dans l'annexe III de la Directive 95/2/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 février 1995 concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants (SCCS, 2010). Le triclosan n'est pas inscrit dans le règlement UE 2011/10 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, ce qui implique que le triclosan est interdit pour cet usage [tiré de la note INERIS sur le triclosan]. Récemment en avril 2014, le TCS a été interdit dans les produits de protection pour les revêtements (décision d'exécution 2014/227/UE) mais également dans les désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux, et les produits de protection des fibres, du cuir, du caoutchouc et des matériaux polymérisés.

⁷ Les stents sont des dispositifs placés dans les artères pour éviter qu'elles ne se bouchent.

⁸ Commission decision of 19 March 2010 concerning the non-inclusion of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether in the Union list of additives which may be used in the manufacture of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs under Directive 2002/72/EC.

Le TCC est principalement utilisé dans les savons solides et liquides, mais on le retrouve aussi dans les déodorants (en spray ou stick), des crèmes de rasage ou encore des shampoings (Coogan et al., 2007; Sabaliunas et al., 2003; Ying and Kookana, 2007). Le TCC peut être utilisé dans les cosmétiques à une concentration maximale de 0,2 % (règlement (CE) n° 1223/2009).

Les principaux domaines ou produits utilisant du TCS et/ou du TCC sont listés dans le Tableau 2.

Que ce soit le TCS ou le TCC, il n'existe à ce jour aucune réglementation en France visant à limiter leur rejet dans l'environnement. Ils ne sont d'ailleurs pas considérés comme des substances prioritaires par la directive cadre sur l'eau 2000/60/EC (modifiée). Cependant un rapport de l'Ineris préconise une norme de qualité environnementale (NQE) pour le TCS de 0,05 µg.L⁻¹ dans les eaux douces et de 23 µg.kg⁻¹ de matière sèche dans les sédiments d'eau douce (INERIS, 2012).

Tableau 2 : Synthèse des domaines ou produits utilisant du triclosan et/ou du triclocarban

Composé	Usage	Réglementation
TCS	Cosmétiques : shampoing, savon, crème, dentifrice, gel douche, déodorant, fond de teint, bain de bouche, etc.	0,3 % (Directive du Conseil de l'Union Européenne, 76/768/CEE) 0,2 % bain de bouche et 0 % spray (règlement (CE) n° 1223/2009)
		Restriction de l'usage à une liste de PCP : interdiction dans les mousses, les gels et les crèmes de rasage ainsi que les baumes après-rasage (règlement n° 358/2014)
		Interdiction dans les produits biocides utilisés pour l'hygiène humaine : appliqués sur la peau humaine ou le cuir chevelu ou en contact avec celle-ci ou celui-ci (Décision d'exécution (UE) 2016/110 de la commission du 27 janvier 2016).
	Matériaux et plastiques à usage alimentaire	5 mg.kg ⁻¹ de nourriture puis interdit (2010) (Directive européenne 2010/169/EU)
	Textiles	Interdiction (décision d'exécution 2014/227/UE)
TCC	Cosmétiques : shampoing, savon, crème de rasage, déodorant, etc.	0,2 % (règlement n°1223/2009) & 1,5 % dans le cas d'un produit destiné à être rincé (règlement (CE) n° 1223/2009)

1.4. Toxicité

De manière générale, les résultats d'écotoxicologie sont donnés sous forme de NOEC⁹ (concentration ne présentant pas d'effet), CE₁₀ (concentration produisant 10 % de l'effet maximal observé), CE₅₀ (concentration produisant 50 % de l'effet maximal observé) et CL₅₀ (concentration conduisant à la mort de 50 % de l'effectif initial). Les données d'écotoxicité du TCS et du TCC rapportées par quelques études scientifiques sont renseignées dans le Tableau 3.

Le risque écotoxicologique du TCS a pu être mis en évidence par plusieurs études. En effet, (Orvos et al., 2002) ont étudié l'effet de l'exposition au TCS sur la croissance de cinq espèces d'algues. Par exemple, l'espèce *Scenedesmus subspicatus* présente une CE₅₀ de 2,8 µg.L⁻¹ après 72 h d'exposition. Cette étude a également observé des effets toxiques aigus du TCS chez des daphnies (invertébrés) avec une CE₅₀ égale à 390 µg.L⁻¹. Ils ont également déterminé la NOEC dans le cas où le critère étudié est la reproduction : NOEC = 40 µg.L⁻¹. Une autre étude sur les daphnies conduite par (Flaherty and Dodson, 2005) a montré qu'une exposition chronique au TCS (10 µg.L⁻¹) entraînait une production de mâles deux fois plus importante que le groupe témoin. Cependant, dans le cas d'une exposition à un cocktail (médicaments et TCS), une diminution de 20 % des mâles était observée. Il semblerait donc que le TCS a un effet sur la reproduction. Chez les poissons, on a pu mesurer des CL₅₀ (96 h d'exposition) de 260 et 370 µg.L⁻¹ chez la tête-de-boule et le crapet arlequin respectivement (Orvos et al., 2002). Chez le poisson mâle *Gambusia Affinis*, l'administration de TCS (101 µg.L⁻¹) a conduit à l'expression d'un ARN messager de la vitellogénine qui normalement est uniquement présente chez la femelle mais également à la diminution du taux de spermatozoïdes. Le TCS pourrait donc agir comme perturbateur endocrinien et avoir un effet néfaste sur la reproduction (Raut and Angus, 2010).

Comme indiqué dans le Tableau 1, le TCS possède un pKa (8,14) proche de la gamme de pH observée dans les cours d'eau et les eaux usées. Cependant, (Fu et al., 2009) ont montré que le potentiel de bioconcentration (BCF) des molécules hydrophobes non ionisées était supérieur à celui de leur forme ionisée. Les organismes aquatiques auront donc tendance à plus absorber le TCS sous sa forme protonée que sous sa forme ionique. C'est d'ailleurs ce qui a été mis en évidence par (Schettgen, 1999) chez des poissons zèbres (*Brachydanio rerio*) en observant la bioconcentration du TCS pour différentes valeurs de pH (6, 7, 8 et 9). Ils ont obtenu des valeurs de BCF (± écart type) de 8700 (± 2632), 8150 (± 1417), 6350 (± 963) et 3700 (± 1232) respectivement à des pH de 6, 7, 8 et 9. La valeur du BCF diminue donc bien avec l'augmentation de la fraction ionisée. (Orvos et al., 2002) ont également étudié l'influence du pH sur la toxicité du TCS chez *Ceriodaphnia dubia*. Ils en sont arrivés à la conclusion que c'est la forme protonée du TCS qui est responsable de la majorité de la toxicité aiguë. La toxicité

⁹ NOEC : no observed effect concentration.

chronique du TCS est également affectée par le pH. En effet, les NOEC du TCS à pH = 7, basées sur le nombre de survivants et la reproduction, sont respectivement égales à 50 et 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, tandis qu'à pH = 8,5 elles sont égales à 339 et 182 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Il a également été rapporté par (Bedoux et al., 2012) que le TCS peut présenter des effets génotoxiques et cytotoxiques. De plus, plusieurs études indiquent que le TCS est plus toxique pour les communautés algales que pour toute autre microorganisme aquatique (Reiss et al., 2002). Or, les algues représentent un maillon important dans l'écosystème aquatique et leur altération pourrait conduire à une destruction de la balance écologique (Ricart et al., 2010).

Une étude comparative des CE_{50} chez *Daphnia magna* pour le TCS et différents composés organiques reconnus comme polluants émergents et faisant l'objet de surveillance dans l'environnement est illustrée Figure 1 (Geara-Matta, 2012). On peut notamment observer que des polluants comme les phtalates ($\text{CE}_{50} = 4 - 103 \text{ mg.L}^{-1}$) ou le bisphénol A ($\text{CE}_{50} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$) font l'objet de programme de surveillance alors que le TCS ($\text{CE}_{50} = 0,39 \text{ mg.L}^{-1}$) qui peut être considéré comme un composé très toxique n'est pas ou peu suivi. Le TCC serait lui considéré comme très hautement toxique par l'US-EPA avec une CE_{50} de 0,01 mg.L^{-1} chez *Daphnia magna* (Tamura et al., 2013) mais il ne fait pas lui non plus l'objet d'un programme de surveillance en France.

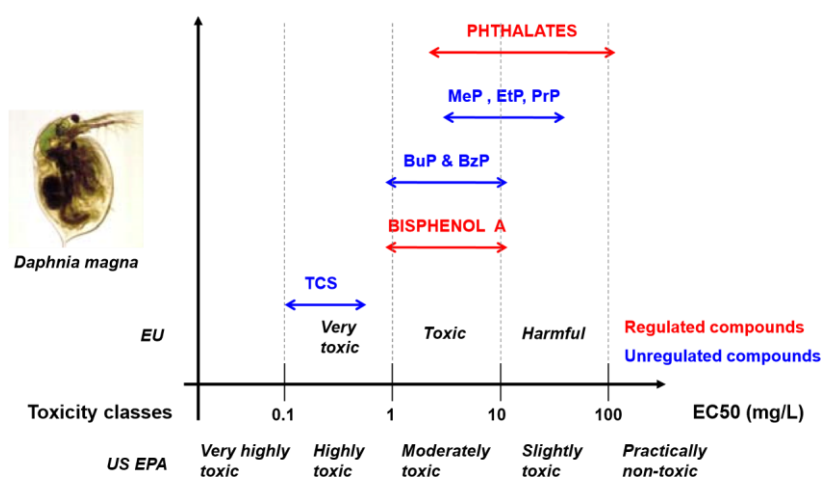


Figure 1 : Toxicité (CE_{50}) du triclosan, du bisphénol A, des parabènes et des phtalates pour *Daphnia magna* (Geara-Matta, 2012)

Le TCC est, pour sa part, beaucoup moins étudié alors que sa bioaccumulation a pu être observée chez les algues, les vers aquatiques et terrestres, les escargots (Coogan et al., 2007; Coogan and La Point, 2008; Higgins et al., 2009; Snyder et al., 2011). *In vitro*, le TCC a présenté des effets de perturbateur endocrinien sur des cellules de mammifère (Giudice and Young, 2010). Il a également été montré que le TCC favorise la production d'embryons chez un escargot d'eau douce (Giudice and Young, 2010). Chez *Lepomis macrochirus* (crapet arlequin), il entraîne une toxicité aiguë avec une CL_{50} égale à 97 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

¹ (TCC-Consortium, 2002). La NOEC du TCC pour *Daphnia magna* est de 2,9 µg.L⁻¹ (TCC-Consortium, 2002).

(Tamura et al., 2013) ont réalisé une étude écotoxicologique sur cinq agents antimicrobiens dont le TCS et le TCC. Le but était d'étudier la toxicité aiguë et chronique de ces composés sur trois organismes aquatiques conventionnels : (i) une algue verte (*Pseudokirchneriella subcapitata*), (ii) une daphnie (*Daphnia magna*) et (iii) un poisson (*Oryzias latipes* ou médaka). Chez l'algue verte, la toxicité aiguë la plus importante a été observée pour le TCS (CE₅₀ = 5,1 µg.L⁻¹) puis pour le TCC (CE₅₀ = 29 µg.L⁻¹). Les trois autres agents antimicrobiens (résorcinol, phénoxyéthanol et p-thymol) apparaissent beaucoup moins toxiques avec des CE₅₀ plus élevées de trois ordres de grandeur. Chez la daphnie et le poisson, le TCC a montré la toxicité aiguë la plus importante avec respectivement des CE₅₀ de 10 et 85 µg.L⁻¹. Les CE₅₀ des autres composés étant là encore de un à trois ordres de grandeur plus élevées. Concernant la toxicité chronique, les NOEC du TCS et du TCC varient entre 0,53 et 30 µg.L⁻¹ selon l'espèce considérée. En comparaison, les trois autres agents antimicrobiens présentent des NOEC allant de 170 à 130 000 µg.L⁻¹.

Des niveaux de concentrations toxiques pour les organismes aquatiques évoqués précédemment peuvent être retrouvés dans les effluents de STEP et les eaux de surface (Benjamin et al., 2009; Coogan et al., 2007; Lozano et al., 2013; Orvos et al., 2002).

Certains organismes développent des mécanismes de résistance au TCS et au TCC. C'est le cas de la bactérie *Escherichia coli* (*E. coli*) dont le gène FabI (ENR) peut muter en gène FabI [G93V] (SCCS, 2010) permettant à la bactérie de développer une résistance au TCS.

Le TCS et le TCC peuvent se transformer en des composés potentiellement plus toxiques et persistants. Le TCS peut, par exemple, se transformer en phénols chlorés et en éthers biphényles après chloration, en méthyltriclosan (MeTCS) après méthylation biologique ou encore en dibenzodioxines chlorées après photooxydation (Fiss et al., 2007; Lores et al., 2005; Rule et al., 2005). Le MeTCS est plus lipophile et persistant que le TCS ; il présente un potentiel de bioaccumulation chez les êtres vivants dont l'Homme également supérieur au TCS (Adolfsson-Erici et al., 2002; Lindstrom et al., 2002). Plusieurs études ont observé que le MeTCS s'accumule dans les tissus gras des poissons (M. E. Balmer et al., 2004) et encore plus dans les algues (Coogan et al., 2007). Le MeTCS est considéré comme persistant dans l'environnement, ce qui n'est pas le cas du TCS (Lindstrom et al., 2002).

Le TCC peut également subir des transformations une fois dans le milieu récepteur. En conditions anaérobies et réductrices, des processus de déchloration par des microorganismes transforment le TCC en dichlorocarbanilide (DCC), en monochlorocarbanilide et en carbanilide (Chiaia-Hernandez et al., 2013; Higgins et al., 2009; Miller et al., 2010, 2008; Venkatesan et al., 2012).

Tableau 3 : Données d'écotoxicité du triclosan et du triclocarban

Composé	Organisme	Effet observé	Résultat(s)	Référence	
TCS	<i>Scenedesmus subspicatus</i> (algue)	Croissance, 72 h	CE ₅₀ = 2,8 µg.L ⁻¹ NOEC / LOEC = 0,5 / 1,2	(Orvos et al., 2002)	
		Biomasse, 72 h	CE ₅₀ = 0,7 µg.L ⁻¹ NOEC / LOEC = 0,5 / 1,2		
	<i>Selenastrum capricornutum</i> (algue)	Croissance, 96 h	CE ₅₀ = 4,46 µg.L ⁻¹		
	<i>Skeletonema costatum</i> (algue)	Croissance, 96 h	CE ₅₀ > 66,0 µg.L ⁻¹		
	<i>Anabaena flos-aquae</i> (cyanobactérie)	Croissance, 96 h	CE ₅₀ = 0,97 µg.L ⁻¹		
	<i>Navicula pelliculosa</i> (algue)	Croissance, 96 h	CE ₅₀ = 19,1 µg.L ⁻¹		
	<i>Lemna gibba</i> (lentille d'eau)	Croissance, 96 h	CE ₅₀ > 62,5 µg.L ⁻¹		
	<i>Daphnia magna</i> (daphnie)	Croissance, 48 h	CE ₅₀ = 390 µg.L ⁻¹		
		Reproduction, 21 j	NOEC = 40 µg.L ⁻¹		
	Tête-de-boule (poisson)	Mort, 96 h	CE ₅₀ = 260 µg.L ⁻¹		
	Crapet arlequin (poisson)	Mort, 96 h	CE ₅₀ = 370 µg.L ⁻¹		
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (algue)	Croissance, 72 h	CE ₅₀ = 5,1 µg.L ⁻¹ NOEC = 0,53 µg.L ⁻¹		(Tamura et al., 2013)
		<i>Daphnia magna</i> (daphnie)	Immobilisation, 48 h		
	<i>Oryzias latipes</i> (poisson)	Mort, 96 h	CE ₅₀ = 210 µg.L ⁻¹		
	<i>Ceriodaphnia dubia</i> (daphnie)	Reproduction, 8 j	NOEC = 30 µg.L ⁻¹		
Larve de <i>Danio rerio</i> (poisson)		Pourcentage d'éclosion et de larves survivantes, 9 j	NOEC = 26 µg.L ⁻¹		
<i>Daphnia magna</i> (daphnie)	Reproduction, 21 j	NOEC = 2,9 µg.L ⁻¹	(TCC-Consortium, 2002)		
<i>Lepomis macrochirus</i> (poisson)	Mort, 96 h	CL ₅₀ = 97 µg.L ⁻¹			
<i>Salmo airdneri</i>	Mort, 96 h	CL ₅₀ = 120 µg.L ⁻¹			
TCC	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (algue)	Croissance, 3 j	NOEC > 10 µg.L ⁻¹ LOEC = 10 µg.L ⁻¹ IC ₅₀ = 17 µg.L ⁻¹	(Yang et al., 2008)	
		<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (algue)	Croissance, 72 h	CE ₅₀ = 29 µg.L ⁻¹ NOEC = 5,7 µg.L ⁻¹	
			<i>Daphnia magna</i> (daphnie)	Immobilisation, 48 h	
	<i>Oryzias latipes</i> (poisson)	Mort, 96 h	CE ₅₀ = 85 µg.L ⁻¹	(Tamura et al., 2013)	
	<i>Ceriodaphnia dubia</i> (daphnie)	Reproduction, 8 j	NOEC = 1,9 µg.L ⁻¹		
Larve de <i>Danio rerio</i> (poisson)		Pourcentage d'éclosion et de larves survivantes, 9 j	NOEC = 24 µg.L ⁻¹		

IC₅₀ = half maximal inhibitory concentration

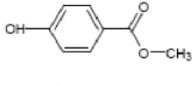
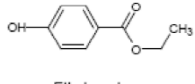
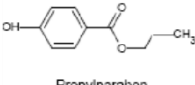
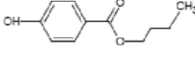
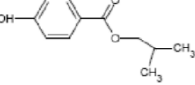
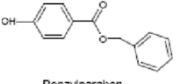
2. Cas des parabènes

2.1. Propriétés physico-chimiques

Les parabènes (PB) sont utilisés depuis 1920 pour leur propriété d'agent conservateur en remplacement d'un autre agent conservateur très toxique (le formaldéhyde). Les différents congénères sont commercialisés sous différents noms et abréviations tels que Nipagine® M (méthylparabène, MeP), Nipagine® A (éthylparabène, EtP), Nipazol® (propylparabène, PrP) ou encore Nipabutyl® (butylparabène, BuP) (Clariant, 2007). Dans l'industrie pharmaceutique, le méthylparabène est appelé parahydroxybenzoate de méthyle tandis que dans l'industrie alimentaire il est nommé E218. Les parabènes sont le résultat d'une réaction d'estérification entre l'acide *p*-hydroxybenzoïque et un alcool dont la longueur de la chaîne alkyle et la conformation peuvent varier. Ce sont donc des esters de l'acide parahydroxybenzoïque ou parahydroxybenzoate d'alkyles. La longueur de la chaîne alkyle va définir le spectre d'action du composé sur les micro-organismes mais également les effets indésirables. Les PB peuvent être soit utilisés seuls ou bien en association avec d'autres PB pour augmenter leur action et leur efficacité. Les propriétés physico-chimiques des principaux PB sont regroupées dans le Tableau 4.

Avec un pKa moyen de 8,2 les PB sont des acides faibles. En comparaison avec le TCS et le TCC, ce sont des composés plus solubles dans l'eau (avec des solubilités allant de 200 mg.L⁻¹ pour le BuP à 2500 mg.L⁻¹ pour le MeP). Par ailleurs, plus leur chaîne alkyle est longue, plus ils sont hydrophobes (logK_{ow} élevé) et moins ils sont solubles dans l'eau. Ils sont stables dans l'air et résistent à l'hydrolyse en solutions acides (Eriksson et al., 2009; Soni et al., 2005).

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des principaux parabènes (d'après (Gera-Matta, 2012))

CAS	Formule développée	M (g.mol ⁻¹)	E _b (°C)	P _t (°C)	pKa	logK _{ow}	S (mg.L ⁻¹)	P° (mmHg)	K _H (atm.m ³ .mol ⁻¹)
MeP									
C₈H₈O₃ 99-73-3	 Méthylparaben	152,15	270-280	131	8,4	1,96	2,5x10 ³	2,37x 10 ⁻⁴ (25°C)	2,37x 10 ⁻⁴ (25°C)
EtP									
C₉H₁₀O₃ 120-47-8	 Ethylparaben	166,17	297-298	116	8,34	2,47	8,85x10 ²	9,29x10 ⁻⁵ (25°C)	4,79x10 ⁻⁹
PrP									
C₁₀H₁₂O₃ 94-13-3	 Propylparaben	180,20	-	96-97	7,91	3,04	5x10 ²	5,55x10 ⁻⁴ (25°C)	6,37x10 ⁻⁹
BuP									
C₁₁H₁₄O₃ 94-26-8	 Butylparaben	194,23	-	68-69	8,47	3,57	2,07x10 ²	1,86x10 ⁻⁴	8,45x10 ⁻⁹
IsoBuP									
C₁₁H₁₄O₃ 4247-02-3	 Isobutylparaben	194,23	-	-	8,17	3,27	-	-	-
BzP									
C₁₄H₁₄O₃ 94-18-8	 Benzylparaben	228,08	-	-	8,18	3,61	-	-	-

3.3.2.2. Mode d'action

Les PB apparaissent très efficaces vis-à-vis des levures, moisissures, champignons et bactéries gram + (efficacité moins importante chez les bactéries gram -) (Andersen, 2008). L'activité antimicrobienne des PB est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle (BuP > PrP > EtP > MeP) (Routledge et al., 1998). Les PB à chaîne courte (MeP, EtP et PrP) demeurent néanmoins les plus utilisés car ils sont les plus solubles. En effet, la réplication microbienne se déroulant en phase aqueuse, c'est la quantité de parabène en phase dissoute qui va définir la capacité du conservateur (Routledge et al., 1998).

Le mécanisme d'action des PB sur les microorganismes est à ce jour encore mal connu (Nguyen et al., 2005) mais il semblerait que ce soit des actions au niveau de la membrane cellulaire et de la paroi cellulosique ainsi que sur les mitochondries (Soni et al., 2005). Une hypothèse de lyse cellulaire a néanmoins été avancée par (Nguyen et al., 2005) selon laquelle les parabènes activeraient les canaux

membranaires Mscl et MscS. Ces canaux qui sont responsables de la régulation de la pression osmotique s'ouvriraient anormalement et entraîneraient une lyse des bactéries.

3.4.2.3. Sources

De par leurs propriétés organoleptiques, leur inertie chimique, leur large spectre d'activité (champignons, levures, bactéries), leur coût, leur stabilité vis-à-vis du pH et de la température, les PB sont des conservateurs très utilisés dans plusieurs domaines (Dodson et al., 2012; Eriksson et al., 2008; Lee et al., 2005) :

- dans les produits cosmétiques ;
- dans la nourriture ;
- dans les produits de nettoyage ;
- dans les produits pharmaceutiques.

L'ensemble des produits ou domaines utilisant les PB comme conservateur ainsi que les réglementations associées sont listés Tableau 5.

Une étude de l'agence française de sécurité sanitaire des produits de santé a rapporté que 80 % des produits cosmétiques contenaient des PB¹⁰. Plus récemment en Espagne, une enquête sur 215 produits cosmétiques a montré que 99 % des crèmes et lotions et 77 % des démaquillants contenaient des PB (Tavares et al., 2009). Néanmoins, les niveaux de PB dans les cosmétiques sont réglementés. En effet, le règlement (CE) n° 1223/2009 autorise une concentration maximale dans les produits de 0,4 % (en masse) pour un seul PB et de 0,8 % (en masse) pour un mélange de PB. Récemment, la réglementation européenne (règlement n°1004/2014) sur les PB dans les cosmétiques s'est durcie avec un abaissement à une concentration maximale de 0,14 % du BuP et du PrP. De plus, ces derniers sont interdits dans les produits cosmétiques sans rinçage pour les enfants de moins de 3 ans. Les PB à chaîne courte sont plutôt utilisés dans les suspensions aqueuses (shampoing) et les savons liquides tandis que les PB à chaîne longue (BuP et isoBuP) sont utilisés dans crèmes à base d'huile (Eriksson et al., 2009). La Directive européenne 95/2/EC autorise le MeP, l'EtP et le PrP en tant qu'additifs alimentaires avec les numéros suivants : MeP E218 (sel : E219), EtP E214 (sel : E215) et le PrP E216 (sel : E217). Cependant, depuis 2006 le PrP n'est plus autorisé en tant qu'additif alimentaire (Directive 2006/52/EC).

Les produits de nettoyage sont réglementés par la Directive sur les détergents 648/2004 qui autorise l'utilisation de conservateurs avec obligation de renseignement sur l'emballage.

Comme le TCS et le TCC, les PB ne font pas l'objet d'un suivi réglementé dans l'environnement et ne sont pas considérés comme des substances prioritaires. Pourtant, dans le cadre d'une étude

¹⁰ AFSSAPS (2005) : http://afssaps.sante.fr/var/afssaps_site/storage/original/application/a883d0cde4c22647b31ca8ef61640fb1.pdf

prospective menée par l'Onema et l'Ineris, les PB sont apparus comme omniprésents dans les eaux de surface françaises (Botta and Dulio, 2014). Ils ont d'ailleurs été inscrits sur la liste des « substances pertinentes à surveiller ».

Les PB sont produits de manière naturelle par plusieurs plantes et bactéries (Peng et al., 2006; Soni et al., 2005; von Woedtke et al., 1999). On a, par exemple, retrouvé du MeP dans les graines de pamplemousse mais aussi dans le mûrier et la vanille.

Tableau 5 : Synthèse des domaines ou produits utilisant des parabènes (d'après (Eriksson et al., 2008), modifié)

Domaine d'activité	Usage	Réglementation
Produits de soin	Cosmétiques : cosmétiques, shampoing, dentifrice, crème solaire, fond de teint, gel	0,4 % pour le MeP et l'EtP, 0,14 % pour le PrP et le BuP, 0,8 % pour un mélange de PB, interdiction du PrP et BuP quand produit sans rinçage et enfant moins de 3 ans (règlement (CE) n° 1223/2009 et n°1004/2014)
	Produits de soin pour animaux de compagnie	-
Produits pharmaceutiques	Produits pharmaceutiques : oral, vaginal et solution d'injection, produits de soin à usage médical	-
	Produits pharmaceutiques pour animaux : oral, solution d'injection et en intra-mammaire	-
Nourriture	D'origine européenne : viande, bonbons, boissons, compléments alimentaires	MeP et EtP autorisés (Directive européenne 95/2/EC et 2006/52/EC)
	D'origine non européenne : sauce soja, assaisonnement, produits de boulangerie, boissons, confiture sucrée artificielle, gelée et sirop	-
Produits à usage domestique ou industriel	Produits domestiques : produits de nettoyage, emballage en PEBD (polyéthylène basse densité), papier, lubrifiant à usage sexuel, colorant pour textile	Produits de nettoyage : renseignement sur étiquette de leur présence (Directive européenne sur les détergents 648/2004)
	Pesticide : embaumement et préservation des animaux	-
	Peinture, laques et vernis : peinture à base d'eau, peinture en spray, verre et porcelaine de couleur	-

3.5.2.4. Toxicité

Plusieurs études ont pu, d'ores et déjà, démontrer le potentiel de perturbateur endocrinien des parabènes. L'effet oestrogénique des parabènes a été démontré *in vitro* en comparaison avec celui du 17 β -œstradiol (œstrogène d'origine naturelle) (Blair et al., 2000; Byford et al., 2002; Okubo et al., 2001; Routledge et al., 1998). (Routledge et al., 1998) ont mesuré le pouvoir oestrogénique du MeP, EtP, PrP et BuP avec respectivement des activités 2 500 000, 150 000, 30 000 et 10 000 fois plus faibles que celui du 17 β -œstradiol. (Byford et al., 2002) ont pour leur part déterminé l'inhibition compétitive induite par la présence de MeP, EtP, PrP et BuP avec respectivement 21, 54, 77 et 86 % d'inhibition. *In vivo*, l'exposition au BuP (1200 mg/kg/j, voie orale pendant 3 jours) chez le rat et au BzP (33 mg/kg.souris/j, voie sous-cutanée pendant 3 jours) a conduit à une prise de poids significative de l'utérus des sujets. Les PB ont également un effet sur la reproduction masculine. Plusieurs expériences sur des souris et rats (exposition au BuP et PrP) ont mené à une diminution de la quantité de spermatozoïdes (jusqu'à 40 %) et à une diminution de la concentration en testostérone (Kang et al., 2002; Oishi, 2002a, 2002b, 2001). Un des mécanismes pouvant expliquer l'impact des PB sur la reproduction est leur toxicité pour les mitochondries. En effet, (Tavares et al., 2009) ont pu observer un effet toxique des PB sur les mitochondries des testicules et cela à de faibles concentrations.

Les données d'écotoxicité des PB rapportées sont renseignées dans le Tableau 6. Des effets de perturbateurs endocriniens ont pu être observés sur des organismes aquatiques tels que les truites arc-en-ciel et le médaka (Alslev et al., 2005; Bjerregaard et al., 2003; Inui et al., 2003; Pedersen et al., 2000).

La toxicité aiguë et chronique des parabènes vis-à-vis des organismes aquatiques est généralement proportionnelle à longueur de la chaîne alkyle : BzP > BuP > PrP > EtP > MeP (Bazin et al., 2010; Dobbins et al., 2009; Yamamoto et al., 2011). En effet, plus un composé est hydrophobe et plus il aura tendance à s'accumuler dans les organismes vivants où il pourra alors exercer son effet (Yamamoto et al., 2011). (Dobbins et al., 2009) ont étudié la toxicité aiguë et chronique de sept parabènes (MeP, EtP, PrP, isoPrP, BuP, isoBuP et BzP) sur des larves de poisson (*Pimephales promelas* ou méné à tête de boule) et des cladocères ou puces d'eau (*Daphnia magna*). Pour les tests de toxicité aiguë, les valeurs de CL₅₀ pour *Daphnia magna* et *Pimephales promelas* varient respectivement de 4,0 (BzP) à 24,6 mg.L⁻¹ (MeP) et de 3,0 (BzP) à plus de 160 mg.L⁻¹ (MeP). Au regard de ces CL₅₀, les PB semblent autant affecter les deux espèces, à l'exception du MeP auquel *Pimephales promelas* apparait beaucoup moins sensible. Des LOEC¹¹ ont également pu être déterminées dans le cadre des tests de toxicité chronique. Dans le cas où l'effet observé est la croissance, les valeurs de LOEC pour *Daphnia magna* et *Pimephales*

¹¹ LOEC : low observed concentration effect ou plus faible concentration pour laquelle un effet est observé.

promelas varient respectivement de 0,1 (BzP) à 9,0 mg.L⁻¹ (EtP) et de 1,0 (BuP) à plus de 25,0 mg.L⁻¹ (MeP). L'effet des PB sur la reproduction a également été étudié chez *Daphnia magna*. Contrairement à ce qu'il avait été observé précédemment, les PB à chaîne courte (MeP, EtP et isoPrP) qui sont les moins lipophiles présentent un effet sur la reproduction pour des concentrations plus basses que les autres congénères avec des LOEC allant de 1,5 (MeP) à 2,0 mg.L⁻¹ (isoPrP).

Une étude plus récente menée par (Yamamoto et al., 2011) s'est également intéressée à l'écotoxicité des PB (MeP, EtP, PrP, isoPrP, BuP, isoBuP et BzP). Des tests de toxicité aiguë et chronique ont été conduits sur trois organismes vivants différents : des poissons (médaka, *Oryzias latipes*), des cladocères (*Daphnia magna*) et des algues vertes (*Pseudokirchneriella subcapitata*). Pour les tests de toxicité aiguë, des CE₅₀ et CL₅₀ allant 730 (BzP, médaka) à 80 000 µg.L⁻¹ (MeP, algue verte) ont été déterminées pour chacune des espèces. *Daphnia magna* présentent les valeurs de CE₅₀ et CL₅₀ les plus faibles (à l'exception du BzP), ce qui indique une plus grande sensibilité aux PB que les deux autres organismes. Enfin, le BzP s'est révélé être le composé le plus toxique chez les trois espèces (toxicité équivalente à l'isoBuP chez *Daphnia magna*) alors que le MeP est le moins toxique (avec des CE₅₀ et CL₅₀ allant de 34 000 (*Daphnia magna*) à 80 000 µg.L⁻¹ (algue verte)). Pour les tests de toxicité chronique, des NOEC ont été déterminées chez *Daphnia magna* et *Pseudokirchneriella subcapitata*. De la même manière, les PB à chaîne courte apparaissent les moins toxiques avec des NOEC allant de 7400 (PrP, algue verte) à 21 000 µg.L⁻¹ (MeP, algue verte). Enfin, comme pour les tests de toxicité aiguë, *Daphnia magna* présente une plus grande sensibilité aux PB à chaîne courte (NOEC d'un ordre de grandeur plus faible que pour l'algue verte). Le BuP, l'isoBuP et le BzP sont plus toxiques pour ces deux organismes avec des NOEC comprises entre 520 (BzP, algue verte) et 840 µg.L⁻¹ (BzP, *Daphnia magna*). (Yamamoto et al., 2011) ont également mis en évidence que les PB induisaient la production de vitellogénine chez les médakas mâles. De plus, au moyen d'analyses de micropuces à ADN, ils ont pu observer que pour une concentration en MeP de 10 µg.L⁻¹, treize gènes (dont des gènes régulés par l'œstrogène tels que vitellogénine 2, choriogénine L, etc.) étaient surexprimés pendant que dix autres étaient inhibés.

Chez les mammifères marins, des concentrations en PB de plusieurs centaines de ng.g⁻¹ de matière fraîche ont été retrouvées (Xue et al., 2015). Cependant, les PB ne sont pas considérés comme bioaccumulables selon les critères du règlement REACH. De plus, au regard des courtes demi-vies des PB, ces derniers ne sont pas considérés comme persistants dans l'eau. En effet, les PB à chaîne courte sont biodégradés rapidement en milieux aqueux (Eriksson et al., 2009; Haman, 2014). Le BuP est dégradé plus lentement avec une demi-vie d'environ 13,5 h. Le BzP, qui est résistant à l'hydrolyse mais est photodégradable, présente une demi-vie d'environ 13 h (Lin et al., 2011; Yamamoto et al., 2007). Comme pour les TCS et TCC, les PB peuvent se dégrader au cours de leur passage en STEP et dans l'environnement. Ils peuvent par exemple être convertis en dérivés halogénés tels que des dérivés dichlorés. Ces produits de dégradation peuvent être plus persistants et toxiques que les PB eux-mêmes

(Haman, 2014). De la même manière, les PB peuvent être oxydés par le radical hydroxyle ·OH au cours du traitement des eaux usées par oxydation avancée ou bien naturellement par transformation photochimique dans les eaux de surface. Les ·OH-additions et H-abstractions peuvent conduire à la formation de produits plus toxiques (Gao et al., 2016).

Tableau 6 : Données d'écotoxicité des parabènes

Organisme	Effet observé	NOEC ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LOEC ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CE ₅₀ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CL ₅₀ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Référence
Médaka, <i>Oryzias latipes</i> (poisson)	Mort, 96 h (CL ₅₀) Production de vitellogénine, 14 j (NOEC)	MeP : 160			MeP : 63000	
		EtP : 80			EtP : 14000	
		isoPrP : 50			isoPrP : 4500	
		PrP : 40	-	-	PrP : 4900	
		isoBuP : 20			isoBuP : 4600	
		BuP : 30			BuP : 3100	
		BzP : 20			BzP : 730	
<i>Daphnia magna</i> (daphnie)	Immobilisation, 48 h (CE ₅₀) Immobilisation, 21 j (NOEC)	MeP : 2400		MeP : 34000		
		EtP : 1600		EtP : 7400		
		isoPrP : 1200		isoPrP : 3500		
		PrP : 1100	-	PrP : 2000	-	(Yamamoto et al., 2011)
		isoBuP : 640		isoBuP : 3300		
		BuP : 800		BuP : 1900		
		BzP : 840		BzP : 2100		
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (algue)	Croissance, 72 h (CE ₅₀) Croissance, 72 h (NOEC)	MeP : 21000		MeP : 80000		
		EtP : 18000		EtP : 52000		
		isoPrP : 11000		isoPrP : 48000		
		PrP : 7400	-	PrP : 36000	-	
		isoBuP : 600		isoBuP : 4000		
		BuP : 800		BuP : 9500		
		BzP : 520		BzP : 1200		
<i>Tetrahymena thermophile</i> (protozoaire)	Croissance, 24 h (CE ₅₀ , LOEC)		MeP : 11500	MeP : 54000		
			EtP : 10700	EtP : 25000		(Bazin et al., 2010)
			PrP : 2600	PrP : 9700		
		BuP : 2500	BuP : 5300			

Organisme	Effet observé	NOEC ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LOEC ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CE ₅₀ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CL ₅₀ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Référence			
<i>Photobacterium leiognathi</i> (bactérie)	Luminescence, 15 min (CE ₅₀ , LOEC) Luminescence, 30 min (CE ₅₀)	-	BzP : 4800	BzP : 4300					
			MeP : 8500	MeP : 31000					
			EtP : 5500	MeP : 35000					
			PrP : 4500	EtP : 19000					
			BuP : 1120	EtP : 24000					
			BzP : 250	PrP : 21000					
				PrP : 25000					
				BuP : 3700					
				BuP : 4300					
				BzP : 1300					
	BzP : 1600								
<i>V. fischeri</i> (bactérie)	Luminescence, 15 min (CE ₅₀ , LOEC) Luminescence, 30 min (CE ₅₀)	-	EtP : 550	EtP : 2500					
			PrP : 900	EtP : 2700					
			BuP : 700	PrP : 2500					
			BzP : 20	PrP : 2600					
				BuP : 2500					
				BuP : 2800					
				BzP : 110					
				BzP : 110					
			<i>Daphnia magna</i> (daphnie)	Immobilisation, 48 h (CE ₅₀ , LOEC)	-	MeP : 15000	MeP : 21000		
						EtP : 12000	EtP : 23000		
PrP : 6000	PrP : 7000								
BuP : 3200	BuP : 6000								
BzP : 1200	BzP : 6000								
MeP : 6000		MeP : 24600							
	MeP : 1500	EtP : 18700							
Mort, 48 h (CL ₅₀)	EtP : 9000	isoPrP : 8500							
<i>Daphnia magna</i> (daphnie)	Croissance, 10 j (LOEC) Reproduction, 10 j (LOEC)	-				EtP : 2300		PrP : 12300	(Dobbins et al., 2009)
						isoPrP : 4000		isoBuP : 7600	
			isoPrP : 2000		BuP : 5300				
			PrP : 4000		BzP : 4000				
			PrP : 6000						

Organisme	Effet observé	NOEC ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LOEC ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CE ₅₀ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CL ₅₀ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Référence
<i>Pimephales promelas</i> (poisson)	Mort, 48 h (CL ₅₀) Croissance, 7 j (LOEC)		isoBuP : 300			
			isoBuP : 2000			
			BuP : 200			
			BuP : 2600			
			BzP : 100			
			BzP : 2000			
			MeP : 25000			MeP : >160000
			EtP : 17000			EtP : 34300
			isoPrP : 9000			isoPrP : 17500
			PrP : 2500			PrP : 9700
			isoBuP : 3500			isoBuP : 6900
			BuP : 1000			BuP : 4200
	BzP : 1700			BzP : 3300		

3. Conclusion sur l'état de l'art

En raison de l'activité bactériostatique du TCS pour un large spectre de microorganismes (McAvoy et al., 2002; Ying and Kookana, 2007), de l'activité antimicrobienne et antifongique du TCC (Coogan et al., 2007; Ying and Kookana, 2007) et de l'efficacité antimicrobienne des PB (pour les champignons, levures et bactéries) (Andersen, 2008), ces composés sont utilisés comme agent antiseptique, désinfectant ou conservateur dans un large panel de produits. Ils se retrouvent de fait dans des PCP, des produits pharmaceutiques et alimentaires, des produits d'entretien, les textiles, etc. (Bedoux et al., 2012; Eriksson et al., 2008).

Cependant, de très nombreuses études ont mis en évidence le potentiel toxique et écotoxique de ces conservateurs. Le TCS est suspecté d'être un perturbateur endocrinien, d'avoir un impact sur la reproduction, de présenter des effets génotoxiques et cytotoxiques (Bedoux et al., 2012; Raut and Angus, 2010). Il présente également une toxicité aiguë et chronique pour plusieurs organismes aquatiques (algues, daphnies, poissons) (Flaherty and Dodson, 2005; Orvos et al., 2002). Enfin, la toxicité du TCS est plus importante lorsque le pH du milieu est inférieur à son pKa (8,14) car les organismes aquatiques absorbent préférentiellement le TCS sous sa forme protonée ($\text{pH} < \text{pKa}$). Ainsi quand $\text{pH} < \text{pKa}$, (Schettgen, 1999) observe des facteurs de bioconcentration plus importants chez des poissons zèbres, (Orvos et al., 2002) rapportent une toxicité aiguë et chronique plus importante chez

daphnia magna. La toxicité du TCC, bien que moins étudiée, a mis en évidence sa capacité à se bioaccumuler dans les algues, les vers aquatiques et terrestres, les escargots (Coogan et al., 2007; Coogan and La Point, 2008; Higgins et al., 2009; Snyder et al., 2011). Le TCC est également suspecté d'être un perturbateur endocrinien (Giudice and Young, 2010), d'avoir un effet sur la reproduction (Giudice and Young, 2010) et de présenter un effet toxique (aiguë et chronique) chez des poissons, algues et daphnies (Tamura et al., 2013; TCC-Consortium, 2002). De plus, le TCS et le TCC peuvent se transformer en des composés potentiellement plus toxiques et persistants comme le MeTCS. Ce dernier plus lipophile et persistant que le TCS, présente un potentiel de bioaccumulation chez les êtres vivants supérieur au TCS (Adolfsson-Erici et al., 2002; Lindstrom et al., 2002).

Plusieurs études ont démontré le potentiel de perturbateur endocrinien des PB et notamment par un effet œstrogène (Blair et al., 2000; Byford et al., 2002; Okubo et al., 2001; Routledge et al., 1998). Les PB ont également un effet sur la reproduction masculine : chez des souris et rats, l'exposition aux PB a mené à une diminution de la quantité de spermatozoïdes (jusqu'à 40 %) et à une diminution de la concentration en testostérone (Kang et al., 2002; Oishi, 2002a, 2002b, 2001). La toxicité des PB vis-à-vis des organismes aquatiques (poisson, algue, daphnie, bactérie) a été rapportée par plusieurs études (Bazin et al., 2010; Dobbins et al., 2009; Gomez et al., 2005; Yamamoto et al., 2011). De plus, les PB peuvent se transformer lors de l'épuration des eaux usées ou dans l'environnement en dérivés halogénés plus persistants et toxiques que les PB eux-mêmes (Haman, 2014). Cependant, les PB ne sont pas bioaccumulables selon les critères du règlement REACH. Enfin, au regard des temps de demi-vies courts des PB (< 13,5 h), ces derniers ne sont pas considérés comme persistants dans l'eau. Pourtant, en France, récemment dans le cadre d'une étude prospective menée par l'Onema et l'Ineris (Botta and Dulio, 2014), l'omniprésence des parabènes a été mise en évidence dans les eaux de surface.

En dépit de la toxicité des TCS, TCC et PB, et bien que la législation sur l'utilisation de ces composés se soit durcie récemment (règlements n°1004/2014 et n° 358/2014 de la Commission Européenne, Décision d'exécution (UE) 2016/110 de la commission du 27 janvier 2016), ils demeurent autorisés dans l'Union européenne dans de nombreux produits. De même, ils font l'objet d'aucun suivi réglementaire dans l'environnement. En France, peu d'études (Botta and Dulio, 2014; Gasperi et al., 2014) se sont intéressées à ces conservateurs tant dans les eaux urbaines que dans le milieu récepteur. Aussi le prochain chapitre aura pour objectif de préciser l'origine des parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux grises afin d'identifier d'éventuels leviers de limitation à la source de transfert de ces contaminants vers les eaux usées et *in fine* vers le milieu récepteur.

Chapitre 2 : Contamination en triclosan, triclocarban et parabènes des eaux domestiques

L'utilisation des produits cosmétiques et pharmaceutiques (PPCP) entraîne le rejet dans l'environnement de plusieurs espèces chimiques. Parmi eux, les additifs aux produits de soin corporel comme les triclosan (TCS), triclocarban (TCC) et parabènes (PB), utilisés comme biocide, sont émis dans les eaux usées à des concentrations pouvant atteindre plusieurs $\mu\text{g.L}^{-1}$ et seulement partiellement éliminés dans les ouvrages de traitement (Geara-Matta, 2012; Halden and Paull, 2005; Orvos et al., 2002; Singer et al., 2002; Zhao et al., 2013). Ils sont alors rejetés dans les cours d'eau et dégradent les écosystèmes, avec un risque d'augmenter la résistance de certains micro-organismes, rendant *a priori* le cycle de l'eau urbain plus vulnérable dans des perspectives de potabilisation de l'eau. Il y a donc un enjeu sanitaire à identifier les sources de contamination en TCS, TCC et PB.

Une première base de données sur la contamination des eaux usées par ces composés avait été réalisée par (Geara-Matta, 2012) en France sans toutefois permettre d'identifier l'origine de la contamination. Dans la littérature, il existe peu d'étude sur l'occurrence des TCS et PB (aucune sur le TCC) dans les eaux grises (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009, 2003; Leal et al., 2010; Palmquist and Hanaeus, 2005) qui sont des sources très en amont de la contamination. Ces précédents travaux indiquent que les concentrations peuvent varier dans les eaux grises de sous la limite de quantification (LOQ) à quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cependant, l'ensemble de ces études ne fait aucune distinction entre les différentes eaux grises (douche, lavabo, lave-linge, etc.), elles ont suivi des mélanges d'eaux grises.

Dans ce contexte, on peut se poser les questions suivantes : « D'où vient la contamination des eaux usées par les TCS, TCC et PB ? Les PPCP sont-ils l'unique source de contamination ? » Pour répondre à ces deux questions et dans l'optique d'une réduction à la source, nous avons étudié la contamination des eaux domestiques pour chercher à identifier les sources primaires de TCS, TCC et PB. Pour cela, toutes les eaux grises (issues de douche, lavabo, lave-linge, lave-vaisselle, vaisselle manuelle, lavage des sols) ont été étudiées séparément via un protocole innovant développé par (Deshayes, 2015) impliquant des volontaires qui ont échantillonné eux-mêmes les différentes eaux grises.

Ce chapitre s'articule autour de quatre grandes parties. Une première partie constitue un état de l'art de la contamination des eaux domestiques. La seconde partie est consacrée aux méthodes d'analyse ainsi qu'à la description des techniques et sites d'échantillonnage. Enfin, les deux dernières parties traitent des résultats obtenus : d'abord dans les différentes eaux grises et vannes, et ensuite en se focalisant sur l'origine de la contamination dans les eaux de douche et de lave-linge.

1. État de l'art sur la contamination des eaux domestiques

1.1. Généralités sur les eaux domestiques

Les eaux domestiques sont composées par l'ensemble des eaux usées rejetées par un particulier, ce qui comprend les eaux vannes (issues des toilettes) et les eaux grises. Ces dernières sont généralement définies comme les eaux usées domestiques générées lors des bains, douches ou par les lavabos, lave-linge, lave-vaisselle et vaisselle manuelle. Elles correspondent à 70-75 % en volume des eaux usées domestiques (Leal et al., 2010; Palmquist and Hanaeus, 2005). Les eaux grises peuvent aussi être scindées en deux catégories en fonction de leur composition en graisses et matières organiques (Friedler, 2004). Ainsi, on distinguera : (i) les eaux grises « légères » provenant des eaux de laveries et de salle de bain et (ii) les eaux grises « chargées » provenant des eaux de cuisine. Dans les systèmes de réutilisation des eaux grises, les eaux grises « légères » sont favorisées car elles nécessitent un traitement moins important que les eaux grises « chargées ».

1.1.1. Répartition des volumes d'eau composant les eaux domestiques

Les volumes d'eaux domestiques rejetés par habitant sont directement liés au volume d'eau consommé par habitant¹². Ce dernier varie d'un pays à l'autre avec par exemple une consommation d'eau par habitant et par jour (L/j/hab) en 2012¹³ de 49 en Bulgarie, de 114 en France ou encore de 138 au Luxembourg. Plusieurs publications ont mesuré les volumes d'eaux domestiques rejetés (L/j/hab) dans différents pays en indiquant lorsque cela était possible le pourcentage d'eaux grises et d'eaux vannes (Antonopoulou et al., 2013; Halalsheh et al., 2008; Jamrah et al., 2008; Kim et al., 2009; Palmquist and Hanaeus, 2005). Le Tableau 7 montre que le volume moyen d'eau domestique rejeté varie d'un pays à un autre avec 89 L/j/hab en Suède ou encore 151 L/j/hab en Jordanie, à relier aux variations de volume d'eau consommé par habitant décrites précédemment. Les pourcentages d'eaux grises fluctuent quant à eux entre 60 et 83 %.

Tableau 7 : Volumes d'eaux domestiques rejetés par pays et pourcentages d'eaux grises associés

Pays	Volumes d'eaux domestiques (L/j/hab)	Pourcentages d'eaux grises dans les eaux domestiques	Référence
France	148 ¹²	67 à 73 %	(ANSES, 2015)
Corée du Sud	98 – 180	60 à 70 %	(Kim et al., 2009)
Grèce	142	-	(Antonopoulou et al., 2013)
Jordanie	83 – 192	-	(Halalsheh et al., 2008)
Jordanie	151	80 à 83 %	(Jamrah et al., 2008)
Suède	89	70 à 75 %	(Palmquist and Hanaeus, 2005)

¹² <http://www.cieau.com/les-ressources-en-eau/en-france/les-usages-domestiques>

¹³ http://www.insee.fr/fr/themes/document.asp?ref_id=ip1523

Les volumes d'eau consommés en France et plus particulièrement en Île-de-France varient entre 120 et 200 L/j/hab en fonction de la source considérée (Tableau 8). La répartition (%) des volumes d'eaux domestiques associés à chaque usage reste néanmoins similaire entre les données du CIEAU, d'Eau de Paris et du SEDIF avec environ 39 % pour l'usage « douche/bain », 20 % pour l'usage « toilette » ou bien 12 % pour l'usage « lave-linge » par rapport au volume total d'eau domestique consommé (Tableau 8). Notre étude ayant été menée en collaboration avec (Deshayes, 2015), nous utiliserons les mêmes volumes d'eaux domestiques par type d'utilisation. Ces volumes correspondent à ceux d'Eau de Paris (2013). Lorsqu'Eau de Paris ne donnait pas d'information pour certaines eaux grises, les volumes ont été calculés en multipliant le volume journalier total des rejets domestiques par la proportion d'eau utilisée pour cet usage par le SEDIF (Deshayes, 2015). Pour le nettoyage des sols, le volume de 0,53 L/j/hab a été calculé sur la base de 10 L hebdomadaires pour une famille de 2,67 personnes (Deshayes, 2015). L'usage majoritaire (en volume d'eau) est pour la douche et le bain (46,8 L/j/hab), suivis par les toilettes (24 L/j/hab), lave-linge (14,4 L/j/hab) et enfin la vaisselle et lave-vaisselle (12 L/j/hab).

Tableau 8 : Volume d'eau consommé par habitant et par jour suivant les utilisations en France (en L/j/habitant) (d'après (Deshayes, 2015))

Utilisation	CIEAU (2012)	Eau de Paris (2013)	SEDIF (2013)	(Deshayes 2015)
Douches / bain	49	46,8	57-78	46,8
Toilette	25	24	30-40	24
Lave-linge	25	14,4	18-24	14,4
Vaisselle et lave-vaisselle	12	-	15-20	12
Jardin	8	-	9-12	n.d
Préparation repas	9	12	9-12	12
Eau de boisson	1	1,2	1,5-2	1,2
Autres utilisations	8	21,6	9-12	n.d
Sols	-	-	-	0,53
Lavabo	-	-	-	7,2
Total	137	120	150-200	118

n.d (non déterminé) ; SEDIF (syndicat des eaux d'Île-de-France) : www.sedif.com ; CIEAU (centre d'information sur l'eau) : www.cieau.com ; Eau de Paris: www.eaudeparis.fr

1.1.2. Caractéristiques des eaux grises

Les eaux grises sont le reflet des activités domestiques et leurs compositions sont affectées par plusieurs facteurs tels que le style de vie, le type de produit utilisé, le nombre d'habitants du foyer, le prix de l'eau, etc. (Eriksson, 2002).

(Bullermann M., 2001; Nolde, 1995) ont mené une étude sur la mesure des paramètres globaux (de 10 à 100 échantillons pour chaque paramètre) dans des eaux vannes et différents mélanges d'eaux grises provenant de foyers allemands, ces mélanges contenaient des eaux issues :

- du bain, de la douche et du lavabo ;
- du bain, de la douche, du lavabo et du lave-linge ;
- du bain, de la douche, du lavabo, du lave-linge et de la cuisine.

Les paramètres globaux (moyenne, min-max) associés à chaque type d'eau grise et aux eaux vannes sont compilés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres globaux associés aux eaux grises : min-max (moyenne), et aux eaux vannes : moyenne (Bullermann M., 2001; Nolde, 1995)

Paramètres	Type d'eaux grises			Eaux vannes
	Mélange bain, douche et lavabo	Mélange bain, douche, lavabo et lave-linge	Mélange bain, douche, lavabo, lave-linge et cuisine	
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	85 - 200 (111)	125 - 250	250 -550 (360)	267
DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	150 - 400 (225)	250 - 430	400 - 700 (535)	533
MES (mg.L ⁻¹)	30 - 70 (40)	-	-	200
Ptotal (mgP.L ⁻¹)	0,5 - 4 (1,5)	-	3 - 8 (5,4)	15
Ntotal (mgN.L ⁻¹)	4 - 16 (10)	-	10 - 17 (13)	67
pH	7,5 - 8,2	-	6,9 - 8	-
Coliformes totaux (NPP.mL ⁻¹)	10 ¹ - 10 ⁵ (10 ⁵)	10 ² - 10 ⁶	10 ² - 10 ⁶	10 ⁴ - 10 ⁷
<i>E.coli</i> (NPP.mL ⁻¹)	10 ¹ - 10 ⁵ (10 ⁴)	10 ¹ - 10 ⁵	10 ² - 10 ⁶	10 ⁴ - 10 ⁷

NPP : nombre le plus probable

Les eaux grises issues de la salle de bain présentent les plus faibles concentrations en charge polluante mais le volume d'utilisation le plus élevé (DCO = 225 mgO₂.L⁻¹). L'apport des eaux grises issues du lave-linge et de la cuisine aux eaux issues de la salle de bain a pour conséquence une augmentation de la charge polluante avec une DCO quasiment doublée (DCO = 535 mgO₂.L⁻¹). Le paramètre DBO₅ donne une indication sur la charge polluante biodégradable dans l'échantillon. On constate qu'il reste du même ordre de grandeur entre les eaux de salle de bain (85 – 200 mgO₂.L⁻¹) et un mélange d'eaux de

salle de bain et de lave-linge ($125 - 250 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$). Cependant, l'ajout des eaux de cuisine entraîne une augmentation d'environ un facteur 3 de la DBO_5 ($\text{DBO}_{5, \text{moy}} = 111 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ dans les eaux de salle de bain contre une $\text{DBO}_{5, \text{moy}} = 360 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'ensemble des eaux grises réunies). Cette augmentation s'explique par les composés biodégradables contenus dans les déchets alimentaires.

Les composés organiques présents dans les eaux grises sont différents de ceux contenus dans les eaux vannes (Jefferson et al., 2004). Ainsi, le ratio DCO/DBO dans les eaux grises peut atteindre 4:1, ce qui est supérieur à la valeur généralement calculée de 2:1 dans les eaux domestiques (Jefferson et al., 2004). Les eaux grises sont donc moins biodégradables que les eaux domestiques. Toujours selon la même étude, les eaux grises présentent des concentrations en matières en suspension (MES) moins importantes et sont moins turbides que les eaux domestiques. La présence en quantité importante de tensioactifs (activités de lavage) jusqu'à $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les eaux grises a également pour conséquence de solubiliser les composés organiques (Gross et al., 2005).

De plus, les savons et détergents contenus dans les eaux grises étant alcalins, le pH des eaux grises se situe aux alentours de 7-8 (Jefferson et al., 2004), ce qui est supérieur aux valeurs de pH généralement rencontrées dans les eaux domestiques (6,6-7,5) (El-Shafai et al., 2007). Enfin, à la lecture de ce tableau, il apparaît également que les nutriments (N, P) sont présents en faible quantité dans les eaux grises par rapport aux eaux vannes. En effet, les eaux vannes sont cinq fois plus concentrées que les eaux grises en azote total et trois fois plus en phosphore total.

Les coliformes totaux sont des entérobactéries qui vivent dans l'intestin des animaux, mais aussi dans l'environnement en général (sols, végétation et eau). Ce groupe bactérien est utilisé comme indicateur de la qualité microbienne de l'eau parce qu'il contient notamment des bactéries d'origine fécale, comme *Escherichia coli* (CEAEQ, 2009). On retrouve donc logiquement 10 à 100 fois plus de coliformes totaux (dont *E.coli*) dans les eaux vannes que dans les eaux grises.

Il existe très peu de publications traitant des paramètres généraux associés aux eaux grises prises séparément (Deshayes, 2015) telles que les eaux de douche, de lave-linge ou encore de lavabo (Tableau 10). Les eaux grises étant générées par des personnes aux activités, habitudes de consommation et styles de vie différents, il existe une forte variabilité des caractéristiques des eaux grises (Eriksson, 2002) compliquant ainsi la comparaison des eaux grises entre elles.

Cependant, quelle que soit l'eau grise considérée, on retrouve globalement un pH plutôt neutre. Néanmoins, les eaux issues de la vaisselle manuelle semblent être légèrement plus acides que les autres eaux grises (pH moyen = 6,72 (Antonopoulou et al., 2013)). *A contrario*, les eaux de lave-linge apparaissent plus basiques (pH moyen = 8,5 (Jamrah et al., 2008)). Les valeurs de MES mesurées par (Friedler, 2004) sont plus importantes (d'environ un facteur 2) dans le cas des eaux de de lave-vaisselle et vaisselle manuelle avec respectivement des concentrations moyennes de 525 et 625 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette

tendance peut s'expliquer par les déchets alimentaires contenus dans ces deux types d'eau grise (Queensland, 2002).

Toujours selon (Friedler, 2004), les valeurs moyennes de DCO apparaissent au moins deux fois plus grandes dans les eaux de lave-vaisselle (1296 mgO₂.L⁻¹), de vaisselle manuelle (1340 mgO₂.L⁻¹) et de lave-linge (1339 mgO₂.L⁻¹), confirmant ainsi la forte contamination de ces différentes eaux grises. À titre d'exemple, on trouve une valeur moyenne de DCO de 654 mgO₂.L⁻¹ dans les eaux de douche (Friedler, 2004). Les valeurs moyennes de DBO₅ restent elles-aussi plus importantes dans les eaux de vaisselle manuelle et lave-vaisselle (890 et 699 mgO₂.L⁻¹ respectivement). Par contre, dans le cas des eaux de lave-linge, la concentration moyenne de DBO₅ est plus faible (462 mgO₂.L⁻¹). On considère une eau comme biodégradable si le rapport DCO/DBO₅ est inférieur à deux et plus ce rapport est faible, plus une eau est considérée comme biodégradable (Henze et al., 2008). Ainsi, les eaux de lave-linge (2,9) sont moins biodégradables que les eaux de lave-vaisselle (1,8) et de vaisselle manuelle (1,5). Cette tendance peut s'expliquer par la présence en quantité importante de tensioactifs peu biodégradables (jusqu'à 60 mg.L⁻¹) dans les eaux de lave-linge (Gross et al., 2005).

Tableau 10 : Paramètres généraux par type d'eau grise

	pH	MES (mg.L ⁻¹)	DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	Ntotal (mgN.L ⁻¹)	Nombre d'échantillon	Référence
Douche	7,22 ± 0,14	63 ± 38	399 ± 183	-	-	36	(Antonopoulou et al., 2013)
	7,23	60	372	-	-		
	6,4–8,1	7 – 505	100–633	50–300	3,6–19,4	-	(Li et al., 2009)
	7,3	242	375	380	-	15	(Jamrah et al., 2008)
	7,52 ± 0,28	89 ± 113	420 ± 245	146 ± 55	8,7 ± 4,8	102	(Jefferson et al., 2004)
Lavabo	7,43 ± 0,36	303 ± 205	645 ± 289	424 ± 219	-	19	(Friedler, 2004)
	7,07 ± 0,25	61 ± 37	335 ± 207	-	-	36	(Antonopoulou et al., 2013)
	7,1	54	273	-	-		
	7,2	318	110	100	-	15	(Jamrah et al., 2008)
	7,32 ± 0,27	153 ± 226	587 ± 379	155 ± 49	10,4 ± 4,80	102	(Jefferson et al., 2004)
Vaisselle manuelle	7,00 ± 0,30	259 ± 130	386 ± 230	205 ± 42,5	-	33	(Friedler, 2004)
	6,72 ± 0,40	299 ± 324	775 ± 363	-	-	36	(Antonopoulou et al., 2013)
	6,76	156	867	-	-		
	6,7	134	486	562	-	15	(Jamrah et al., 2008)
	5,9–7,4	134 – 1300	26 – 2050	536 – 1460	11,4 – 74	-	(Li et al., 2009)
Lave-linge	6,48 ± 0,60	625 ± 518	1340 ± 1076	890 ± 480	-	27	(Friedler 2004)
	7,1 - 10	68 - 465	231 - 2950	48 - 472	1,1 - 40,3	-	(Li et al. 2009)
	8,5	244	471	296	-	15	(Jamrah et al. 2008)
Lave-vaisselle	7,5	188	1339	462	-	35	(Friedler, 2004)
	6,7 ± 0,8	210 ± 260	990 ± 1500	490 ± 550	-	40	(Jiawkok et al., 2013)
	8,2	525	1296	699	-	24	(Friedler, 2004)

Moyenne ± écart-type, moyenne, médiane, min - max

1.2. Contamination des eaux grises par les parabènes, triclosan et triclocarban

Les eaux grises contiennent des groupes de composés différents provenant des nombreux produits de consommation comme les détergents, shampoings, agents nettoyants... Selon (Eriksson, 2002), les eaux grises pourraient potentiellement contenir 900 polluants organiques dont 10 % seraient des polluants prioritaires. Cette étude se basait sur la liste des ingrédients contenus dans différents produits tels que les shampoings, dentifrices ou lessives. Ce sont les tensioactifs qui ont été retrouvés majoritairement dans les eaux grises via leurs utilisations dans les lessives et les produits d'hygiène. Les solvants et les agents conservateurs apparaissent également très présents dans les eaux grises.

La contamination des eaux grises par des micropolluants organiques est à ce jour encore très peu documentée. Cependant l'étude de (Palmquist and Hanaeus, 2005) fait référence ; elle s'est intéressée à la contamination des eaux grises (et des eaux vannes) par 105 substances dont des alkylphénols, des phtalates, des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ou encore des éléments traces métalliques. Elle rapporte par exemple que dans le cas de l'octylphénol, la somme des éthoxylates atteint $5,57 \mu\text{g.L}^{-1}$ tandis que dans le cas des nonylphénols elle atteint $149 \mu\text{g.L}^{-1}$. Pour les HAP, une autre famille de polluants, seulement quatre HAP (sur seize analysés) ont été quantifiés (le benzo[a]pyrène, le chrysène, le fluoranthène et le pyrène) avec des concentrations comprises entre 15 et 45 ng.L^{-1} . Globalement, quelle que soit la famille de polluant considérée (HAP, alkylphénols, phtalates, triclosan), les concentrations observées dans les eaux grises sont supérieures à celles des eaux vannes.

Nos travaux se sont également basés sur la thèse (Deshayes, 2015) qui avait pour but de déterminer les concentrations en alkylphénols et en phtalates dans chacun des types d'eaux grises composant les rejets domestiques (douches, lave-linge, lavabos, nettoyage des sols, vaisselle manuelle et lave-vaisselle). Il a mis en évidence une forte variabilité des concentrations au sein des différentes eaux grises et a identifié les deux types d'eaux qui sont les sources principales des flux de phtalates et d'alkylphénols : les eaux de douche et les eaux de lave-linge. En effet, quel que soit le composé étudié, les flux de ces deux eaux étaient significativement plus importants que les autres équivalents pour le DEHP à $777 \mu\text{g/j/hab}$ pour les douches et $1470 \mu\text{g/j/hab}$ pour les lave-linge.

La contamination des eaux grises par le TCS, le TCC et les PB est explorée plus en détail ci-dessous.

1.2.1. Cas des parabènes et triclosan

La contamination des eaux grises par le triclosan (TCS), le triclocarban (TCC) et les parabènes (PB) est à ce jour encore mal connue. Le Tableau 11 recueille l'ensemble des études ayant travaillé sur ce sujet (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009, 2003; Leal et al., 2010; Palmquist and Hanaeus, 2005). Pour chaque étude, la localisation, le contexte général, le type d'eau grise, le(s) type(s) de composé(s)

suivi(s) ainsi que la méthode d'analyse y sont présentés. Il n'existe à ce jour aucune étude portant sur la contamination des eaux grises par le TCC.

Tableau 11 : Sites, molécules suivies et méthodes d'échantillonnages des différentes études

Pays	Contexte général	Type d'eau grise	Composés suivis et méthode d'analyse	Référence
Danemark (n= ?)	Immeuble, 17 appartements, 22 adultes et 16 enfants Screening de plus de 190 composés répartis en 8 classes dont les conservateurs, surfactants ...	Douche et lavabo réunis	MeP, EtP et TCS GC-MS (semi-quantitative)	(Eriksson et al., 2003)
Suède (n=4)	Quartier pavillonnaire, 47 maisons, 112 adultes, 57 enfants Détermination des flux massiques (105 composés) dans les eaux grises et eaux vannes	Bain, douche, lavabo, lave-linge et cuisine réunis (échantillons asservis au temps)	TCS GC-MS	(Palmquist and Hanaeus, 2005)
Danemark (n=43)	Immeuble, 84 appartements, ≈ 120 personnes Réutilisation des EG traitées pour le rinçage des toilettes	Douche et lavabo réunis	MeP, EtP, PrP, BuP et IsoBuP GC-MSMS	(Andersen et al., 2007)
Danemark (n= ?)	Immeuble, 84 appartements, ≈ 120 personnes Réutilisation des EG traitées pour le rinçage des toilettes	Douche et lavabo réunis (échantillons asservis au temps)	MeP, EtP, PrP, BuP et IsoBuP GC-MSMS	(Eriksson et al., 2009)
Pays-Bas (n=22)	Quartier pavillonnaire, 32 maisons Réutilisation des EG traitées	Bain, douche, lavabo, lave-linge, lave-vaisselle et cuisine réunis (échantillons ponctuels)	MeP, EtP, PrP, BuP et TCS. GC-MS.	(Leal et al., 2010)

Le Tableau 11 met en évidence que l'ensemble des études se trouvent dans une zone géographique restreinte (nord de l'Europe) avec le Danemark (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009, 2003), la

Suède (Palmquist and Hanaeus, 2005) et les Pays-Bas (Leal et al., 2010). Les eaux grises ont été échantillonnées chez des particuliers grâce à l'existence d'un réseau récoltant une partie (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009, 2003) ou bien la totalité (Leal et al., 2010; Palmquist and Hanaeus, 2005) des eaux grises à des fins de réutilisation de ces dernières après un traitement approprié. Ainsi (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009, 2003) ont étudié l'abattement des PB par une station de traitement des eaux grises (douche et lavabo réunis) située au sein d'un immeuble à Copenhague. L'eau traitée était ensuite utilisée pour le rinçage des toilettes.

La méthode d'échantillonnage des eaux grises utilisée ainsi que le nombre total d'échantillons diffèrent d'une étude à une autre. Ces deux critères associés à des mesures des paramètres globaux permettent de s'assurer de la représentativité des échantillons récoltés (par comparaison avec la littérature).

(Eriksson et al., 2003) fournissent peu de données sur leur méthode d'échantillonnage et le nombre d'échantillons mis à part sur la localisation du prélèvement qui se trouve à l'entrée du système de traitement des eaux grises. Cependant plusieurs paramètres globaux ont été suivis tels que le pH, les MES, l'azote total, la DCO ou encore la DBO₅. (Palmquist and Hanaeus, 2005) ont utilisé des échantillons composites (n=4) résultant d'un mélange de prélèvements ponctuels de 600 mL dans le réseau d'eaux grises toutes les six minutes pendant trois heures. Plusieurs paramètres globaux ont également été suivis (pH, DCO, DBO₇...). L'étude menée par (Andersen et al., 2007) a récolté 43 échantillons ponctuels (à l'entrée du système de traitement des eaux grises) toutes les 30 min pendant 4 jours entre 6 h et 22h30. Ils ont donc fait l'hypothèse d'une contribution négligeable durant la nuit. Aucun des paramètres globaux n'a été suivi lors de cette étude. La méthode d'échantillonnage est similaire pour (Eriksson et al., 2009) avec en plus le suivi des paramètres globaux (pH, DCO, DBO₅...). (Leal et al., 2010) ont pour leur part réalisé 22 prélèvements ponctuels. Des paramètres globaux ont également été mesurés (pH, DCO ...).

1.2.2. Concentration et flux mesurés pour les parabènes et triclosan

Les concentrations moyennes mesurées en PB et TCS dans les eaux grises ainsi que les écarts-types, les fréquences de détection et les valeurs min-max associées (lorsqu'elles sont disponibles) des différentes études sont donnés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Concentrations en triclosan et parabènes mesurées dans les eaux grises dans la littérature

Type d'eau grise	Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Min-Max ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Fréquence de détection (%)	Référence
Douche et lavabo réunis	[MeP] = 2,6* [EtP] = 0,6* [TCS] = 0,6*	-	-	(Eriksson et al., 2003)
Bain, douche, lavabo, lave-linge et cuisine réunis	[TCS] = 3,43	0,56 - 5,9	-	(Palmquist and Hanaeus, 2005)
Douche et lavabo réunis	[MeP] = $6,9 \pm 9,7$ [EtP] = $3,0 \pm 7,8$ [PrP] = $3,6 \pm 4,8$ BuP] = $1,7 \pm 3,9$ [isoBuP] = $0,7 \pm 1,6$	-	-	(Andersen et al., 2007)
Douche et lavabo réunis	[Σ PB] = 12,7	[Σ PB] : <1 - 118 [MeP] : <0,1 - 37 [EtP] : <0,1 - 41 [PrP] : <0,1 - 21 [BuP] : <0,2 - 17 [isoBuP] : <0,1 - 8	89 à 97 % 89 à 97 % 89 à 97 % 76 % 65 %	(Eriksson et al., 2009)
Bain, douche, lavabo, lave-linge, lave-vaisselle et cuisine réunis	[PrP] = $2,9 \pm 1,4$ [BuP]= $0,86 \pm 0,86$ [TCS] = $15,6 \pm 6,8$	-	MeP et EtP non détectés	(Leal et al., 2010)

* Analyse semi-quantitative ; moyenne \pm écart-type ; moyenne ; min - max

Seuls (Eriksson et al., 2003; Leal et al., 2010; Palmquist and Hanaeus, 2005) ont suivi le TCS dans les eaux grises. Quelle que soit l'étude, on retrouve le TCS avec un niveau de concentration similaire, soit quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. La concentration de TCS mesurée par (Eriksson et al., 2003) dans les eaux de douche et lavabo au Danemark ([TCS]= $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$) se trouve dans la partie basse des concentrations rapportées dans l'ensemble des eaux grises en Suède (Palmquist and Hanaeus, 2005) ([TCS]= $0,56 - 5,9 \mu\text{g.L}^{-1}$).

L'étude la plus récente menée par (Leal et al., 2010) aux Pays-Bas présente des concentrations en TCS dans l'ensemble des eaux grises au moins deux fois supérieures aux deux précédentes publications ([TCS]= $15,6 \pm 6,8 \mu\text{g.L}^{-1}$). Néanmoins, il est important de noter que (i) l'étude de (Eriksson et al., 2003) ne précise pas le nombre d'échantillons analysés et que la valeur de la concentration en TCS résulte d'une analyse semi-quantitative, et que (ii) l'étude de (Palmquist and Hanaeus, 2005) ne porte que sur

un nombre limité d'échantillons (n=4). Quatre hypothèses peuvent expliquer ces concentrations plus fortes en TCS dans les eaux grises de (Leal et al., 2010) :

- les valeurs présentées par (Eriksson et al., 2003; Palmquist and Hanaeus, 2005) ne sont pas représentatives du niveau de contamination réel (peu d'échantillons, analyse semi-quantitative) ;
- les formulations des PCP pourraient être différentes entre les Pays-Bas, le Danemark et la Suède (plus de TCS utilisé dans le cas des Pays-Bas) ;
- les quantités de TCS utilisées ont augmenté depuis l'étude de (Palmquist and Hanaeus, 2005) : la consommation européenne de TCS est passée de 450 tonnes en 2006 (rapport 2010 du Scientific Committee on Consumer Safety SCCS) à plus de 1000 tonnes en 2011 (d'après l'agence européenne des produits chimiques ECHA¹⁴) ;
- la variabilité des pratiques (volume d'eau utilisé, style de vie, habitude de consommation...) serait à l'origine de cette différence de concentration en TCS entre les études.

(Andersen et al., 2007) et (Eriksson et al., 2009) ont travaillé sur les eaux grises d'un même immeuble d'habitation à Copenhague. Ils ont pu observer une forte variation du débit d'eau grise en fonction du moment de la journée avec notamment les pics du matin (7h –9h30) et du soir (17h30 – 20h). Ces fortes variations de débit (de 0 à 34 L.min⁻¹) entraînent de fortes variations de concentrations en PB (plusieurs ordres de grandeur). Par exemple, la somme des PB fluctue entre < 0,1 et 118 µg.L⁻¹ (Eriksson et al., 2009). Les concentrations en PB mesurées par (Andersen et al., 2007) sont de l'ordre du µg.L⁻¹ avec [MeP] > [EtP] ≈ [PrP] > [BuP] > [isoBuP].

Les eaux grises échantillonnées aux Pays-Bas (Leal et al., 2010) présentent des résultats plus surprenants notamment en raison de la non détection du MeP et de l'EtP. Néanmoins, bien que non évoqué par l'auteur, il apparaît fort probable qu'il y ait eu un problème d'échantillonnage ou bien d'analyse (effets de matrice par exemple) car ces deux composés sont par la suite quantifiés en sortie des unités de traitements des eaux grises. Concernant le PrP et le BuP ([PrP] = 2,9 ± 1,4 µg.L⁻¹ ; [BuP] = 0,86 ± 0,86 µg.L⁻¹), les valeurs de concentration retrouvées (dans toutes les eaux grises) apparaissent environ deux fois plus faibles que celles de (Andersen et al., 2007) pour les eaux de douche et lavabo. Étant donné que les PB viennent majoritairement des PCP et beaucoup moins des lessives ou rejets de cuisine (Leal et al., 2010), ces concentrations plus faibles aux Pays-Bas s'expliqueraient donc par la dilution due aux apports des eaux de lave-linge et cuisine (Dodson et al., 2012; Eriksson et al., 2008; Leal et al., 2010; Tavares et al., 2009).

Les études menées par (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009; Leal et al., 2010) avaient pour but d'étudier l'efficacité de différents traitements d'épuration des eaux grises. Le système de traitement

¹⁴ <http://echa.europa.eu/fr/about-us>

utilisé par (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009) est illustré Figure 2. Ce dernier permet un abattement quasi-total (> 98 %) de tous les parabènes étudiés et cela dès la sortie du traitement biologique (A3). Trois types de traitements d'épuration des eaux grises (traitement biologique en condition aérobie, anaérobie et combiné aérobie – anaérobie) ont été étudiés par (Leal et al., 2010) et, là encore, quel que soit le traitement considéré l'abattement des PB est très efficace (> 80 %).

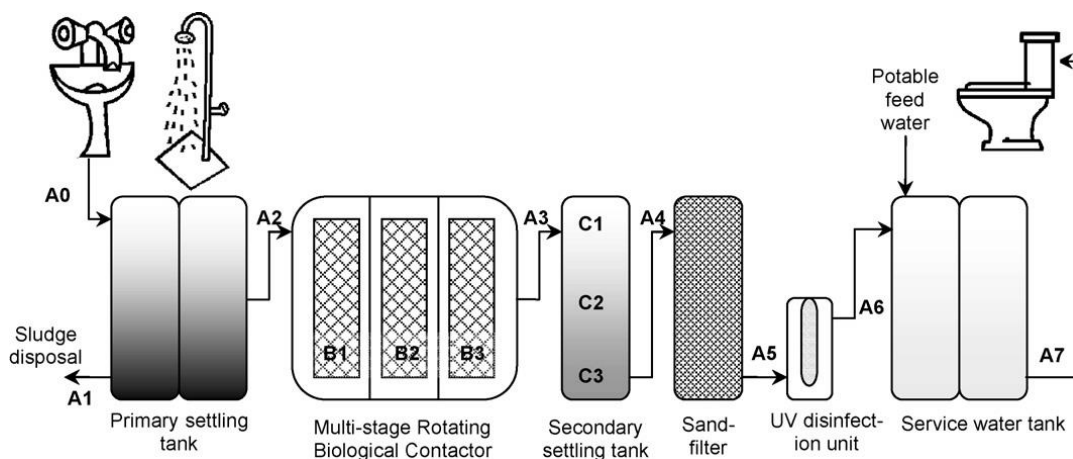


Figure 2 : Schéma du système de traitement des eaux grises (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009)

(Palmquist and Hanaeus, 2005) et (Eriksson et al., 2009) ont respectivement calculé des flux (mg/j/hab) de TCS et PB dans les eaux grises. La méthode de calcul, le débit utilisé ainsi que les valeurs de flux calculées sont présentés dans le Tableau 13. (Palmquist and Hanaeus, 2005) ont calculé un flux massique de TCS égal à 0,2 mg/j/hab dans l'ensemble des eaux grises (bain, douche, lavabo, lave-linge et cuisine réunis). (Eriksson et al., 2009) ont eux utilisés deux méthodes de calcul différentes pour estimer les flux de PB :

- soit la concentration moyenne et le débit moyen sur l'ensemble des échantillons ont été utilisés pour calculer un flux moyen ;
- soit c'est la somme des valeurs de concentration instantanée associée au débit instantané qui a été utilisée pour calculer un flux instantané.

Les deux méthodes offrent néanmoins des résultats très similaires avec, par exemple, un flux moyen de MeP de 0,3 mg/j/hab et un flux instantané de 0,25 mg/j/hab. Les PB à chaîne courte (MeP, EtP et PrP) présentent des flux moyens (ou instantanés) au moins deux fois supérieurs aux PB à chaîne longue (BuP et isoBuP). La prédominance des PB à chaîne courte par rapport aux PB à chaîne longue, qui est également observée dans les études de (Andersen et al., 2007) et (Eriksson et al., 2009), paraît cohérente avec l'utilisation des parabènes dans l'industrie cosmétique. En effet, les formulations de PCP utilisent majoritairement les PB à chaîne courte qui sont plus solubles. Comme la réplique microbienne se fait en phase aqueuse, c'est la quantité de parabène en phase dissoute qui va définir la capacité du conservateur (Routledge et al., 1998).

Tableau 13 : Flux massiques de TCS et PB mesurés dans les eaux grises dans la littérature

Type d'eau grise	Équation utilisée	Débit utilisé (D, L/j/hab)	Flux massique (F, mg/j/hab)	Référence
Bain, douche, lavabo, lave-linge et cuisine réunis	$F = [\text{TCS}]_{\text{moy}} \times D$	66	$F(\text{TCS}) = 0,2$	(Palmquist and Hanaeus, 2005)
	(i) $F_{\text{moy}} = [\text{PB}]_{\text{moy}} \times D_{\text{moy}}$ avec $[\text{PB}]_{\text{moy}}$ la concentration moyenne par jour et D_{moy} le débit moyen journalier	$D_{\text{moy}} = 42,5$	$F(\text{MeP}) = 0,30$ $F(\text{EtP}) = 0,13$ $F(\text{PrP}) = 0,16$ $F(\text{BuP}) = 0,07$ $F(\text{isoBuP}) = 0,03$	
Douche et lavabo réunis	(ii) $F_{\text{ins}} = \sum [\text{PB}]_{\text{ins}} \times D_{\text{ins}}$ avec $[\text{PB}]_{\text{ins}}$ la concentration instantanée mesurée toutes les 20 min et D_{ins} le débit instantané associé		$F(\text{MeP}) = 0,25$ $F(\text{EtP}) = 0,13$ $F(\text{PrP}) = 0,12$ $F(\text{BuP}) = 0,06$ $F(\text{isoBuP}) = 0,03$	(Eriksson et al., 2009)

1.3. Contamination des eaux vannes

La contamination en micropolluants organiques des eaux vannes dans leur globalité (urine et fèces) est à ce jour encore très peu documentée (Palmquist and Hanaeus, 2005). Ce manque bibliographique peut s'expliquer par les difficultés d'échantillonnage et d'analyse des eaux vannes. À notre connaissance, seule l'étude conduite par (Palmquist and Hanaeus, 2005) a étudié l'occurrence de plusieurs contaminants (n=105) tels que des polychlorobiphényles (PCB), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des phtalates ou encore le TCS, dans les eaux vannes. Des échantillons ponctuels d'eaux vannes (n=3) provenaient d'une zone résidentielle composée de 44 maisons (141 personnes). La concentration moyenne en TCS était de $2,48 \mu\text{g.L}^{-1}$ (nd - $3,6 \mu\text{g.L}^{-1}$; min - max), ce qui était inférieure à la concentration retrouvée dans les eaux grises ($3,43 \mu\text{g.L}^{-1}$). Étant donné que le TCS est utilisé pour 85 % dans les PCP et seulement 5 % dans les plastiques à usage alimentaire (Bedoux et al., 2012), il semble logique que cette concentration apparaisse inférieure dans les eaux vannes. Cependant, on peut s'interroger sur cette présence du TCS dans les eaux vannes et notamment avec une concentration de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$. Selon (Moss et al., 2000; Sandborgh-Englund et al., 2006) l'ingestion et l'absorption dermale sont les voies principales par lesquelles le TCS se retrouve dans l'organisme. Une absorption dermale du TCS (*in vitro*) de 6,3 % a été mesurée chez l'Homme 24 h après

application (Moss et al., 2000). Enfin, (Palmquist and Hanaeus, 2005) ont mesuré un flux de TCS dans les eaux vannes de 0,1 mg/j/hab, ce qui représente donc la moitié de ce qui est émis dans les eaux grises bien que les eaux vannes ne représentent que 20 à 25 % (en volume) des eaux domestiques.

Contrairement aux eaux vannes, la contamination des urines par les TCS, TCC et PB est bien documentée (Asimakopoulos et al., 2014; Calafat et al., 2010, 2008; Frederiksen et al., 2011; Ye et al., 2006). L'ensemble de ces études avaient pour but d'étudier l'impact de ces polluants sur la santé humaine. Tout comme le TCS, les PB peuvent se retrouver dans l'organisme par absorption dermale, ingestion ou inhalation (Akomeah et al., 2004; El Hussein et al., 2007; Janjua et al., 2007; Soni et al., 2005). (Ye et al., 2006) ont rapporté des concentrations médianes en MeP et PrP dans les urines aux USA (n = 100) d'une valeur de 43,9 et 9,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement. Dans le cas de jeunes hommes Danois (n = 60), les concentrations mesurées étaient de 17,7 et 3,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le MeP et l'EtP (Frederiksen et al., 2011). Le MeP, le PrP, l'EtP et le BuP ont également été analysés dans 2548 échantillons d'urines américaines entre 2005 et 2006 (Calafat et al., 2010). Le MeP et l'EtP ont été très souvent quantifiés avec des fréquences de détection de 99,1 et 92,7 %. L'EtP et le BuP ont pour leur part été moins souvent quantifiés (EtP = 42,4 % et BuP = 47 %). Les concentrations médianes sur l'ensemble des urines étaient de 63,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le MeP et 8,70 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le PrP (les concentrations en EtP et BuP étant au moins 10 fois inférieures). Les 2548 échantillons ayant été prélevés chez des personnes de sexe, âge et ethnie différents, il a été possible d'observer s'il existait ou non des différences entre groupes (jeune / âgé ; homme / femme...). (Calafat et al., 2010) ont pu notamment observer que les urines des femmes étaient plus contaminées que celles des hommes. L'explication avancée est l'utilisation plus importante des PCP par les femmes.

La contamination des urines par le TCS a également fait l'objet d'une étude majeure avec 2517 urines américaines analysées entre 2003 et 2004 (Calafat et al., 2008). La moyenne géométrique sur l'ensemble des urines était de 13 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (d90 = 459 $\mu\text{g.L}^{-1}$; fréquence de détection = 74,6 %). L'étude a également permis de conclure que les concentrations en TCS dépendaient de l'âge et de la catégorie socio-professionnelle. En effet, les concentrations en TCS apparaissent plus importantes durant les trente premières années de vie et pour les foyers aux plus forts revenus.

En Grèce, (Asimakopoulos et al., 2014) ont analysé 100 échantillons d'urine (50 % d'hommes et de femmes). Plusieurs composés ont été suivis dont le TCS, le TCC et six parabènes dont l'heptyle parabène (HetP) qui est un PB très rarement recherché. Tous ont été détectés dans les urines. Les occurrences sont : MeP (100 %), EtP (87 %), PrP (72 %), BuP (46 %), BzP (6 %), HetP (4 %), TCS (71 %) et TCC (4 %). Les concentrations médianes sont : MeP (11,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$), EtP (2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), PrP (5,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$), BuP (0,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$), BzP (0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$), HetP (< LOQ), TCS (5,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et TCC (0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Tout comme (Calafat et

al., 2010), on retrouve bien des concentrations du même ordre de grandeur pour le MeP et le PrP ainsi que pour l'EtP et le BuP, ce qui est en accord avec les formulations des PCP qui les utilisent par couple (Soni et al., 2005) afin d'optimiser leur action antimicrobienne. L'HetP n'est utilisé ni dans les PCP ni dans le domaine alimentaire (Asimakopoulos et al., 2014), il est donc logique qu'il soit non quantifié dans les urines. (Asimakopoulos et al., 2014) ont également calculé la dose journalière absorbée estimée (EDI en μg composé/kg. pc/jour) (Équation 2). Les EDI médianes calculées sont les suivantes : 23,8 et 2,4 μg composé/kg.pc/jour pour la somme des PB et le TCS respectivement. L'OMS (Organisation mondiale de la santé), la FAO (Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture) et le JECFA (Comité d'experts FAO/OMS sur les additifs alimentaires) recommandent une dose admissible journalière (ADI) inférieure à 10 mg composé/kg.pc/jour pour le MeP, l'EtP et le PrP, ce qui est quatre cent fois supérieure à l'EDI calculée par (Asimakopoulos et al., 2014).

Équation 2
$$\text{EDI} = \frac{C_i \times V}{\text{BW}}$$

avec : C_i la concentration médiane du composé dans l'urine, V le volume moyen d'urine rejeté (1,7 L.j⁻¹) et BW la moyenne du poids des personnes (65,5 kg).

Bilan

La contamination des eaux grises par des polluants organiques (y compris les TCS, TCC et PB) est peu documentée à ce jour. Les rares études qui ont étudié la contamination des eaux grises ont pour point faible d'avoir échantillonné des mélanges d'eaux grises. En effet, (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009, 2003) ont étudié un mélange d'eaux issues des lavabos et douches alors que (Leal et al., 2010; Palmquist and Hanaeus, 2005) ont étudié des mélanges de l'ensemble des eaux grises (lave-linge, douche, lavabo, cuisine). Cette absence de discrimination des eaux grises ne permet donc pas d'identifier précisément l'eau grise générant les flux de contamination.

Au regard des concentrations observées dans la littérature, il apparaît clairement que les eaux grises sont contaminées par le TCS et les PB (de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$). On remarquera également qu'il n'existe aucune étude sur l'occurrence du TCC dans les eaux grises. Enfin, (Eriksson et al., 2009; Palmquist and Hanaeus, 2005) ont trouvé des flux en TCS et PB dans les eaux grises de l'ordre de 100 $\mu\text{g/j/hab}$.

La contamination des eaux vannes par des polluants organiques n'a été étudiée que par (Palmquist and Hanaeus, 2005). Près de 105 polluants tels que des polychlorobiphényles (PCB), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des phtalates ou encore le TCS y ont été recherchés. (Palmquist and Hanaeus, 2005) rapportent une concentration moyenne en TCS de 2,48 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et un flux moyen de 0,1 mg/j/hab. Aucune donnée n'est disponible sur la contamination des eaux vannes par les PB et le TCC. Enfin les TCS, TCC et PB ont été observés à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les urines (Asimakopoulos et al., 2014; Calafat et al., 2010, 2008; Frederiksen et al., 2011; Ye et al., 2006).

Dans le but d'apporter des éléments nouveaux et ainsi de combler les manques identifiés, il a été décidé en collaboration avec (Deshayes, 2015) d'étudier la contamination des eaux grises et eaux vannes par le TCS, le TCC, les PB, les alkylphénols et les phtalates. Dans le cas des eaux grises, une stratégie d'échantillonnage innovante a été développée permettant d'étudier chaque eau grise séparément.

2. Matériel et méthode

La stratégie d'échantillonnage des eaux grises et eaux vannes ainsi que les méthodes d'analyses des paramètres globaux et des TCS, TCC et PB sont décrites ci-dessous.

2.1. Paramètres étudiés

2.1.1. Les paramètres globaux

L'analyse des paramètres globaux a été effectuée par le laboratoire central de la préfecture de police (LCPP) de Paris qui possède une accréditation COFRAC. Les paramètres globaux suivis et les normes utilisées sont compilés dans le Tableau 14. L'analyse du COP a été effectuée au sein du laboratoire eau environnement et systèmes urbains (Leesu).

L'analyse du COP nécessite plusieurs étapes. Après élimination du carbone inorganique par acidification avec HCl (3 %) et séchage pendant 24 heures à température ambiante, le COP est dosé, en duplicata, à partir du filtre GF/F ayant servi pour la détermination des MES à l'aide de l'appareil rapid CS cube (Elementar Analysensystem GmbH). Il est déterminé par mesure infrarouge du CO₂ libéré suite à la combustion du filtre à 960°C. La quantité de CO₂ détectée est proportionnelle à la quantité de carbone organique, qui est alors déterminée par une droite d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage comportant deux gammes (basse et haute) sont préparées à partir de dépôts de quantités croissantes d'hydrogénophthalate de potassium C₈H₅KO₄ sur des filtres préalablement grillés. La gamme faible est comprise entre 0 et 2000 µgC/filtre et la gamme forte est comprise entre 2000 et 18000 µgC/filtre. Lors de l'analyse, des blancs (eau Milli-Q + acide chlorhydrique déposés sur un filtre grillé) et deux contrôles, un pour la gamme basse (1000 µgC/filtre) et un pour la gamme haute (6000 µgC/filtre), sont analysés tous les 10 échantillons.

Le COT correspond à la somme du COD et du COP (Équation 3 et Équation 4).

Équation 3 $\text{COT (mgC/L)} = \text{COD (mgC/L)} + \text{COP (mgC/L)}$

Équation 4 $\text{COP (mgC/L)} = \text{COP (mgC/gMES)} \times \text{MES (g/L)}$

Tableau 14 : Liste des paramètres globaux analysés et normes associées

Paramètres globaux suivis	Norme utilisée
pH	NF EN ISO 10523
MES (mg.L ⁻¹)	NF EN 872
DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	NF T90-101
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	NF ISO 1899-1
COD (mgC.L ⁻¹)	NF EN 1484
COP (mgC.kg _{MES} ⁻¹)	Méthode interne Leesu
NTK (mgN.L ⁻¹)	NF EN 25663

2.1.2. Micropolluants organiques suivis

Les composés que nous avons suivis dans les eaux grises sont les suivants : le triclosan, le triclocarban et six parabènes (méthyl, éthyl, propyl, butyl, isobutyl, butyl et benzyl parabène). Ces composés ont été analysés au sein du Leesu, en s'appuyant sur la méthode de (Geara-Matta, 2012), par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MSMS).

2.1.2.1. Réactifs utilisés

Les PB ont été achetés chez deux fournisseurs différents : Sigma Aldrich pour les molécules d'EtP, BuP et BzP avec une pureté > 99 % et Dr Ehrenstorfer GmbH pour les molécules de MeP, PrP et isoBuP avec une pureté de 99,5 %. Le TCS et le TCC ont eux été achetés chez Dr Ehrenstorfer GmbH avec une pureté de 99,5 %. Les deutérés – MePd₄, PrPd₄, TCSd₃ et TCCd₄ – sont issus de CDN isotopes (Québec, Canada) avec une pureté de 98,3 %, 98,8 % et 99,2 % respectivement. Les solvants utilisés sont de qualité analytique et sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Qualité des réactifs et produits chimiques

	N°CAS	Pureté (%)	Fournisseur
Méthanol (MeOH)	67-56-1	> 99,9	Fisher Science
Dichlorométhane (DCM)	31-01-13	99,8	Merck
Heptane (Hept)	142-82-5	97	Promochem®
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	31-03-14	98	Merck
Acétate d'ammonium (NH ₄ OAc)	30-06-12	> 98	Merck
Eau ultrapure (eau Milli-Q)	-	-	Elga-Purelab

2.1.2.2. Prélèvement et filtration

Dans le but d'éviter toute contamination, le flaconnage en verre subit un traitement rigoureux. Une première étape consiste en un bain dans une solution aqueuse à 5 % en détergent TFD4 (Franklab)

durant 24 h. Le flaconnage est ensuite rincé à l'eau Milli-Q, séché et enfin grillé (500 °C) pendant deux heures (four Thermicon P, Heraeus Instruments).

Le flaconnage propre est ensuite utilisé pour le prélèvement des échantillons. Ces derniers sont conservés à 4 °C lors de leur transport jusqu'au laboratoire. Ils sont alors filtrés sur des membranes en fibres de verre préalablement grillées à 500 °C. Une première filtration est effectuée sur GF/D (porosité 2,7 µm, diamètre 90 cm, Whatman) et une seconde sur GF/F (porosité 0,7 µm, diamètre 90 cm, Whatman). Afin de récupérer le maximum de MES, le volume maximum d'échantillon est filtré. Le volume de phase dissoute récupéré dépend de la nature de l'échantillon. Selon (Casanova et al., 2001), d'un point de vue qualité chimique, microbiologique et physique, les eaux grises se situent entre les eaux brutes (EB) et les effluents du traitement secondaire. Nous avons considéré l'hypothèse la plus défavorable, c'est-à-dire que les eaux grises ont les mêmes qualités (chimiques, microbiologiques et physiques) que les EB. Ainsi nous avons donc décidé de travailler avec un volume de 100 mL, ce qui correspond au volume d'EB extrait par (Geara-Matta, 2012). Les volumes extraits pour chacun des types d'eau analysés sont renseignés Tableau 16.

Tableau 16 : Volume extrait en fonction du type d'eau

Type d'eau	Volume extrait (mL)
Eau grise	100
Eau usée	100
Eau de surface	1000

2.1.2.3. Procédure d'extraction des triclosan, triclocarban et parabènes

L'échantillon dissous récupéré après filtration est acidifié (pH \approx 3, permet une augmentation du rendement de récupération du TCS), dopé en étalons deutérés d'extraction (TCSd₃ et PrPd₄) et enfin placé en chambre froide (4 °C) pour équilibration durant une nuit. L'extraction des TCS, TCC et PB est effectuée par extraction sur phase solide (SPE) à l'aide d'un système Visiprep™ (Supelco) sur des cartouches Oasis HLB® (200 mg, 6 mL, copolymère de divinylbenzène fonctionnalisé par des groupements vinylpyrrolidinone, Waters). Ces cartouches sont préalablement conditionnées avec 10 mL de méthanol (MeOH) puis 10 mL d'eau Milli-Q. L'échantillon est ensuite chargé sur la cartouche à l'aide d'une pompe. Les cartouches sont ensuite rincées avec 2 mL d'eau puis 200 µL de MeOH et enfin séchées sous vide pendant 30 minutes. L'élution de la cartouche avec 10 mL de MeOH va permettre de récupérer le TCS, le TCC et les PB. L'extrait est alors conservé au congélateur. Le jour de l'analyse, la fraction éluée est dopée en étalons deutérés d'injection (TCCd₄ et MePd₄) puis évaporée à sec sous flux d'azote et reprise dans 1 mL de phase mobile (eau/MeOH, 60/40) avant passage en LC-MSMS.

L'extraction de la phase particulaire nécessite deux cycles successifs après dopage en étalons deutérés d'extraction (TCSd₃ et PrPd₄). 20 mL d'un mélange DCM / MeOH (90/10, v/v) sont ajoutés comme solvant d'extraction aux filtres préalablement découpés en morceaux. Les deux cycles successifs d'extraction sont réalisés sous champs micro-ondes (Multiwave 3000, Anton Paar) et permettent de récupérer deux extraits qui sont ensuite filtrés avec des filtres plissés (préalablement traités à l'acétonitrile) puis regroupés avant évaporation sous évaporateur rotatif (Rotavap WaterBath B-480, Büchi) jusqu'à environ 5 mL. Ils sont ensuite conservés au congélateur. Le protocole de purification appliqué par (Geara-Matta, 2012) ne convenant pas à nos échantillons, il a été modifié. Désormais, le jour de l'analyse les extraits sont dopés en étalons deutérés d'injection puis évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans 1 mL de phase mobile. Ils sont ensuite filtrés sur filtre seringue (PTFE, 0,2 µm) avant passage en LC-MSMS.

(Geara-Matta, 2012) a calculé les rendements d'extraction des TCS, TCC et PB dans les phases dissoute et particulaire. Pour la phase dissoute, ils ont été déterminés, en triplicata, pour des eaux usées brutes, prélevées en entrée de STEP, et des eaux traitées, échantillonnées en sortie de STEP. Pour cela, il a été nécessaire de réaliser plusieurs extractions sur ces deux matrices, c'est-à-dire sur échantillons dopés (avant extraction SPE) ou non. Les rendements en PB se situent entre 94 % et 108 % en entrée de STEP et entre 71 % et 127 % en sortie de STEP. Pour le TCS et le TCC, les rendements sont respectivement de 115 et 85 % en entrée de STEP et de 122 et 74 % en sortie de STEP.

Pour la phase particulaire, la technique adoptée pour la validation a consisté à extraire avec plusieurs cycles successifs un solide donné. L'extraction se compose de trois cycles successifs sur trois masses de MES issues d'un même échantillon d'eaux usées. Avant chaque cycle, les étalons d'extraction (PrPd₄ et TCSd₃) sont ajoutés à l'échantillon. Ensuite les trois extraits subissent l'étape de purification en récupérant les deux fractions (F1 et F2) de MeOH. Ces deux fractions pour chaque cycle sont ensuite analysées séparément après ajout des deux autres étalons d'injection (MePd₄ et TCCd₄). Quel que soit le composé considéré, les rendements d'extraction sont toujours supérieurs à 75 %.

2.1.2.4. Analyse des triclosan, triclocarban et parabènes en LC-MSMS

Afin de pouvoir correctement quantifier nos composés grâce à la spectrométrie de masse, il est indispensable au préalable d'effectuer une séparation des composés par chromatographie liquide.

Séparation en chromatographie liquide ultra performance (UPLC, Waters). La séparation des composés est effectuée sur une colonne Acquity ultra Performance Ethylene bridged hybrid : UPLC® BEH C18 (1,7 µm x 2,1 mm * 10 mm, Waters), chauffée à 40 °C et couplée à une colonne de garde Acquity UPLC® BEH C18 (1,7 µm x 5 mm x 2.0 mm, Waters). La phase mobile est composée d'un mélange d'eau Milli-Q et de MeOH contenant 5 mM d'acétate d'ammonium. Le gradient d'élution

début avec 40 % de MeOH, pour atteindre 55 % en 5 min, puis 100 % en 3 min et enfin un retour aux conditions initiales en 1 min. Le volume d'échantillon injecté dans la colonne est de 10 μ L.

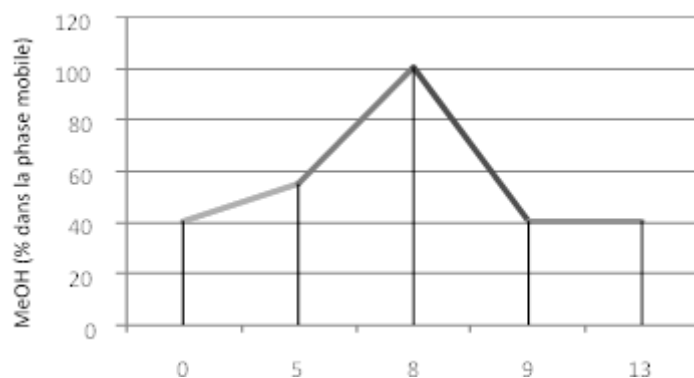


Figure 3 : Gradient d'éluant présentant le pourcentage de méthanol dans la phase mobile en fonction du temps (Geara-Matta, 2012)

Paramètres de quantification. Les TCS, TCC et PB sont analysés par UPLC-MSMS en mode négatif. Les paramètres du spectromètre de masse sont les mêmes quel que soit le composé considéré. La tension du capillaire est de 2,8 kV, la tension de l'extracteur est de 3 V et celle de la lentille de 0,1 V. La température de la source est de 150 °C, le débit du cône est de 10 L.h⁻¹. La température et le débit du gaz de desolvatation (azote) sont respectivement de 380 °C et 800 L.h⁻¹. Le débit du gaz de collision (argon) est quant à lui de 0,25 mL.min⁻¹. Pour tous les composés, le voltage du cône, l'énergie de collision, le temps de rétention et les transitions sont données dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Transition, tension du cône, énergie de collision et temps de rétention pour les analyses en UPLC-MSMS

Composés	Transition	Tension de cône (V)	Énergie de collision (eV)	Temps de rétention (min)
MePd4	155,1>96,1 (Q)	35	20	1,74
	155,1>140,1 (q)	35	15	
MeP	150,9>92 (Q)	32	20	1,75
	150,9>136 (q)	32	12	
EtP	164,9>92,1(Q)	32	22	2,73
	164,9>136,8(q)	32	15	
PrPd4	183,2>96,2 (Q)	40	22	4,28
	183,2>140,2 (q)	40	15	
PrP	179>92,1 (Q)	35	22	4,30
	179>136,2 (q)	35	15	
BzP	227>92 (Q)	35	30	6.34
	227>136 (q)	35	18	
IsoBuP-BuP	192,9>92,1 (Q)	38	25	5,98-6,16
	192,9>136,1 (q)	38	15	
TCCd4	317>160 (Q)	32	12	7,67
	319>162 (q)	35	12	
TCS	288,8>34,9 (Q)	20	10	7,79
	289,1>37 (q)	22	10	
TCSd3	290,1>35 (Q)	28	10	7,78
	292,2>37,1 (q)	28	10	
TCC	313,15>160,1 (Q)	28	12	7,68
	315,1>162,1 (q)	25	12	

(Q) = transition de quantification, (q) = transition de confirmation

Quantification. L'analyse quantitative des composés est basée sur une méthode d'étalonnage interne qui permet de s'affranchir de la variation de la réponse du détecteur dans le temps. L'utilisation des étalons d'extraction (TCSd₃ et PrPd₄) permet de corriger les erreurs liées au protocole analytique (perte de composés cibles) tandis les étalons d'injection (TCCd₄ et MePd₄) permettent de corriger les erreurs liées à l'appareil (effets matrices). Les droites d'étalonnages sont déterminées en s'appuyant sur des solutions étalons obtenues par dilution d'une solution mère à 1004 mg.L⁻¹ pour tous les composés sauf le TCS (4044 mg.L⁻¹). Onze points de gamme sont ainsi obtenus avec des quantités injectées comprises

entre 0,01 et 10 ng sauf pour le TCS (entre 0,038 et 50 ng). La norme AFNOR XP T90-210¹⁵ nous a permis d'établir les domaines de linéarité de nos droites d'étalonnage. La quantification des composés est donc effectuée en utilisant le ratio de l'aire du pic du composé d'intérêt sur celle de son étalon d'injection qui est proportionnel à la concentration du composé considéré (Équation 5).

$$\text{Équation 5} \quad \frac{C_{\text{composé}}}{C_{\text{EI}}} = a \frac{A_{\text{composé}}}{A_{\text{EI}}} + b$$

Avec $C_{\text{composé}}$ et C_{EI} les concentrations du composé d'intérêt et de son étalon interne. Et avec $A_{\text{composé}}$ et A_{EI} les aires des pics du composé d'intérêt et de son étalon interne.

Pour chaque gamme d'étalonnage, la quantité injectée de tous les composés est comparée à la valeur théorique. La déviation maximale acceptée est de 20 %.

Dans le but de pouvoir quantifier au mieux des composés peu ou très concentrés, deux gammes ont été utilisées : une gamme basse et une gamme haute. Les domaines d'application de ces deux gammes (en quantité injectée) ainsi que les R^2 (moyenne de cinq gammes) sont listés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Domaines d'application des gammes basse et haute d'étalonnage

Composé	Étalon Injection	Gamme basse		Gamme forte	
		quantité injectée (ng)	R^2	quantité injectée (ng)	R^2
MeP	MePd ₄	0,008 – 0,501	0,9992	0,501 – 10,020	0,9996
EtP	MePd ₄	0,008 – 0,537	0,9989	0,537 – 10,749	0,9994
PrP	MePd ₄	0,007 – 0,499	0,9993	0,499 – 9,970	0,9994
BzP	MePd ₄	0,008 – 0,500	0,9997	0,500 – 10,00	0,9982
IsoBuP	MePd ₄	0,008 – 0,501	0,9997	0,501 – 10,020	0,9993
BuP	MePd ₄	0,008 – 0,500	0,9997	0,500 – 10,00	0,9973
TCC	TCCd ₄	0,038 – 2,500	0,9872	2,500 – 50,00	0,9948
TCS	TCCd ₄	0,007 – 0,500	0,9995	0,500 – 9,990	0,9978

À partir de cinq gammes et sur la base de calculs statistiques fournis par la norme AFNOR XP T90 – 210, nous avons déterminé des limites de quantification instrumentales (LOQ en ng injecté) pour chaque composé. En prenant en compte le volume extrait (100 mL pour les eaux grises ; 1 L pour les eaux de surface), nous avons pu déterminer des limites de quantification ramenées au volume extrait (Tableau 19). Pour la phase dissoute, les limites de quantification (pour 100 mL extraits) sont comprises entre 3 et 28 ng.L⁻¹ pour les parabènes et sont respectivement de 36 et 12 ng.L⁻¹ pour le TCS et le TCC. Pour la phase particulaire, les limites de quantification (pour 100 mg extraits) sont comprises entre 0,003 et

¹⁵ XP T90-210 Janvier 1996 : Essais des eaux - Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence

0,028 mg.kg⁻¹ pour les parabènes et sont respectivement de 0,036 et 0,012 mg.kg⁻¹ pour le TCS et le TCC.

Tableau 19 : Limites de quantification de la méthode UPLC-MSMS

	LOQ instrumentale (ng inj)	LOQ instrumentale pour 100 mL extraits (ng/L)	LOQ instrumentale pour 100 mg extraits (mg/kg)
MeP	0,028	28	0,028
EtP	0,027	27	0,027
PrP	0,003	3	0,003
IsoBuP	0,013	13	0,018
BuP	0,015	15	0,013
BzP	0,018	18	0,015
TCS	0,036	36	0,036
TCC	0,012	12	0,012

Calcul de la concentration totale. Pour chaque échantillon étudié, deux concentrations ont été déterminées : la concentration dans la phase dissoute [D] en ng.L⁻¹ et la teneur [P*] en µg.g⁻¹ dans les MES. La concentration totale [T] est ensuite calculée en additionnant les concentrations dans les phases dissoute [D] et particulaire [P] (Équation 6 et Équation 7).

$$\text{Équation 6} \quad [T] \text{ (ng/L)} = [D] \text{ (ng/L)} + [P] \text{ (ng/L)}$$

$$\text{Équation 7} \quad [P] \text{ (ng/L)} = [P *] \text{ (}\mu\text{g/g, ms)} \times \text{MES (mg/L)}$$

Lorsqu'un composé donné n'a été quantifié que dans une seule des deux phases, on a utilisé la valeur de la limite de quantification pour le calcul de la concentration totale (Équation 8 et Équation 9). De plus, lorsqu'un composé n'a été quantifié dans aucune des deux phases, alors la concentration totale n'a pas été calculée. Enfin, si une des deux phases (ou les deux) est sujette à des effets matrices (malgré les dilutions qui généralement permettent de s'en affranchir) alors là aussi la concentration totale n'a pas été calculée.

$$\text{Équation 8 (composé quantifié dans la phase D uniquement)} \quad [T] \text{ (ng/L)} = [D] \text{ (ng/L)} + \text{LOQ, P (ng/L)}$$

$$\text{Équation 9 (composé quantifié dans la phase P uniquement)} \quad [T] \text{ (ng/L)} = \text{LOQ, D (ng/L)} + [P] \text{ (ng/L)}$$

Avec LOQ,D et LOQ,P respectivement les limites de quantification dans la phase dissoute et particulaire.

Qualité des analyses. La qualité des analyses représente une importance capitale pour le laboratoire Leesu et pour s'en assurer, nous nous sommes fixés plusieurs niveaux de contrôles. Tout d'abord, l'étalon d'extraction permet de vérifier que l'étape d'extraction s'est bien déroulée (rendement en TCSd3 et PrPd4 au minimum supérieur à 50 %). Ensuite, grâce à l'étalon d'injection (MePd4 et TCCd4)

qui est ajouté juste avant l'injection en UPLC-MSMS, nous pouvons voir s'il y a ou non des effets matrices. Des échantillons avec un rendement de récupération en TCCd4 ou MePd4 inférieur à 50 % étaient considérés non exploitables et étaient donc dilués de 2 jusqu'à 20 fois afin d'atteindre un rendement acceptable. Au cours de chaque analyse en UPLC-MSMS, des blancs constitués de phase mobile et d'étalon d'injection ont été injectés. L'ensemble des concentrations se trouvaient sous les limites de quantification, prouvant l'absence de contamination durant les analyses. Enfin, en début et en fin de séquence, ainsi que tous les dix échantillons, des contrôles bas (point 3 de la gamme : 0,04 ng injecté pour tous les composés sauf le TCS avec 0,2 ng injecté) et des contrôles hauts (point 8 de la gamme : 2 ng injectés pour tous les composés sauf le TCS avec 10 ng injectés) sont injectés. Si une déviation de plus de 20 % par rapport à la valeur théorique était constatée, nous devons arrêter la séquence, nettoyer le cône et enfin repasser la gamme puis les échantillons qui n'avaient pas encore été analysés.

En plus de ces contrôles, nous avons participé à un essai interlaboratoire (EIL) organisé par l'Ineris sur la mesure des PB. Les EIL sont un moyen de vérifier que nos résultats sont justes et répétables. Les résultats sont donnés dans le rapport d'étude de l'Ineris numéro DRC-15-136908-10539A (Marescaux, 2015). Les Z-score calculés en soustrayant les résultats du laboratoire par la moyenne de tous les participants puis en divisant par l'écart type (Équation 10), permettent de comparer les résultats d'un laboratoire à ceux de l'ensemble des participants. Les Z-score inférieurs à 2 sont considérés comme acceptables. Tous nos Z-score concernant l'analyse d'une eau naturelle sont compris entre 1,05 et 1,43 confirmant la justesse de nos analyses.

Équation 10
$$Z_{\text{score}} = \frac{M_{\text{labo}} - m}{SR}$$

Avec M_{labo} la concentration du laboratoire, m la moyenne interlaboratoire et SR l'écart-type interlaboratoire.

Tous les détails sur le développement de la méthode sont disponibles dans (Geara-Matta, 2012).

2.2.Méthode d'échantillonnage des eaux grises

(Deshayes, 2015) a développé une stratégie d'échantillonnage des eaux grises originale sur laquelle nous nous sommes appuyés pour prélever nos échantillons d'eaux grises. Cette étude est la première qui a étudié la contamination par des polluants organiques pour des eaux grises prises individuellement (Deshayes et al., 2015). Ensuite, le recours aux volontaires pour échantillonner leurs propres eaux grises est également peu fréquent.

Six types d'eaux grises ont été échantillonnés : les eaux issues de la douche, du lave-linge, du lavabo, de la vaisselle manuelle, du lave-vaisselle et enfin du lavage des sols. Concernant les eaux de lavage des sols, elles ne seront pas traitées par la suite car la méthode d'extraction ne fonctionne pas sur ce

type d'échantillon très chargé (colmatage de la cartouche Oasis HLB® lors de l'étape de chargement de l'échantillon).

Comme les échantillons d'eaux grises ont été prélevés par les volontaires, il a été nécessaire de les sensibiliser aux bonnes pratiques d'échantillonnage afin de s'assurer de l'homogénéité des échantillons. Pour cela un manuel de prélèvement détaillé a été fourni à chaque volontaire (Deshayes, 2015). Quel que soit le type d'eau grise considéré, les échantillons étaient initialement récupérés dans un récipient unique en verre (préalablement grillé) ou en inox avant répartition dans les flacons destinés aux analyses de paramètres généraux et micropolluants (bouteilles en verre grillées). Dès la fin du prélèvement, les échantillons étaient conservés dans des glacières à température contrôlée (5 ± 3 °C) jusqu'à la prise en charge par le laboratoire (dans un délai maximum de 24 h après le prélèvement). Les spécificités d'échantillonnage de chaque eau grise sont décrites ci-dessous et illustrées Figure 4.

2.2.1. Échantillonnage des eaux de douche

Pour réaliser l'échantillonnage des eaux de douche, il était nécessaire que les volontaires possèdent une baignoire afin de récolter l'intégralité du volume d'eau utilisé (l'évacuation de la baignoire ayant été bouchée au préalable). Les volontaires avaient notamment reçu pour consigne de rincer la baignoire avant utilisation et de surtout ne pas changer leurs habitudes. Une fois la douche effectuée, les volontaires munis de gants homogénéisaient l'eau puis remplissaient l'ensemble des flacons fournis.

2.2.2. Échantillonnage des eaux de lave-linge

Tout comme l'échantillonnage des eaux de douche, la récupération des eaux de lave-linge nécessitait une baignoire à proximité du lave-linge. En effet, le volume d'eau généré par un lavage étant important (≈ 15 L), le tuyau d'évacuation du lave-linge était placé dans la baignoire qui servait alors de récipient. La baignoire avait été préalablement rincée et l'évacuation bouchée. Les volontaires effectuaient une machine en utilisant des quantités habituelles de produits et vêtements. Une fois le lavage effectué, les volontaires homogénéisaient l'eau puis remplissaient l'ensemble des flacons fournis.

2.2.3. Échantillonnage des eaux de lave-vaisselle

Pour récupérer les eaux de lave-vaisselle, le tuyau d'évacuation était placé dans une bonbonne en verre (préalablement grillée). Les volontaires lançaient un lavage habituel de vaisselle sale (donc avec produits). Une fois la vaisselle lavée, les volontaires homogénéisaient les eaux recueillies avant de les répartir dans les différents flacons.

2.2.4. Échantillonnage des eaux de vaisselle manuelle

Pour effectuer la vaisselle, les volontaires pouvaient soit utiliser un seul bac pour le lavage et le rinçage de la vaisselle sale, soit utiliser deux bacs distincts (un pour le lavage et un pour le rinçage). Nous avons

décidé d'échantillonner uniquement les volontaires utilisant un seul bac pour le lavage et le rinçage de la vaisselle sale. Il leur a été demandé de rincer et boucher ce bac avant lavage. Une fois le lavage et rinçage effectués, les volontaires devaient homogénéiser l'eau puis remplir l'ensemble des flacons fournis.

2.2.5. Échantillonnage des eaux de lavabo

Pour échantillonner les eaux de lavabo, les volontaires dévissaient le siphon du lavabo de la salle de bain pour pouvoir y placer par la suite une bonbonne en verre (préalablement grillée). L'échantillonnage était réalisé durant 24 h afin de récupérer les rejets moyens journaliers. Une fois la période d'échantillonnage atteinte, les volontaires homogénéisaient l'eau puis remplissaient l'ensemble des flacons fournis.



Figure 4 : Photos illustrant les différentes techniques d'échantillonnage des eaux grises

2.3. Méthode d'échantillonnage des eaux vannes

L'objectif de cet échantillonnage étant d'obtenir un aperçu des concentrations pouvant être trouvées dans les eaux vannes, les fosses septiques ou toutes-eaux (n=3) de proches du Leesu ont été échantillonnées de façon ponctuelle. Nous avons plongé (au moyen d'une canne de prélèvement) une bouteille en verre ambré (préalablement grillée) directement dans la fosse.

Les eaux vannes récupérées dans les fosses septiques y ont séjournées durant plusieurs semaines contrairement aux eaux domestiques qui sont directement rejetées dans le réseau d'assainissement parisien.

2.4. Caractéristiques des échantillons étudiés

2.4.1. Eaux grises

Sur les cent cinquante échantillons d'eaux grises échantillonnés par (Deshayes 2015) entre 2014 et 2015, nous avons analysé quarante-six échantillons dont dix-neuf eaux de douche, onze eaux de linge, six eaux de lave-vaisselle, cinq eaux de vaisselle manuelle et enfin cinq eaux de lavabo. Ces échantillons ont été récupérés chez plusieurs volontaires répartis sur l'ensemble des départements de l'Île-de-France. Ces mêmes volontaires ont été choisis de manière à obtenir une sous population représentative de la population francilienne en ce qui concerne les caractéristiques démographiques. Ainsi, l'âge moyen des volontaires (38,6 ans) est proche de celui de la population francilienne (40,3 ans). On retrouve également des valeurs proches pour le taux d'occupation des foyers avec 2,67 individus par foyer dans cette étude contre 2,33 en moyenne pour la population francilienne¹⁶.

2.4.2. Eaux vannes

L'échantillonnage ponctuel de deux fosses septiques a été réalisé : une ronde (n=1) et une carrée (n=1). Pour compléter l'étude des eaux usées domestiques, une fosse toutes eaux (n=1) a également été échantillonnée. Les deux fosses septiques et la fosse toutes-eaux ont été échantillonnées en 2015 à Vaillant (Haute-Marne). Les fosses septiques ronde et carrée sont toutes deux rattachées à un foyer de deux personnes retraitées (> 80 ans). La fosse toutes eaux est quant à elle rattachée à un foyer de deux personnes actives (50 – 60 ans). Au regard du faible nombre d'échantillon et de la population rattachée aux fosses septiques (> 50 ans), les résultats obtenus ne sont pas représentatifs de la contamination des eaux vannes en Île-de-France. Néanmoins, ils donnent une indication sur la contamination des eaux vannes par les TCS, TCC et PB. Les photos des trois fosses septiques ainsi que de la technique d'échantillonnage sont données Figure 5

¹⁶ http://www.insee.fr/fr/insee_regions/idf/themes/faits_et_chiffres/fc291/fc291.pdf



Fosse septique « ronde »



Fosse septique « carrée »



Fosse « toutes eaux »



Prélèvements

Figure 5 : Photos illustrant l'échantillonnage des fosses

3. Résultats et discussion sur les niveaux de contamination des eaux grises

3.1. Paramètres généraux associés aux eaux grises

Comme évoqué dans le paragraphe 2.2, les eaux grises sur lesquelles nous avons travaillé sont un sous échantillon de celles prélevées par (Deshayes, 2015). Parmi les dix-neuf eaux de douche et les onze eaux de lave-linge échantillonnées dans notre étude, quatre n'ont pas été prises en compte dans l'étude de (Deshayes, 2015). Ces quatre échantillons sont issus de la décomposition des eaux grises qui sera abordée plus tard dans ce chapitre. Dans un premier temps, sur la base des résultats obtenus pour les paramètres généraux, la représentativité de notre panel a été déterminée afin de vérifier si nos résultats sur les parabènes, triclosan et triclocarban sont représentatifs des eaux grises de l'agglomération parisienne.

Les caractéristiques physico-chimiques pour chaque type d'eau grise dans le cas de notre étude et de celle de (Deshayes, 2015) sont présentées dans le Tableau 20. Quel que soit le paramètre considéré, les valeurs moyennes observées dans notre étude sont similaires à celles de (Deshayes, 2015). Cette similarité a été vérifiée au moyen de tests statistiques (test t ou test de Mann Whitney, $\alpha = 0,05$). Les conclusions de l'étude de (Deshayes, 2015) sur la représentativité des eaux grises prélevées sont donc applicables à notre étude. Brièvement, les eaux issues des lave-vaisselle (et du nettoyage des sols) sont plus contaminées que toute autre eau grise et cela quel que soit le paramètre considéré. *A contrario*, les eaux issues du lavabo et de la douche présentent, en règle générale, les concentrations les plus

faibles. Des variabilités spatiales supérieures à 20 % ont été observées pour tous les paramètres (excepté le pH) et pour tous les types d'eaux grises.

Dans le but de comparer ces résultats avec la littérature, (Deshayes, 2015) a calculé les valeurs des paramètres généraux pour une eau grise qu'il appelle « re-constituée » (mélange de toutes les eaux grises). Ce calcul a été réalisé sur la base des concentrations médianes mesurées pour chacun des paramètres et des volumes de chaque type d'eau domestique consommés par jour et par habitant. (Deshayes, 2015) rapporte que les caractéristiques physico-chimiques de l'eau grise « re-constituée » présentent des valeurs comparables à celles d'un mélange d'eau grise issues de la littérature. Exception faite des MES qui apparaissent significativement moins élevées dans l'eau grise « re-constituée » par rapport à la littérature. (Deshayes, 2015) explique cette différence par un écart entre les concentrations en MES qu'il a mesuré dans les eaux de douche (49 mg.L^{-1}) et celles de la littérature qui avoisinent les 300 mg.L^{-1} . Il conclut donc que les eaux grises échantillonnées sont représentatives des eaux grises présentées dans la littérature. Dans le cadre de notre étude, nos résultats sur les TCS, TCC et PB peuvent donc être généralisés aux eaux grises de l'agglomération parisienne.

Tableau 20 : Paramètres généraux associés aux eaux grises (moyenne, min - max) : cette étude et (Deshayes, 2015)

	Douche		Lave-linge		Lave-vaisselle		Vaisselle manuelle		Lavabo	
	Cette étude	Deshayes 2015	Cette étude	Deshayes 2015	Cette étude	Deshayes 2015	Cette étude	Deshayes 2015	Cette étude	Deshayes 2015
	(n=19)	(n=25)	(n=11)	(n=25)	(n=6)	(n=30)	(n=5)	(n=20)*	(n=5)	(n=25)
pH	7,7	7,7	7,7	7,5	9,1	9,1	6,6	7,0	7,2	7,3
	(7,1 - 7,9)	(7,1 - 7,9)	(6,0 - 9,4)	(6,5 - 8,6)	(6,8 - 10,2)	(5,6 - 10,3)	(6,5 - 6,8)	(6,4 - 7,9)	(7,1 - 7,4)	(7,0 - 7,7)
MES	50,1	48,7	210	155	292	248	204	294	121	131
(mg/L)	(2,00 - 190)	(2,50 - 190)	(53 - 380)	(36 - 300)	(50 - 480)	(27 - 880)	(120 - 390)	(12,4 - 1300)	(35 - 160)	(26 - 360)
NTK	7,8	9,9	63,9	32,7	26,7	27,2	8,9	12,3	9,1	9,2
(mgN/L)	(6,0 - 13,5)	(6,0 - 14,1)	(6,0 - 178)	(5,3 - 113)	(9,5 - 45,5)	(5,7 - 52,2)	(6,0 - 13,0)	(3,4 - 45,1)	(3,7 - 13,4)	(3,7 - 13,4)
DCO	259	292	2158	1477	1932	1859	727	886	593	489
(mgO₂/L)	(14,0 - 623)	(49 - 724)	(1270 - 4210)	(439 - 2860)	(752 - 2680)	(506 - 2860)	(329 - 1360)	(124 - 2819)	(268 - 1091)	(167 - 1091)
DBO₅	126	132	911	585	908	928	340	455	257	267
(mgO₂/L)	(8,0 - 380)	(14 - 380)	(220 - 1700)	(150 - 1150)	(440 - 1450)	(200 - 2170)	(170 - 580)	(70 - 1258)	(96 - 500)	(91 - 590)
DCO/DBO	2,3	2,2	2,7	2,7	2,1	2,2	2,2	1,9	2,4	2,0
	(1,6 - 3,5)	(1,5 - 3,5)	(1,7 - 5,8)	(1,6 - 5,8)	(1,7 - 2,4)	(1,4 - 3,9)	(1,9 - 2,8)	(0,9 - 2,8)	(2,2 - 2,8)	(1,1 - 2,8)

	Douche		Lave-linge		Lave-vaisselle		Vaisselle manuelle		Lavabo	
	Cette étude	Deshayes 2015	Cette étude	Deshayes 2015	Cette étude	Deshayes 2015	Cette étude	Deshayes 2015	Cette étude	Deshayes 2015
COD	27,9	32,7	-	155	313	319	-	75,5	83,2	63,5
(mgC/L)	(8,73 - 76,6)	(7,61- 76,6)		(43,7 - 276)	(54,8 - 474)	(57,8 - 605)		(22,8 - 135)	(23,0 - 167)	(17,7 - 63,5)
COP	598	513	-	516	472	513	-	589	347	393
(mgC/g.ms)	(224 - 874)	(223 - 568)		(273 - 610)	(279 - 602)	(279 - 638)		(473 - 695)	(245 - 406)	(239 - 618)
COT	58	60,3	-	239	450	425	-	271	123	112
(mgC/L)	(9 - 142)	(9,3 - 142)		(65 - 451)	(189 - 638)	(120 - 691)		(32 - 699)	(45 - 219)	(44,9 - 219)

* : intègre des échantillons de vaisselle manuelle « un bac » ou « deux bacs » (Deshayes et al., 2016)

3.2. Contamination des eaux grises par le triclosan, le triclocarban et les parabènes

À notre connaissance, cette étude est la première à étudier la contamination par le TCS, le TCC et les PB dans des eaux grises (n=5) en distinguant les eaux de douche, de lavabo, de lave-linge, de lave-vaisselle et de vaisselle manuelle.

3.2.1. Fréquences d'observation

Le Tableau 21 présente les fréquences d'observation des huit composés suivis dans l'ensemble des eaux grises. Dans la phase dissoute, les parabènes à chaîne courte (MeP, EtP et PrP) et le TCS ont été les plus fréquemment observés avec des fréquences allant de 79 % (PrP) à 98 % (MeP). Les parabènes à chaîne longue ont été moins observés avec des fréquences de 36 % pour l'isoBuP, de 67 % pour le BuP et de 57 % pour le BzP. Le TCC a été observé dans seulement 22 % des échantillons. Ces fréquences de détection sont similaires à celles observées par (Eriksson et al., 2009) dans les eaux provenant à la fois des douches et lavabos d'un immeuble de six étages à Copenhague. En effet, ils ont pu observer des fréquences allant de 83 % à 97 % pour les PB à chaîne courte et des fréquences de 65 % pour l'isoBuP et de 76 % pour le BuP. Dans notre étude, l'isoBuP a été observé deux fois moins que dans celle de (Eriksson et al., 2009). Ceci pourrait s'expliquer, soit par des performances analytiques moindres, soit par des modifications d'usage de ces substances dans les formulations des produits. Le fait qu'on observe plus fréquemment les PB à chaîne courte par rapport à ceux à chaîne longue est en accord avec leur utilisation dans les produits rapportée par la littérature. En effet, bien que l'activité antimicrobienne des PB soit proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle (Routledge et al., 1998), les PB à chaîne courte (MeP, EtP et PrP) sont les plus utilisés dans les formulations de PCP car ils sont plus solubles dans l'eau, phase dans laquelle se passe le développement microbien (Routledge et al., 1998). De plus, les réglementations autorisent des quantités plus faibles pour les produits à longues chaînes que pour les courtes chaînes (règlement (CE) n°1004/2014).

Les fréquences observées par (Geara-Matta, 2012) dans sept émissaires parisiens (n=28) sont toutes égales à 100 % sauf pour le BzP et le TCC qui n'avaient jamais été observés dans le dissous. Une dilution des eaux grises par les eaux vannes est une hypothèse possible pouvant expliquer le fait que (Geara-Matta, 2012) n'observait pas ces composés dans les émissaires alors que nous les observons dans les eaux grises. Dans la phase particulaire, les parabènes à chaîne courte ont été également les plus observés avec des fréquences allant de 37 % (EtP) à 57 % (MeP). Les PB à chaîne longue ainsi que le TCS et le TCC sont nettement moins observés avec des fréquences de 7 % pour l'isoBuP, de 24 % pour le BuP, de 0 % pour le BzP, de 7 % pour le TCS et de 4 % pour le TCC. Il existe à ce jour aucune publication rapportant des fréquences d'observation pour ces composés dans les eaux grises. Quel que soit le

composé considéré, les fréquences d'observation en phase dissoute sont très souvent supérieures à celles en phase particulaire.

Tableau 21 : Fréquences d'observation (%) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P) – Ensemble des eaux grises

Ensemble des eaux grises		
n=46	D > LOQ (%)	P > LOQ (%)
MeP	98	57
EtP	83	37
PrP	79	48
isoBuP	36	7
BuP	67	24
BzP	57	0
TCS	83	7
TCC	22	4

n : nombre d'échantillons

Le Tableau 22 compile l'ensemble des fréquences de détection des composés par type d'eau grise. Comme précédemment pour l'ensemble des eaux grises, quel que soit le composé considéré, les fréquences d'observation en phase dissoute sont très souvent supérieures à celles en phase particulaire (97,5 % des cas).

Concernant le TCC, il a été très peu observé dans les différentes eaux grises. En effet, il n'a jamais été observé dans les eaux de lave-linge, lave-vaisselle ou vaisselle manuelle. Dans les eaux de douche et lavabo, sa fréquence d'observation est de 20 % dans la phase dissoute et seulement de 11 % dans la phase particulaire des eaux de douche. Suite à ce constat, il semble compliqué d'interpréter les résultats pour ce composé et les concentrations en TCC ne seront donc données par la suite qu'à titre d'information.

Concernant le TCS, il a été très souvent observé en phase dissoute avec une fréquence de 100 % dans toutes les eaux grises mise à part les eaux de douche (60 %). Cependant, en phase particulaire, il a été très peu voire jamais observé : fréquence maximale de 20 % dans les eaux de lavabo.

Les PB à chaîne courte sont plus souvent observés que ceux à chaîne longue (Tableau 22), ce qui est en accord avec la littérature (Routledge et al. 1998). Par exemple, pour les eaux issues des douches, les fréquences d'observation (dissous et particulaire confondus) des PB à chaîne courte varient de 21 à 89 % tandis que pour ceux à chaîne longue elles varient de 0 à 50 %. Enfin, les PB ont toujours été plus fréquemment observés dans le dissous que dans le particulaire.

Tableau 22 : Fréquences d'observation (%) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P) par type d'eau grise

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

3.2.2. Concentrations totales

Comme observé pour les paramètres généraux, il existe une importante variabilité des concentrations en TCS et PB que ce soit entre les eaux grises ou au sein d'une même eau grise. Par exemple, le coefficient de variation (CV) associé à la concentration totale en MeP varie entre 42 % (vaisselle manuelle) et 300 % (douche). Cette variabilité se traduit par des différences entre les concentrations totales moyennes et médianes. Ainsi, la concentration médiane en MeP dans les eaux de douche est égale à 1,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ alors que la concentration moyenne est de 160 $\mu\text{g.L}^{-1}$ donc près de 160 fois supérieure. Ce sont les écarts entre les valeurs extrêmes qui sont à l'origine de ces différences importantes entre la moyenne et la médiane. (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009) ont observé cette même variabilité des concentrations (plusieurs ordres de grandeur) dans les eaux grises. Pour limiter l'impact de ces valeurs extrêmes, nous avons décidé de présenter les concentrations totales médianes pour chaque type d'eau grise (Tableau 23). À la lecture de ce tableau, il apparaît clairement que toutes les eaux grises sont contaminées par le TCS et les PB. Les eaux de lave-linge sont les plus contaminées par les PB et le TCS. En effet, les eaux de lave-linge présentent les concentrations médianes les plus fortes quel que soit le composé considéré (excepté le PrP) avec des concentrations pour les PB à chaîne courte et le TCS de l'ordre de quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. En revanche, les eaux de vaisselle manuelle apparaissent les moins contaminées avec des concentrations médianes en PB et TCS de l'ordre de quelques ng.L^{-1} à quelques centaines de ng.L^{-1} .

En accord avec l'utilisation des PB à chaîne courte et longue (Routledge et al., 1998) et comme dans les mélanges d'eaux grises issues de douches et lavabos (Andersen et al., 2007), nous avons constaté une prédominance du MeP, puis des concentrations similaires en EtP et PrP (Tableau 23). On retrouve ensuite à des concentrations plus faibles le BuP puis l'isoBuP. Le BzP a été observé à des concentrations similaires au BuP. Dans le but d'optimiser l'activité antimicrobienne des PB dans un produit, il est coutume d'utiliser les PB par couple : le MeP associé au PrP ainsi que l'EtP associé au BuP (Soni et al., 2005). Cependant, aucune corrélation entre les concentrations de ces couples n'a pu être mise en évidence dans nos échantillons.

Tableau 23 : Concentrations médianes totales (D+P) et (min-max) en parabènes, triclosan et triclocarban dans les eaux grises

ng/L	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	BzP	TCS	TCC
Douche	1100 (167 - 1955746)	270 (29 - 1456)	140 (3 - 65612)	32 (14 - 198)	29 (16 - 494)	89 (19 - 117)	270 (40 - 2313)	13 (12- 141)
Lave vaisselle	5100 (511 - 8960)	220 (104 - 906)	1600 (175 - 3540)	- -	340 (286 - 420)	370 (334 - 628)	1200 (172 - 2109)	- -
Vaisselle manuelle	300 (156 - 417)	62 62	54 (20 - 387)	17 (16 - 17)	76 76	- -	355 355	- -
Lavabo	1900 (174 - 101434)	270 (94 -408)	22 (5 - 31011)	- -	31 (17 - 41)	100 (96 - 115)	580 (410 - 2251)	1200 1188
Lave-linge	7200 (776 - 80817)	1100 (226 - 40037)	1200 (285 - 12959)	37 (16 - 144)	920 (19 - 2741)	830 (709 - 983)	2700 (172 - 4311)	- -

Une seule concentration disponible (**en gras**)

Les concentrations totales en parabènes et triclosan associées à chaque type d'eau grise sont représentées sous forme de box plot ($n \geq 10$) ou de nuage de points ($n < 10$) dans les prochaines figures (Figure 6 à Figure 12). Dans le cas des nuages de points, les médianes sont renseignées au moyen d'un trait horizontal bleu. Pour le MeP, l'EtP et le PrP, en raison d'une forte variabilité observée, une échelle logarithmique a été utilisée.

Méthylparabène (MeP). La Figure 6 présente les concentrations totales médianes en MeP. La concentration médiane la plus importante a été observée dans les eaux de lave-linge (7200 ng.L⁻¹),

suivi par les eaux de lave-vaisselle (5100 ng.L⁻¹), de lavabo (1900 ng.L⁻¹), de douche (1100 ng.L⁻¹) et enfin de vaisselle manuelle (300 ng.L⁻¹).

Les PB sont principalement utilisés dans les PCP mais on les retrouve aussi dans la nourriture (MeP et EtP seulement), les produits pharmaceutiques et les produits de nettoyage (Dodson et al., 2012; Eriksson et al., 2008; Lee et al., 2005). La présence du MeP dans les eaux de douche et lavabo est donc cohérente avec l'utilisation de ce dernier dans les PCP. La présence de MeP dans les eaux de lave-vaisselle et vaisselle manuelle pourrait donc avoir pour origine la nourriture ou bien les produits de nettoyage (tablette lave-vaisselle ou liquide vaisselle). De même pour les eaux de lave-linge, la présence de MeP pourrait provenir de produits lessiviels voire des vêtements directement. On sait également que les PB sont utilisés dans les colorants pour textile (Eriksson et al., 2008), ce qui représente donc une autre source possible du MeP dans les lave-linge. Enfin un transfert depuis la peau est envisageable.

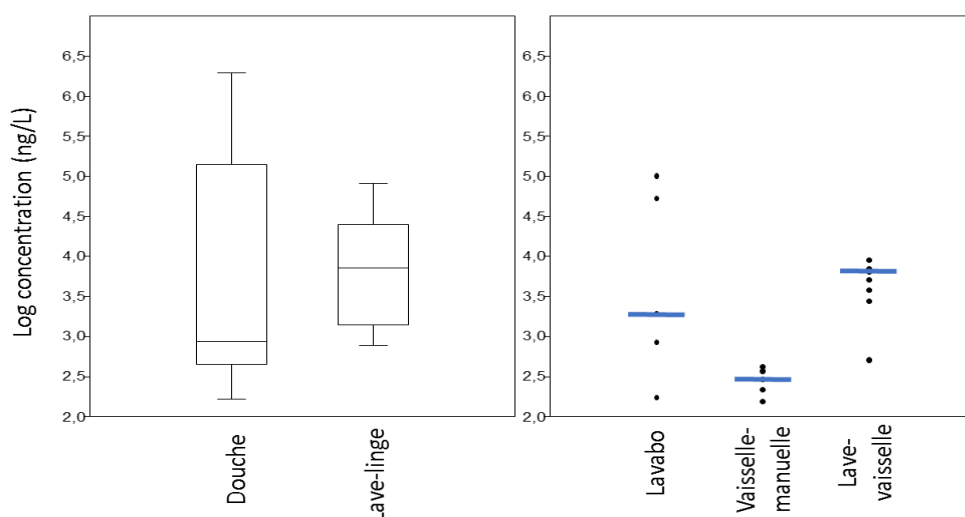


Figure 6 : Concentrations totales en méthylparabène dans les différentes eaux grises

Éthylparabène (EtP). Les concentrations totales médianes en EtP sont fournies Figure 7. En raison d'importants effets matrices, seulement une concentration est disponible pour les eaux de vaisselle manuelle, ainsi aucune interprétation ne sera faite pour ce type d'eau grise. Une variabilité importante des concentrations au sein de chaque eau grise est là encore observée avec des CV allant de 50 % (lavabo) à 195 % (lave-linge). La concentration médiane la plus importante a été observée dans les eaux de lave-linge (1100 ng.L⁻¹), suivi par les eaux de de lavabo et de douche (270 ng.L⁻¹) et enfin de lave-vaisselle (220 ng.L⁻¹). Comme évoqué précédemment pour le MeP, la présence de l'EtP dans ces différentes eaux grises est cohérente avec les sources d'utilisation connues des PB.

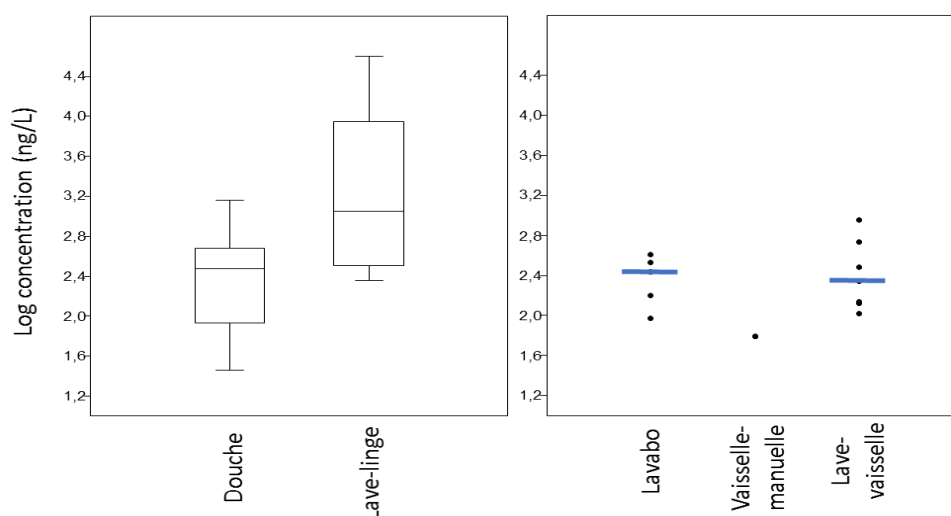


Figure 7 : Concentrations totales en éthylparabène dans les différentes eaux grises

Propylparabène (PrP). La Figure 8 synthétise les concentrations totales médianes en PrP. De nouveau, une variabilité importante des concentrations au sein de chaque eau grise est là encore observée avec des CV allant de 73 % (lave-vaisselle) à 348 % (douche). La concentration médiane la plus importante a été observée dans les eaux de lave-vaisselle (1600 ng.L^{-1}), suivi par les eaux de lave-linge (1200 ng.L^{-1}), de douche (140 ng.L^{-1}), de vaisselle manuelle (54 ng.L^{-1}) et enfin de lavabo (22 ng.L^{-1}). Le PrP est utilisé comme agent conservateur dans les PCP, ce qui explique donc sa présence dans les eaux de douche et lavabo. L'utilisation du PrP n'est cependant pas autorisée dans la nourriture. Sa présence dans les eaux de vaisselle manuelle et lave-vaisselle pourrait donc uniquement provenir des produits de nettoyage. La contamination des eaux de lave-linge pourrait provenir de la lessive, des colorants pour textile, du linge lui-même ou d'un transfert depuis la peau.

(Leal et al. 2010) ont étudié la contamination des eaux grises (issues de douche, lavabo, lave-linge, lave-vaisselle et vaisselle manuelle réunies en un seul échantillon) provenant d'un quartier pavillonnaire composé de 32 maisons au Pays-Bas. La concentration moyenne en PrP dans l'ensemble des eaux grises réunies était de $2,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CV = 48 %). La concentration estimée en PrP dans l'ensemble de nos eaux grises « reconstituées » est de $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ (calculée à partir des concentrations médianes pondérées par les volumes). Cette concentration estimée est donc près de sept fois inférieure à la concentration moyenne observée par (Leal et al., 2010). Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer cette différence. Tout d'abord, les eaux grises échantillonnées aux Pays-Bas sont prélevées dans un réseau récoltant l'ensemble des eaux grises d'un quartier pavillonnaire (échantillonnage ponctuel), ce qui est très différent de la méthode d'échantillonnage que nous avons utilisée (voir parties 2.2.1 à 2.2.5). De plus, il est également possible que les PCP et produits de

nettoyage contiennent aujourd’hui en France moins de PrP qu’au Pays-Bas au moment de la réalisation des échantillonnages.

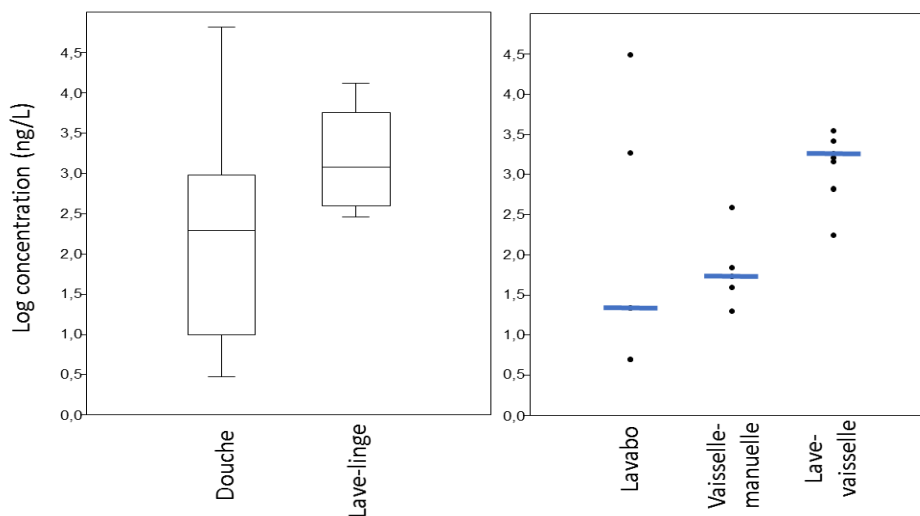


Figure 8 : Concentrations totales en propylparabène dans les différentes eaux grises

Isobutylparabène (isoBuP). La Figure 9 présente les concentrations totales médianes en isoBuP. L’isoBuP n’a jamais été observé dans les eaux de lavabo et lave-vaisselle. Les CV associés aux concentrations observées dans les eaux de douche, lave-linge et vaisselle manuelle sont respectivement de 103, 81 et 5 %. La variabilité relevée pour les eaux de vaisselle manuelle est significativement plus faible. Par comparaison avec les niveaux relevés pour les MeP, EtP et PrP, les eaux grises apparaissent toutes peu contaminées par l’isoBuP avec des concentrations médianes de l’ordre de quelques dizaines de ng.L^{-1} .

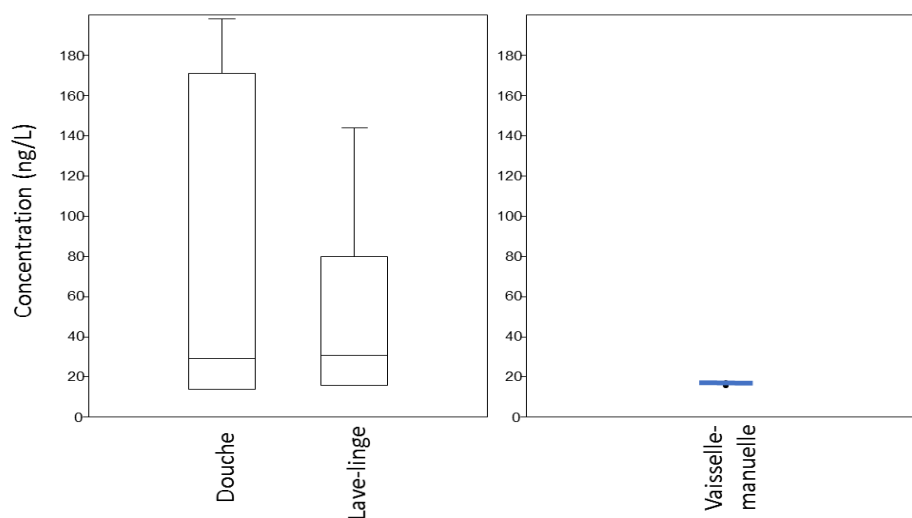


Figure 9 : Concentrations totales en isobutylparabène dans les différentes eaux grises

Butylparabène (BuP). La Figure 10 présente les concentrations totales médianes en BuP. Le BuP n'a été observé qu'une seule fois dans les eaux de vaisselle manuelle. Une variabilité importante des concentrations a été mise en évidence dans les eaux de douche et lave-linge avec respectivement des CV de 155 et 82 %. Au contraire, les concentrations mesurées dans les eaux de lavabo (CV = 29 %) et lave-vaisselle sont beaucoup moins variables (CV = 13 %). La concentration médiane la plus importante a été observée dans les eaux de lave-linge (920 ng.L⁻¹), suivi par les eaux de lave-vaisselle (340 ng.L⁻¹), de lavabo (31 ng.L⁻¹) et enfin de douche (29 ng.L⁻¹).

(Leal et al., 2010) ont pour leur part mesuré une concentration moyenne en BuP de 0,86 µg.L⁻¹ (CV = 100 %). Cette concentration apparaît trois à quatre fois supérieure à la concentration estimée dans nos eaux grises reconstituées. Les hypothèses émises précédemment pour l'isoBuP s'appliquent aussi au BuP.

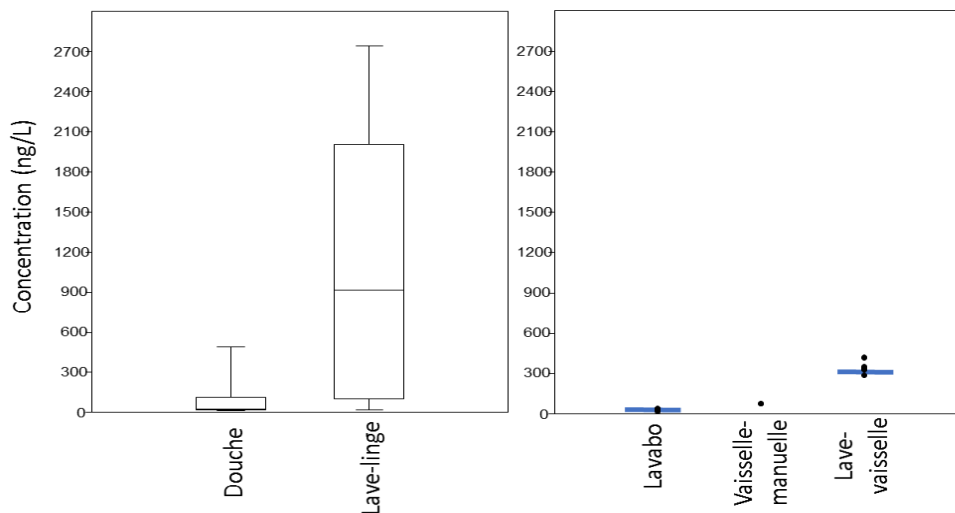


Figure 10 : Concentrations totales en butylparabène dans les différentes eaux grises

Benzylparabène (BzP). Les concentrations totales médianes en BzP sont présentées Figure 11. Le BzP n'a jamais été observé dans les eaux de vaisselle manuelle. Mise à part les eaux de douche (CV = 43 %), les concentrations en BzP dans les différentes eaux grises sont peu variables avec des CV allant de 7 à 26 %. Encore une fois, les eaux de lave-linge présentent la concentration médiane la plus forte (830 ng.L⁻¹). On retrouve ensuite par ordre décroissant de contamination les eaux de lave-vaisselle (370 ng.L⁻¹), de lavabo (100 ng.L⁻¹) et enfin de douche (89 ng.L⁻¹). Il n'existe à ce jour aucune étude sur la contamination des eaux grises par le BzP.

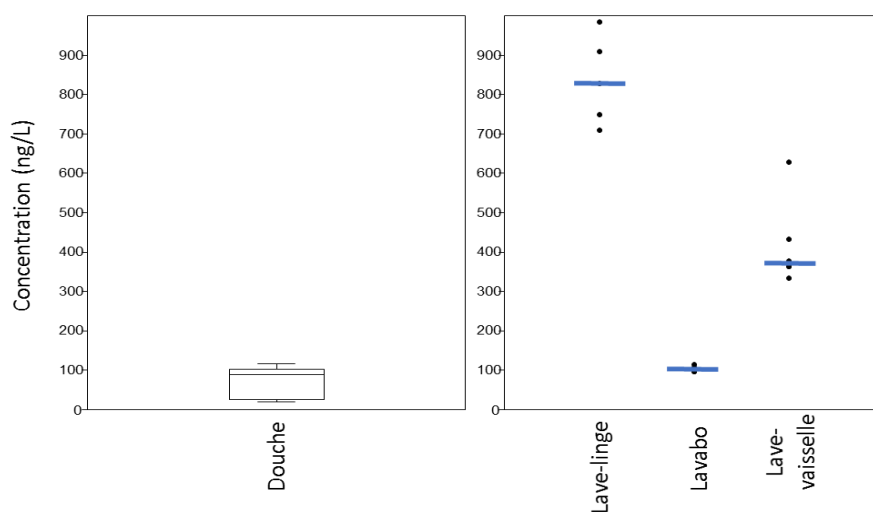


Figure 11 : Concentrations totales en benzylparabène dans les différentes eaux grises

Triclosan (TCS). Les concentrations totales médianes en TCS sont données Figure 12. Quelle que soit l'eau grise considérée, les concentrations apparaissent très variables avec des CV allant de 46 % (lave-vaisselle) à 133 % (douche). Les eaux de lave-linge sont les plus contaminées par le TCS avec une concentration médiane de 2700 ng.L⁻¹. Cette concentration est plus de deux fois supérieure à celle observée dans les eaux de lave-vaisselle avec 1200 ng.L⁻¹ et cinq fois supérieure à celle mesurée dans les eaux de lavabo (580 ng.L⁻¹). Enfin, le TCS n'a été observé qu'une seule fois dans les eaux de vaisselle manuelle.

Le TCS est utilisé dans les PCP, les plastiques et matériaux à usage alimentaire et enfin dans le traitement des textiles (Bedoux et al., 2012). L'utilisation des PCP entraîne donc le rejet de TCS dans les eaux de douche et lavabo. La présence du TCS dans les eaux de lave-linge pourrait être expliquée par son relargage par les vêtements. Bien que non évoqué dans la littérature, il est possible que le TCS provienne également de la lessive. On pourra également s'interroger sur la présence du TCS dans les eaux de lave-vaisselle. Le TCS peut-il provenir de la nourriture suite à un transfert depuis les matériaux à usage alimentaire ? Ou bien s'agit-il des produits de nettoyage ?

(Leal et al., 2010) ont mesuré une concentration moyenne en TCS de 15,6 µg.L⁻¹ (CV = 44 %) dans un réseau acheminant les eaux de douche, lavabo, lave-linge, vaisselle manuelle et lave-vaisselle. Cette concentration apparaît très supérieure (d'un facteur x 15 au minimum) à la concentration estimée dans nos eaux grises reconstituées (même calcul que pour PrP). Comme évoqué pour les parabènes, des différences au niveau des techniques d'échantillonnage entre nos deux études et/ou de composition des PCP entre la France (en 2015) et les Pays-Bas (2008) expliqueraient cette observation.

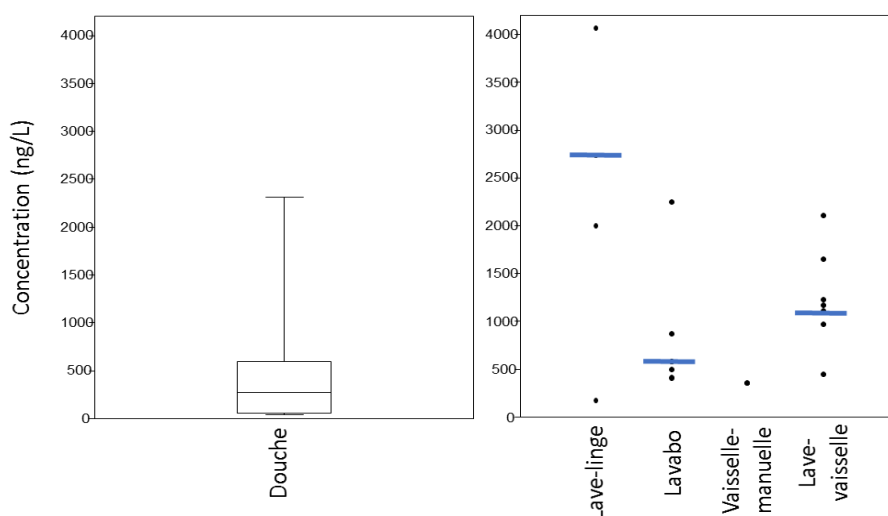


Figure 12 : Concentrations totales en triclosan dans les différentes eaux grises

Comme cela a été démontré précédemment, Il existe peu d'études fournissant des concentrations en PB et TCS dans des eaux grises « individuelles ». Cependant (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009) ont étudié la contamination par les PB des eaux provenant à la fois des douches et lavabos d'un immeuble de six étages à Copenhague (Tableau 12). Dans le Tableau 24, nous avons comparé les niveaux donnés par ces deux études avec les nôtres. Nos concentrations dans ce tableau (France) correspondent à des concentrations recalculées en nous appuyant sur les concentrations mesurées dans les eaux grises douches et lavabos pondérées des volumes d'eau associés comme suit :

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

Pour tous les PB les niveaux rapportés par les études de (Eriksson et al., 2009) et (Andersen et al., 2007) sont significativement supérieurs : d'un facteur 6 pour le MeP à un facteur proche de 60 pour le BuP. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences de concentration :

- la méthode d'échantillonnage : nos eaux grises ont été prélevées par des volontaires (échantillons ponctuels) selon la technique d'échantillonnage décrite dans les parties 2.2.1 à 2.2.5 alors que les eaux grises échantillonnées par (Eriksson et al., 2009) et (Andersen et al., 2007) sont prélevées directement dans un réseau acheminant uniquement les eaux de douche et lavabo d'un immeuble de 84 appartements (120 personnes) au Danemark. De plus, les échantillons étaient asservis au temps ;
- les pratiques de consommation : la nature et les quantités des produits utilisés peuvent différer entre le Danemark et la France ainsi que les volumes d'eau utilisés.

- l'évolution des compositions des produits : par exemple, depuis les études de (Eriksson et al., 2009) et (Andersen et al., 2007), il est apparu sur le marché français/européen de plus en plus de produits cosmétiques contenant moins de parabènes (base Mintel consultée le 29 mai 2015).

Tableau 24 : Concentrations en parabènes et triclosan dans les eaux grises mixtes issues des douches et lavabos

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

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

Enfin, pour le TCS, une tendance plus singulière ressort. En effet, (Eriksson et al., 2003) ont mesuré des niveaux autour de $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$. Cette valeur apparaît du même ordre de grandeur que la concentration estimée dans nos eaux de douche et lavabo réunies ($[\text{TCS}] = 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$). Cependant dans ce dernier cas, pour rappel, les concentrations en triclosan ont été obtenues dans un immeuble de 17 appartements (soit 22 adultes et 16 enfants) suite à un screening par GC-MS de plus de 190 composés. Les concentrations en TCS sont fournies comme étant semi-quantitatives.

Bilan

Il ressort de cette étude une variabilité importante des concentrations au sein de chacune des eaux grises et entre les différents types d'eau grise. Cette forte variabilité est sans doute liée aux pratiques de consommation des différents volontaires. Dans le cas du MeP, le CV est de 300 % dans les eaux de douche et dépasse les 400 % lorsque l'on considère l'ensemble des eaux grises étudiées. Cependant, il a été mis en évidence que toutes les eaux grises sont contaminées par les PB et TCS. Néanmoins, il apparaît clairement que les eaux de lave-linge, suivi des eaux de douche et lave-vaisselle sont les eaux grises les plus contaminées avec des concentrations en TCS et PB allant de quelques centaines de ng.L^{-1} à quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. *A contrario*, les eaux de vaisselle manuelle apparaissent les moins contaminées avec des concentrations médianes en PB et TCS de l'ordre de quelques ng.L^{-1} à quelques centaines de ng.L^{-1} .

3.3. Distribution des différents parabènes au sein de leur famille

La distribution moyenne des différents parabènes sur la base de la somme des différents parabènes en concentrations totales dans les différentes eaux grises est représentée Figure 13.

Il apparaît que le MeP est le congénère le plus abondant dans toutes les eaux grises. Il représente au minimum 50 % de la totalité des PB (eaux de lave-linge) et au maximum 70 % (eaux de douche et lavabo). Les congénères les plus abondants après le MeP sont l'EtP ou le PrP selon l'eau grise considérée. L'EtP représente entre 6 % (vaisselle manuelle et lave-vaisselle) et 16 % (lave-linge) de la totalité des PB. Quant au PrP, il représente entre 6 % (lavabo) et 22 % (vaisselle manuelle) de la totalité des PB. Les PB les moins représentés sont les ceux à chaîne longue : BuP, isoBuP et BzP. L'isoBuP représente entre 2 % (douche, vaisselle manuelle et lavabo) et 10 % (lave-linge) de la totalité des PB. Le BuP représente entre 0 % (lave-vaisselle et lavabo) et 4 % (vaisselle manuelle) de la totalité des PB. Enfin le BzP représente entre 0 % (vaisselle manuelle) et 9 % (lave-vaisselle) de la totalité des PB.

Ces profils sont en accord avec ceux observés par (Geara-Matta, 2012) dans l'ensemble des émissaires parisiens. En effet, le MeP était le congénère le plus représenté avec 66 % de la totalité des PB, suivi par l'EtP et le PrP ($\approx 15\%$) et enfin le BuP (4 %) et l'isoBuP (1 %). On remarquera que (Geara-Matta, 2012) n'avait jamais observé le BzP alors que dans notre étude, ce dernier représente jusqu'à 9 % de la totalité des PB.

La prédominance des PB à chaîne courte avait également été observée par (Andersen et al., 2007) dans des eaux de lavabo et douche réunies. Ces profils s'expliquent par le fait que le MeP, l'EtP et le PrP sont les PB les plus utilisés en raison de leur plus grande solubilité par rapport à celles des PB à chaîne longue (Routledge et al., 1998).

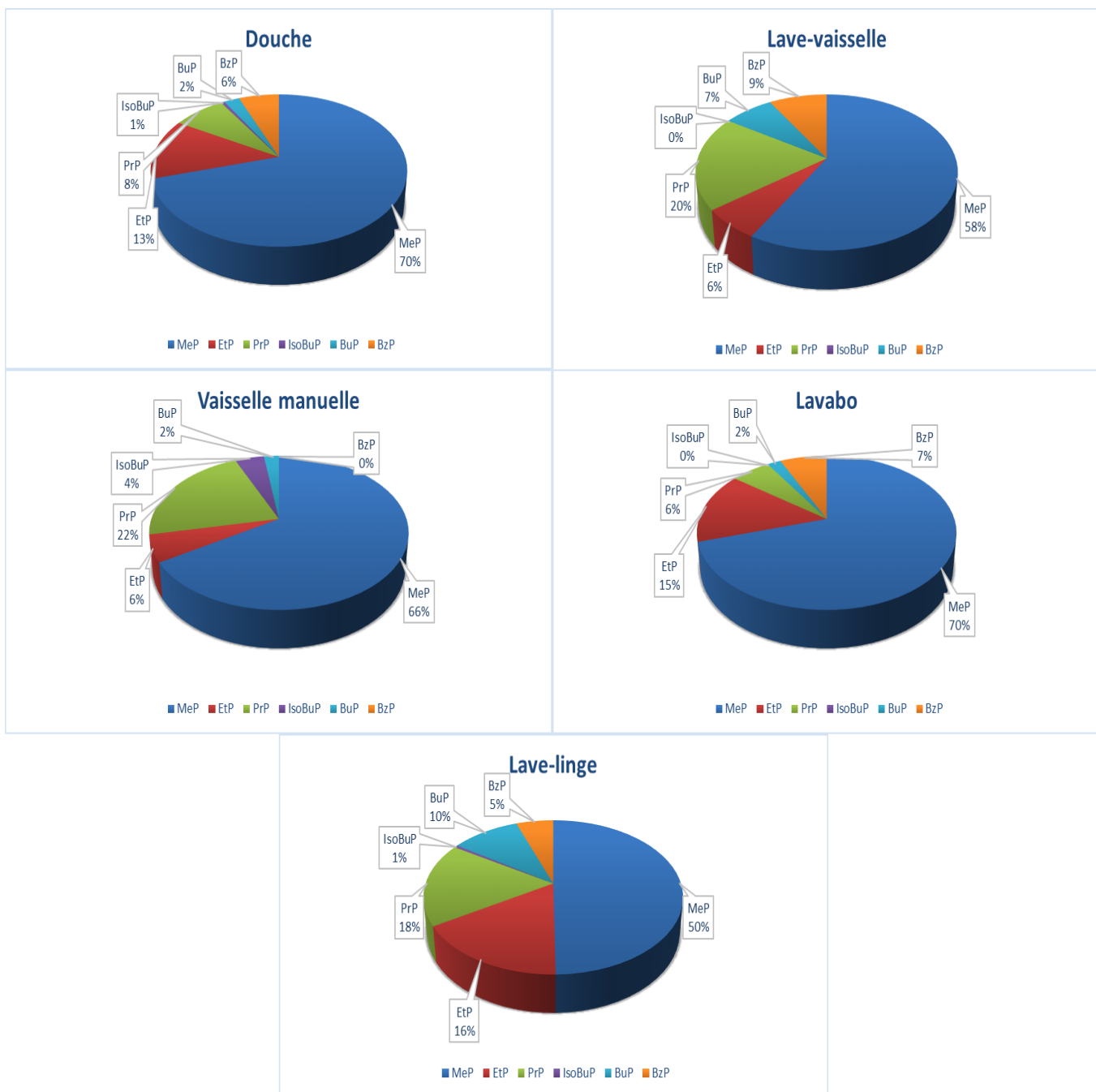


Figure 13 : Distribution des différents parabènes sur la base des concentrations totales (D + P) dans les différents types d'eau grise

3.4. Répartition dissous – particulaire

Les proportions en phase dissoute (D%) et particulaire (P%) ont été calculées en utilisant les Équation 11 et Équation 12. Lorsque la concentration en contaminant était inférieure à la LOQ dans une des deux phases, nous avons utilisé la valeur de la LOQ pour le calcul de la répartition dissous – particulaire.

Équation 11
$$P\% = 100 \times \frac{P}{D+P}$$

Équation 12
$$D\% = 100 \times \frac{D}{D+P}$$

Avec D et P respectivement les concentrations en contaminants (ng.L^{-1}) dans les phases dissoute et particulaire.

Le Tableau 25 présente la proportion médiane (%) pour les PB, TCS et TCC, retrouvée en phase dissoute dans les différentes eaux grises. Quel que soit le composé considéré, les parabènes se trouvent majoritairement en phase dissoute dans les différentes eaux grises. Le MeP, l'EtP, le PrP, le BzP, le TCS et le TCC se trouvent à 99 % (médiane) en phase dissoute sur l'ensemble des eaux grises. Quant au BuP et à l'isoBuP, ils se trouvent respectivement à 97 et 94 % en phase dissoute sur l'ensemble des eaux grises. Cette tendance sur l'ensemble des eaux grises se confirme également pour chaque eau grise prise séparément. Par exemple, le MeP se retrouve à 100 % (médiane) en phase dissoute dans les eaux de douche, lave-linge et lave-vaisselle. Tandis que dans les eaux de lavabo et vaisselle manuelle, il est respectivement à 96 et 90 % en phase dissoute. Néanmoins, on pourra remarquer que dans le cas du PrP, ce dernier se trouve à plus de 98 % en phase dissoute dans les différents types d'eau grise sauf dans le cas des eaux de lavabo où il est seulement à 64 %. Aucune explication n'a pu être avancée pour expliquer ce résultat.

Les répartitions dissous – particulaire des parabènes que nous avons observées dans nos eaux grises sont similaires à celles observées par (Geara-Matta, 2012) dans l'ensemble des émissaires parisiens avec des proportions en PB dans la phase dissoute supérieures à 97 % (moyenne).

Concernant le TCS et le TCC, (Geara-Matta, 2012) a rapporté des proportions moyennes en phase particulaire dans l'ensemble des émissaires parisiens de l'ordre de 82 % pour le TCS et de 93 % pour le TCC. Ces résultats sont en accord avec les propriétés physico-chimiques de ces composés avec un $\log K_{ow}$ de 4,8 pour le TCS et un $\log K_{ow}$ compris entre 4,2 et 6 pour le TCC (SCCP, 2005; SCCS, 2010). Dans les eaux grises que nous avons échantillonnées, la répartition dissous – particulaire est à l'opposé de celle observée par (Geara-Matta, 2012). En effet, le TCS et le TCC se trouvent majoritairement (> 99 %) en phase dissoute et cela quelle que soit l'eau grise. Cette solubilisation du TCS et du TCC dans les différentes eaux grises peut s'expliquer par la présence de tensioactifs qui favorisent le passage en phase dissoute des composés organiques (Gross et al., 2005). Ces tensioactifs sont retrouvés en quantité importante dans les eaux grises via leurs utilisations dans les lessives et les produits d'hygiène (Eriksson, 2002).

Tableau 25 : Proportion médiane (%) et (d10 - d90) des parabènes, triclosan et triclocarban en phase dissoute dans les différentes eaux grises

%	MeP	EtP	PrP	IsoBuP	BuP	BzP	TCS	TCC
Lave-linge	100 (89-100)	100 (78-100)	100 (90-100)	87 (45-99)	97 (68-100)	99 (99-100)	100 (99-100)	-
Lavabo	96 (82-99)	97 (92-98)	64 (33-99)	-	91 (86-96)	98 (97-99)	99 (99-100)	100
Vaisselle manuelle	90 (86-95)	92*	98 (97-99)	87 (86-89)	97	-	99	-
Lave-vaisselle	100 (89-100)	97 (91-99)	100 (99-100)	-	99 (98-99)	99 (98-99)	99 (98-100)	-
Douche	100 (95-100)	100 (93-100)	100 (87-100)	98 (93-100)	97 (87-100)	99 (91-100)	100 (89-100)	99 (98-100)
Eaux grises mixtes	99 (88-100)	99 (91-100)	99 (76-100)	94 (76-99)	97 (82-100)	99 (97-100)	99 (98-100)	99 (98-100)

* : lorsqu'une seule concentration n'est disponible, la valeur est reportée **en gras**.

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

Sur la base des concentrations médianes en polluant ainsi que du volume d'eau consommé par habitant par jour (Tableau 8, données Deshayes 2015), nous avons estimé les flux associés à chaque eau grise selon l'Équation 13.

$$\text{Équation 13} \quad \text{Flux}_{\text{eau grise}} = [\text{polluant}]_{\text{eau grise}} * V_{\text{eau grise}}$$

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

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

Les flux associés à chaque eau grise et pour un composé donné sont représentés (Figure 14). Afin de représenter la variabilité des flux d'eaux grises, les déciles d10 et d90 ont été utilisés. Néanmoins, l'écart entre ces deux déciles étant souvent de plusieurs ordres de grandeur, une échelle logarithmique a dû être utilisée. Pour l'EtP, le BuP et le TCS dans les eaux de vaisselle manuelle, une seule valeur de flux est disponible.

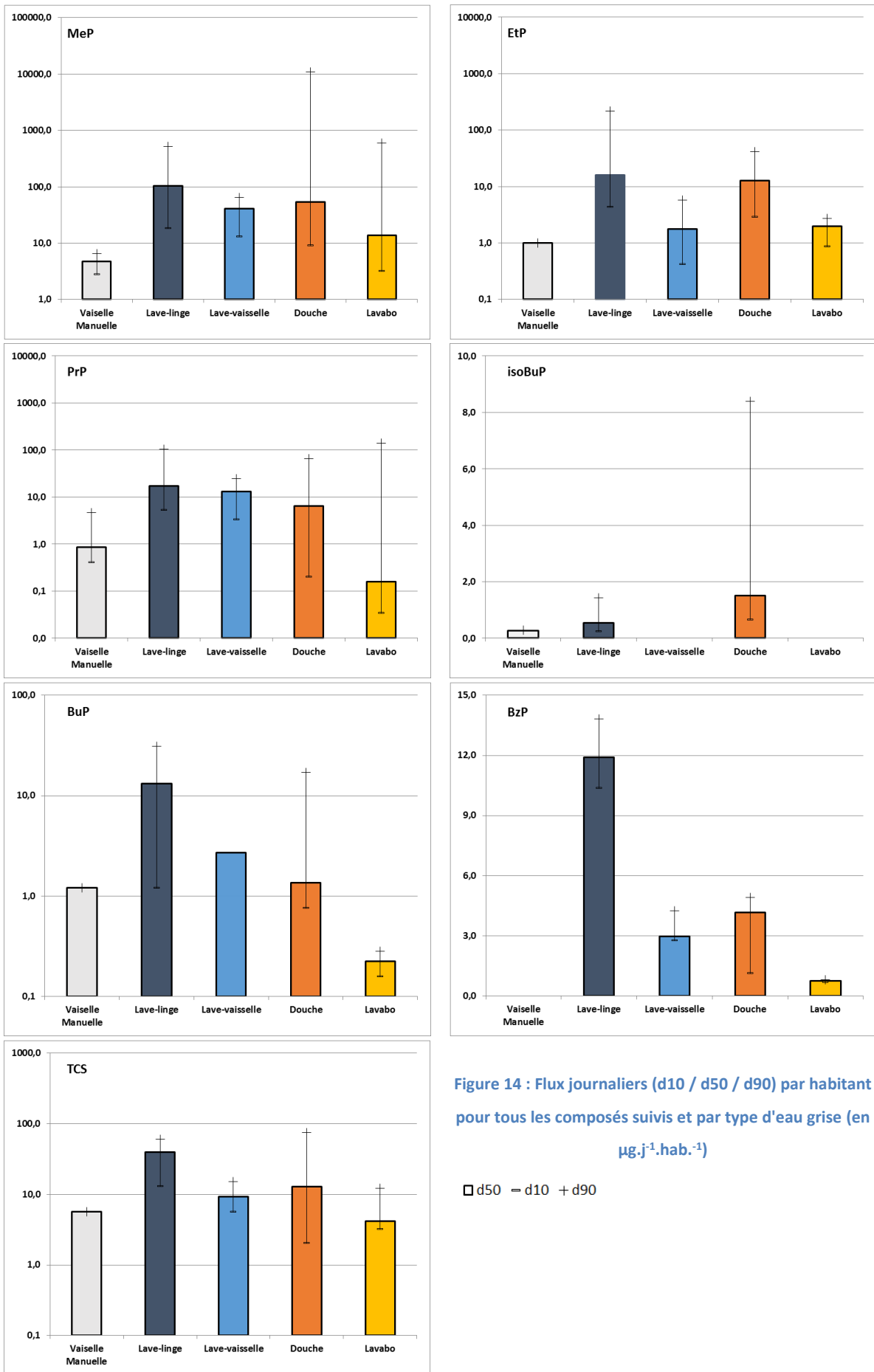


Figure 14 : Flux journaliers (d10 / d50 / d90) par habitant pour tous les composés suivis et par type d'eau grise (en $\mu\text{g.j}^{-1}.\text{hab.}^{-1}$)

□ d50 = d10 + d90

D'après la figure 14, les eaux de lave-linge présentent les flux de la somme des PB et de TCS les plus importants avec respectivement 188 et 49 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ alors que ce type d'eau grise ne représente que 12 % du volume d'eau total consommé par jour par habitant. Les flux de PB et de TCS dans ces eaux représentent respectivement 56 et 69 % du flux total dans l'ensemble des eaux grises. On retrouve ensuite les eaux issues des douches et des lave-vaisselle avec des flux de 70 et 54 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ pour la somme des PB et de 21 et 16 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ pour le TCS, respectivement. La contribution des eaux issues des douches et des lave-vaisselle au flux total de contaminant est similaire. En effet, les flux de PB dans les eaux issues des douches et des lave-vaisselle représentent respectivement 21 et 16 % du flux total dans l'ensemble des eaux grises. Dans le cas du TCS, ces deux types d'eau grise représentent environ 10 % chacun du flux total de l'ensemble des eaux grises. À elles seules, ces trois types d'eau grise représentent environ 90 % du flux total de PB et de TCS émis par l'ensemble des eaux grises.

En considérant la somme des flux de PB dans les différentes eaux grises, les PB à chaîne courte sont les plus rejetés avec un flux de MeP dans l'ensemble des eaux grises égal à 216 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$, un flux d'EtP égal à 33 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ et enfin un flux de PrP égal à 38 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$. Les flux de PB à chaîne longue dans l'ensemble des eaux grises sont moins importants que pour leurs congénères à chaîne longue avec un flux d'isoBuP de 2 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$, un flux de BuP de 19 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ et un flux de BzP 20 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$. La prédominance des PB à chaîne courte est en accord avec l'utilisation préférentielle de ces derniers dans les PCP (Routledge et al., 1998). Le BzP est interdit dans la formulation des PCP (règlement (UE) n° 358/2014 de la Commission du 9 avril 2014) mais il peut être utilisé dans les produits de nettoyage (Eriksson et al., 2008). En regardant de plus près le flux de BzP dans les différentes eaux grises, on remarque que le flux de BzP dans les eaux de lave-linge représente 60 % du flux total de BzP dans l'ensemble des eaux grises contre 25 % pour les eaux de douche et lavabo. On pourra donc s'interroger sur l'origine du BzP dans les eaux de lave-linge mais aussi dans les eaux de douche et lavabo.

Il existe une seule étude ayant calculée des flux de PB dans les eaux grises. En effet, (Eriksson et al., 2009) ont calculé des flux de PB dans des eaux provenant à la fois des douches et lavabos d'un immeuble de six étages à Copenhague sur la base de la concentration moyenne et du débit moyen (42,5 $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$) sur l'ensemble des échantillons (Tableau 13). Les flux rapportés par (Eriksson et al., 2009) sont compris entre 30 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ (isoBuP) et 300 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ (MeP).

Concernant le TCS, il a été observé dans l'ensemble de nos eaux grises avec un flux de 71 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$. En regardant le flux de TCS associé à chaque eau grise, on remarque que les eaux de lave-linge sont les principaux contributeurs (39 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$), suivi par les eaux de douche (13 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$) et lave-vaisselle (9 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$).

Comme pour les PB, une seule étude a estimé le flux de TCS dans les eaux grises. En effet, (Palmquist and Hanaeus, 2005) ont calculé un flux moyen de TCS égal à 200 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$ dans l'ensemble des eaux grises (bain, douche, lavabo, lave-linge et cuisine réunis) provenant d'un quartier pavillonnaire en

Suède. On remarquera que cette étude ne repose que sur quatre échantillons ponctuels et utilise un débit égal à 66 L.j⁻¹.hab⁻¹ pour son calcul de flux (contre 93 L.j⁻¹.hab⁻¹ dans notre étude).

Le flux de TCS dans l'ensemble de nos eaux grises est près de trois fois inférieur (71 µg.j⁻¹.hab⁻¹). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette différence. Tout d'abord, il est possible que le faible nombre d'échantillons dans l'étude de (Palmquist and Hanaeus, 2005) ne permette pas d'obtenir un flux représentatif de la contamination en TCS. Il est également possible que depuis l'étude de (Palmquist and Hanaeus, 2005), il y ait eu une prise de conscience sur la toxicité du TCS conduisant alors à une réduction de son utilisation.

Le Tableau 26 compare à titre indicatif les flux pour tous les composés, calculés sur la base des concentrations moyennes et médianes, afin de mettre en exergue la forte variabilité des concentrations qui a été observée.

Tableau 26 : Comparaison des flux calculés sur la base des concentrations moyennes et médianes (en gras) dans les différentes eaux grises

µg.j ⁻¹ .hab ⁻¹	MeP	EtP	PrP	isoBuP	BuP	BzP	TCS
Lave-linge	104	16	17	1	13	12	39
	233	95	48	1	15	12	38
Lavabo	14	2	0,2	-	0,2	1	4
	227	2	47	-	0,2	1	7
Vaisselle manuelle	5	1	1	0,3	1	-	6
	5	1	2	0,3	1	-	6
Lave-vaisselle	41	2	13	-	3	3	9
	39	3	14	-	3	3	10
Douche	53	13	6	1	1	4	13
	7 580	18	235	3	5	4	26

Bilan

Au regard des flux moyens et médians dans les différentes eaux grises, nous avons montré qu'il existait trois contributeurs majeurs à la contamination des eaux grises par les PB et TCS : les eaux de lave-linge, douche et lave-vaisselle. Ainsi, contrairement à ce que nous pouvions conclure de l'étude bibliographique sur l'origine du TCS, les produits de soins corporels ne sont pas la source principale de ce contaminant dans les eaux grises (les eaux de lave-linge étant le contributeur majoritaire en terme de flux : 39 µg.j⁻¹.hab⁻¹). Pour les PB, bien qu'ils soient utilisés dans plusieurs domaines tels que dans les produits cosmétiques, la nourriture, les produits pharmaceutiques ou encore les produits de nettoyage (Dodson et al., 2012; Eriksson et al., 2008; Lee et al., 2005), nous ne nous attendions pas à ce que les eaux de lave-linge soient le contributeur majoritaire avec un flux de PB de 188 µg.j⁻¹.hab⁻¹.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour tenter d'identifier l'origine de cette contamination. Dans les eaux de lave-linge, la lessive et les vêtements seraient des sources possibles de contamination. Dans les eaux de douche, l'hypothèse qui nous paraît la plus probable est que la contamination par les PB et TCS aurait pour origine les PCP. Le paragraphe 4 de ce chapitre vise à répondre à ces hypothèses.

3.6. Contamination des eaux vannes par le triclosan, le triclocarban et les parabènes

La Figure 15 présente les concentrations dissoutes en TCS, TCC et PB mesurées dans les trois fosses septiques (ronde, carrée) ou toutes eaux. Les PB à chaîne longue (BuP, isoBuP et BzP) n'ont jamais été quantifiés et ne sont donc pas représentés Figure 15. Les fosses septiques ronde et carrée qui reçoivent toutes deux uniquement des eaux vannes présentent des concentrations similaires en TCS, TCC et PB allant de quelques dizaines de ng.L^{-1} (EtP, PrP et TCC) à quelques centaines de ng.L^{-1} (MeP et TCS). Bien que le TCS soit utilisé majoritairement dans les PCP (Bedoux et al., 2012), on le trouve dans les deux fosses septiques à des concentrations respectives de 888 et 541 ng.L^{-1} . Ces valeurs sont cohérentes avec la seule étude sur la contamination des eaux vannes par le TCS (Palmquist and Hanaeus, 2005) dans laquelle trois échantillons ponctuels d'eaux vannes provenant d'une zone résidentielle composée de 44 maisons (141 personnes) ont été analysés. La concentration moyenne observée par (Palmquist and Hanaeus, 2005) est de 2,48 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (nd - 3,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$; min - max). Le TCS a également été observé dans les urines humaines. En effet, 2517 urines américaines ont été analysées entre 2003 et 2004 et la moyenne géométrique sur l'ensemble des urines était de 13 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Calafat et al., 2008). Le TCS retrouvé dans les eaux vannes pénètre dans l'organisme par ingestion et absorption dermale (Moss et al., 2000; Sandborgh-Englund et al., 2006). Une absorption dermale du TCS (*in vitro*) de 6,3 % a été mesurée chez l'Homme 24 h après application (Moss et al., 2000). La concentration totale médiane dans les eaux grises que nous avons échantillonnées est de 590 ng.L^{-1} , ce qui est du même ordre de grandeur que les concentrations retrouvées dans les eaux vannes (888 et 541 ng.L^{-1}). Dans son étude, (Palmquist and Hanaeus, 2005) a également observé des concentrations similaires en TCS entre les eaux grises (3,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et les eaux vannes (2,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Le TCC est utilisé dans les PCP mais on le retrouve également dans les eaux vannes (Coogan et al., 2007; Sabaliunas et al., 2003; Ying and Kookana, 2007). Dans les fosses septiques ronde et carrée, le TCC est observé à des concentrations plus faibles (d'un facteur 8 au minimum) que le TCS avec des concentrations respectives de 48 et 64 ng.L^{-1} . Dans la littérature, l'étude menée par (Asimakopoulou et al., 2014) sur 100 urines (50 % homme et femme) en Grèce rapporte une concentration médiane de 500 ng.L^{-1} , ce qui est donc près de dix fois supérieur au niveau observé dans nos fosses septiques.

Dans les fosses septiques ronde/carrée, les concentrations en MeP, EtP et PrP sont respectivement de 408/227, 47/57 et 47/< LOQ ng.L⁻¹. Le MeP, l'EtP et lePrP ont été analysés dans 2548 urines américaines entre 2005 et 2006 (Calafat et al., 2010). Les concentrations médianes sur l'ensemble des urines étaient de 63,5 µg.L⁻¹ pour le MeP et 8,70 µg.L⁻¹ pour le PrP (les concentrations en EtP étant au moins 10 fois inférieures), ce qui est supérieur (d'au moins deux ordres de grandeur) au niveau observé dans nos fosses septiques. La présence des PB dans les eaux vannes s'explique par la pénétration de ces derniers dans l'organisme par absorption dermale, ingestion ou inhalation (Akomeah et al., 2004; El Hussein et al., 2007; Janjua et al., 2007; Soni et al., 2005). Dans les eaux grises, nous avons mesuré des concentrations totales médianes en MeP, EtP et PrP de l'ordre de 1900, 300 et 390 µg.L⁻¹. Ces valeurs apparaissent au moins environ cinq fois supérieures aux concentrations retrouvées dans les eaux vannes.

Sur la base de la concentration moyenne en polluant dans les fosses septiques ainsi que du volume d'eau consommé par habitant par jour (Tableau 8, données Deshayes 2015), nous avons estimé le flux associé aux eaux vannes. Les flux estimés (µg.j⁻¹.hab⁻¹) sont de : 7,6 (MeP), 1,2 (EtP), 0,6 (PrP), 17 (TCS) et 1,3 (TCC). En comparaison, les flux de PB dans les eaux vannes ne représentent pas plus de 4 % du flux de PB dans l'ensemble des eaux grises. Cependant, dans le cas du TCS, le flux d'eau vanne est non négligeable car il représente environ 35 % du flux de TCS dans l'ensemble des eaux grises. (Palmquist and Hanaeus, 2005) rapportent un flux de TCS dans les eaux vannes de 0,1 mg.j⁻¹.hab⁻¹, ce qui représente 50 % du flux dans les eaux grises.

La fosse « toutes eaux » donne un premier aperçu de la contamination des eaux domestiques dans leur ensemble (eaux grises et eaux vannes). Les concentrations mesurées (ng.L⁻¹) sont de : 1273 (MeP), 73 (EtP), 222 (PrP) et 50 (TCC). Le TCS a quant à lui été observé sous la limite de quantification. Les concentrations en MeP et PrP dans la fosse « toutes eaux » sont supérieures (d'au moins un facteur 3) à celles observées dans les fosses septiques. Il est possible que cet écart provienne de l'apport de PB par les eaux grises. Le TCS est observé à des concentrations de plusieurs centaines de ng.L⁻¹ dans les fosses septiques alors qu'il est non quantifié dans la fosse toutes eaux. Cette différence pourrait provenir du fait que les propriétaires de la fosse toutes eaux n'utilisent pas de produits contenant du TCS.

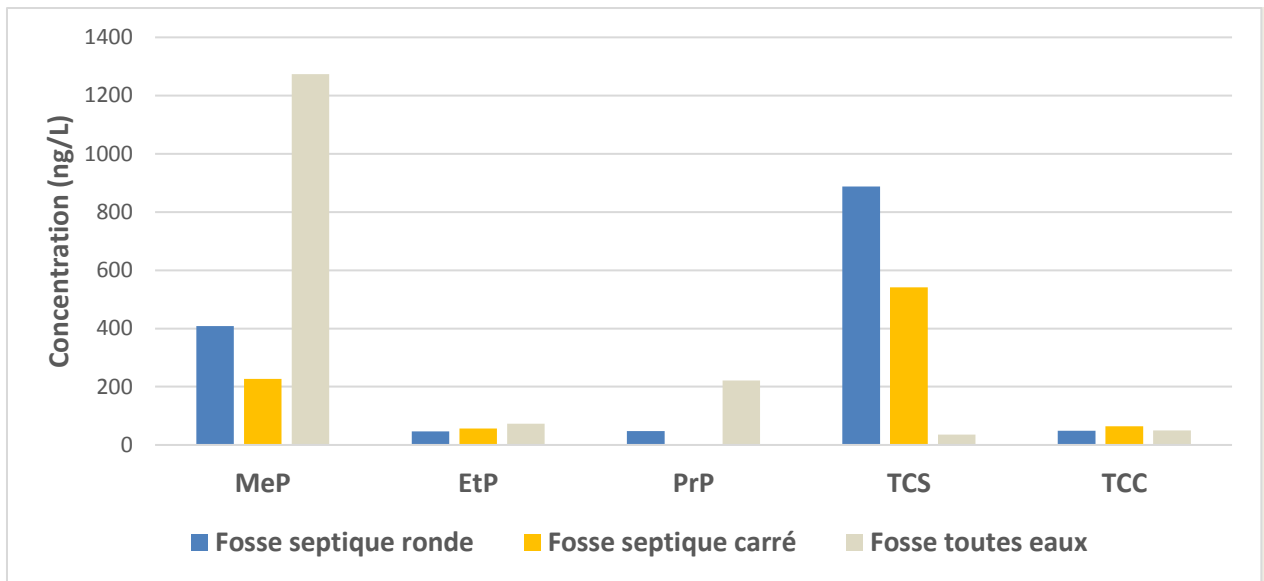


Figure 15 : Concentration dissoute en triclosan, triclocarban et parabènes dans les fosses septiques et toutes eaux

Bilan

Les eaux vannes sont contaminées par les TCS, TCC et PB avec des concentrations allant de quelques dizaines de ng.L^{-1} (EtP, PrP et TCC) à quelques centaines de ng.L^{-1} (MeP et TCS). Dans le cas des PB, les flux émis dans les eaux vannes sont négligeables en comparaison de ceux émis dans les eaux grises. En effet, les flux d'eaux vannes représentent moins de 4 % du flux dans les eaux grises. Au contraire, le flux de TCS dans les eaux vannes représente environ 35 % du flux dans les eaux grises. Cependant, au regard du faible nombre d'échantillons d'eaux vannes échantillonnées, ces conclusions sont données à titre indicatif.

4. Origine de la contamination des eaux de lave-linge et douche

L'étude de la contamination des eaux grises par les TCS, TCC et PB (partie 3.2) nous a permis d'identifier quelles étaient les eaux grises qui contribuaient le plus (en terme de flux) à la pollution des eaux usées. Les eaux de douche et, de façon plus surprenante, les eaux de lave-linge apparaissent comme les eaux grises qui contribuent le plus (avec les eaux de lave-vaisselle) aux flux rejetés par les eaux grises : ensemble, elles représentent autour de 70 % du flux total de PB et de TCS dans l'ensemble des eaux grises.

Dans l'optique d'une réduction à la source de la pollution par les TCS, TCC et PB, une meilleure connaissance sur la contamination des eaux de douche et lave-linge est nécessaire. C'est pourquoi nous avons décidé de mener des expériences complémentaires pour identifier l'origine primaire de cette contamination.

4.1. Méthodologie employée

Comme pour l'échantillonnage des différentes eaux grises, un appel à volontaire a été lancé (Deshayes et al., 2015). On remarquera la complexité de la demande effectuée aux volontaires. Pour faciliter au mieux cette expérience, des manuels d'échantillonnage très détaillés leur ont été fournis. De même que pour l'échantillonnage des eaux grises, il a été fourni aux volontaires le flaconnage nécessaire pour l'analyse des paramètres généraux et des TCS, TCC et PB. Tous les échantillons ont été analysés au maximum 48 h après échantillonnage.

4.1.1. Décomposition des eaux de douche

L'identification de l'origine de la contamination des eaux de douche a été obtenue par la décomposition de ces eaux en quatre échantillons comme illustré dans la Figure 16. Ainsi, plusieurs sources potentielles ont été étudiées : l'eau du robinet, les PCP, la baignoire et enfin le volontaire lui-même.

La réalisation de la décomposition des eaux de douche se déroulait sur deux jours : les échantillons (1), (2) et (3) le premier jour et l'échantillon (4) le second jour. Tout d'abord, il était demandé aux volontaires de récupérer l'eau du robinet, qui correspond au numéro (1) dans la Figure 16 et cela dans le but de confirmer que l'eau ne contenait pas de TCS, TCC et PB.

Pour le prélèvement des échantillons (2), (3) et (4), il était nécessaire que les volontaires possèdent une baignoire pour pouvoir récupérer l'ensemble des eaux rejetées lors de la douche. On notera que cette baignoire devait avant chaque utilisation être soigneusement rincée à l'eau.

Avant de réaliser l'échantillon (2) qui consiste à remplir sa baignoire avec uniquement de l'eau, il avait été demandé aux volontaires de repérer dans leurs baignoires le volume d'eau qu'ils utilisaient en moyenne lors d'une douche. Le but étant ici d'étudier l'impact de l'atmosphère locale et de la baignoire sur les concentrations en TCS, TCC et PB.

Pour réaliser l'échantillon (3) les volontaires devaient prendre une douche sans utiliser de produits (gel douche, shampoing ...) mais en réalisant les mêmes gestes que lors d'une douche « normale ». Il leur avait également été demandé d'utiliser un volume d'eau aussi proche que possible de celui de l'échantillon (2). Le but étant ici d'étudier l'impact du volontaire sur la contamination des eaux de douche.

Enfin, le second jour les volontaires devaient réitérer ce qu'ils avaient fait pour l'échantillon (3), à la différence qu'ils devaient utiliser leurs produits de douche habituels. Ce dernier échantillon (4) permettait alors de voir l'apport des produits.

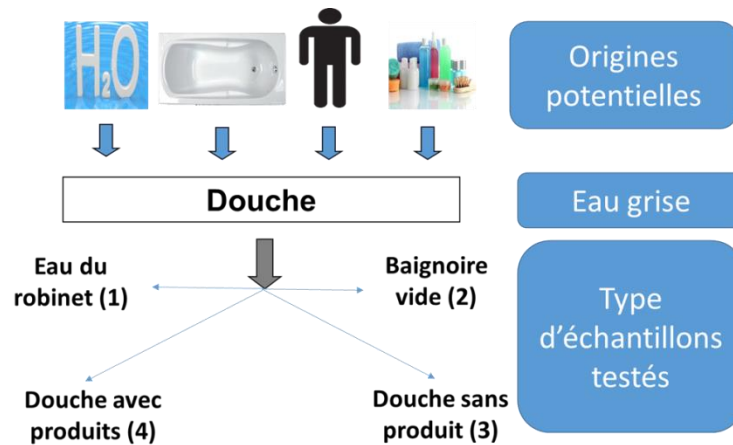


Figure 16 : Décomposition des eaux de douche

4.1.2. Décomposition des eaux de lave-linge

L'identification de l'origine de la contamination des eaux de lave-linge a été obtenue, comme pour les eaux de douche, par la décomposition de ces eaux en quatre échantillons comme illustré dans la Figure 17. Ainsi, plusieurs sources potentielles ont été étudiées : l'eau du robinet, la lessive et/ou l'adoucissant, le lave-linge et enfin les vêtements.

La réalisation de la décomposition des eaux de lave-linge se déroulait sur deux jours au maximum. Premièrement, il était demandé aux volontaires de récupérer l'eau du robinet, qui correspond au numéro (1) dans la Figure 17 et cela dans de but confirmer que l'eau ne contenait pas de TCS, TCC et PB. L'échantillon (2) consistait à lancer un cycle de lave-linge à vide, c'est-à-dire sans produits (lessive, adoucissant) ni linge. Le but étant ici d'étudier l'impact du lave-linge sur les concentrations en TCS, TCC et PB. L'échantillon (3) consistait à lancer le même cycle que pour l'échantillon (2) en ajoutant cette fois-ci les produits habituellement utilisés par le volontaire. Enfin, le dernier échantillon (4) reprenait le cycle et les produits utilisés auparavant en ajoutant du linge sale, soit un lave-linge classiquement utilisé. L'apport du linge a donc été étudié au travers de ce dernier échantillon.

Pour l'échantillonnage des échantillons (2), (3) et (4), il était nécessaire que les volontaires possèdent un lave-linge proche d'une baignoire qui servait alors de récipient. Cette baignoire a été soigneusement rincée à l'eau avant chaque utilisation, puis son évacuation bouchée afin de récupérer l'ensemble des eaux rejetées par le lave-linge.

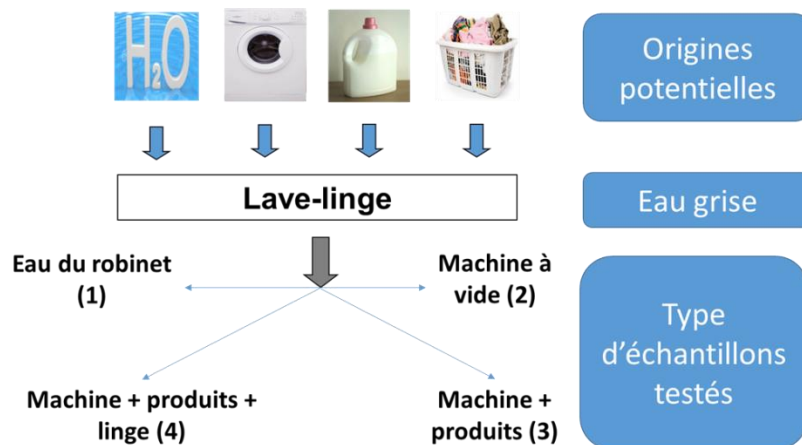


Figure 17 : Décomposition des eaux de lave-linge

4.2. Résultats et discussions – Identification de l’origine de la contamination

4.2.1. Paramètres généraux associés aux décompositions – Comparaison avec l’étude sur les eaux grises

Pour s’assurer que notre étude sur les décompositions des eaux de douche et lave-linge était représentative de celle réalisée sur les eaux grises, les paramètres généraux ont été mesurés dans les échantillons collectés dans ce cadre (n=4). Les résultats obtenus lors de notre étude initiale sur les eaux de douche et lave-linge ainsi que ceux obtenus pour leurs homologues dans l’étude sur les décompositions sont compilés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Comparaison des paramètres généraux associés aux eaux grises et aux décompositions (moyenne, min – max)

	Douche (n=19)	Douche* (n=4)	Lave-linge (n=11)	Lave-linge* (n=4)
pH	7,7 (7,1 - 7,9)	7,6 (7,4 - 7,7)	7,7 (6,0 - 9,4)	7,5 (6,0 - 9,4)
MES (mg/L)	50,1 (2,00 - 190)	30 (2 - 65,0)	210 (53,0 - 380)	145 (53,0 - 260)
NTK (mgN/L)	7,8 (6,0 - 13,5)	6,8 (6,0 - 9,3)	63,9 (6,0 - 178)	28,3 (6,0 - 43,0)
DCO (mgO2/L)	259 (14,0 - 623)	176 (14,0 - 371)	2158 (1270 - 4210)	1691 (1296 - 2010)
DBO5 (mgO2/L)	126 (8,0 - 380)	68 (8,0 - 110)	911 (220 - 1700)	865 (580 - 1000)
DCO/DBO5	2,3 (1,6 - 3,5)	2,3 (1,8 - 3,4)	2,7 (1,7 - 5,8)	2,0 (1,7 - 2,2)

Douche* et lave-linge* = échantillons issus des décompositions

Dans le cas des eaux de douche, on remarque que les paramètres généraux sont légèrement plus faibles que dans l'étude sur les décompositions avec par exemple une moyenne de MES de 50,1 mg.L⁻¹ dans les eaux de douche contre 30 mg.L⁻¹ dans les eaux de douche issues des décompositions (douche*). Cependant, les valeurs mesurées pour les décompositions se retrouvent dans les plages de données observées dans l'étude sur les eaux grises. On peut donc considérer que les eaux de douche issues des décompositions sont représentatives des eaux de douche issues de notre première étude sur les eaux grises.

Le même type de raisonnement s'applique pour les eaux de lave-linge issues des décompositions (lave-linge*) que l'on peut donc également considérer comme représentatives des eaux de lave-linge issues de notre première étude sur les eaux grises.

4.2.2. Estimation de la contribution de chaque source potentielle de contamination

Que ce soit pour les eaux de lave-linge ou bien de douche, nous avons identifié plusieurs sources potentielles de contamination par les TCS, TCC et PB comme on peut le voir dans les Figure 16 et Figure 17. À partir des quatre échantillons obtenus par la décomposition des eaux de douche, les contributions de l'eau du robinet C1, de la baignoire C2, du volontaire C3 et des produits C4 à l'ensemble de la contamination pour une douche complète (4) ont été calculées par soustraction des concentrations en utilisant les équations suivantes (avec X un composé donné) :

$$\text{Équation 14} \quad C1 = \frac{[X]_1}{[X]_4} * 100$$

$$\text{Équation 15} \quad C2 = \frac{[X]_2 - [X]_1}{[X]_4} * 100$$

$$\text{Équation 16} \quad C3 = \frac{[X]_3 - [X]_2}{[X]_4} * 100$$

$$\text{Équation 17} \quad C4 = \frac{[X]_4 - [X]_3}{[X]_4} * 100$$

Avec [X]₁ la concentration dans l'eau du robinet (1), [X]₂ la concentration dans la baignoire vide (2), [X]₃ la concentration dans la douche sans produit (3) et [X]₄ la concentration dans la douche avec produits (4).

Pour la décomposition des eaux de lave-linge, la même approche a été utilisée pour estimer la contribution de chaque source potentielle de contamination en TCS, TCC et PB. On distinguera alors la contribution de l'eau du robinet C1, du lave-linge C2, des produits C3 et du linge C4 à l'ensemble de la contamination pour une machine complète (4).

4.2.3. Contribution des sources potentielles dans les eaux de douche

Étant donné que les fréquences d'observation dans la phase particulaire du MeP et du PrP sont seulement de 13 % et celles de l'EtP et du BuP de 6 % (toutes les autres étant nulles), il a été décidé de calculer les contributions de chaque source potentielle de contamination sur la base des concentrations dissoutes (Tableau 28).

Quel que soit le composé considéré, les concentrations dans l'eau du robinet (1) sont le plus souvent inférieures à la LOQ. Le TCS et le TCC y ont été quantifiés une seule fois avec des concentrations respectives de 27 ng.L⁻¹ et 1,4 ng.L⁻¹.

Dans les eaux de baignoire (2), les PB sont également dans la grande majorité des cas sous la LOQ. Seul le PrP a été quantifié deux fois avec une concentration de l'ordre de 10 ng.L⁻¹ (volontaire I). Le TCS a pour sa part été quantifié dans trois des quatre échantillons d'eaux de baignoire avec des concentrations allant de 36 (volontaire III) à 196 ng.L⁻¹ (volontaire I). Le TCC a été moins observé que le TCS (dans 50 % des eaux de baignoires) avec une concentration de l'ordre de 14 ng.L⁻¹.

Dans les eaux de douche sans produits (3), une faible augmentation des concentrations a pu être observée chez le volontaire II, notamment pour le MeP et le TCS qui atteignent des concentrations de l'ordre de 70 ng.L⁻¹. Cette faible augmentation des concentrations est en accord avec le profil du volontaire II qui est un enfant en bas âge (moins de trois ans) qui est donc moins sujet à l'utilisation de PCP tels que parfum, déodorants ou cosmétiques. Une augmentation plus importante des concentrations dans les eaux de douche sans produits a été observée chez les volontaires III et IV qui sont de jeunes hommes. Dans le cas du volontaire IV, les concentrations en MeP et PrP passent de sous la LOQ à plus de 100 ng.L⁻¹. Enfin le volontaire I présente les plus fortes augmentations de concentrations dans les eaux de douche sans produits avec des concentrations pouvant dépasser le µg.L⁻¹ (MeP et EtP) et de l'ordre de quelques centaines de ng.L⁻¹ pour le PrP, le BuP, l'isoBuP et le TCS. Le fait que les plus fortes concentrations soient observées chez le volontaire I est en accord avec le profil de ce dernier. Il s'agit d'une jeune femme utilisant de très nombreux PCP tels que des crèmes de corps ou encore des cosmétiques. En effet, les femmes utilisent en moyenne plus de PCP que les hommes (Calafat et al. 2010), elles auront donc tendance à accumuler plus de TCS, TCC et PB sur leur peau que les hommes. Ces contaminants seront par la suite rincés au cours de la douche. On remarquera la présence de PB à chaîne longue (BuP et isoBuP) dans le cas de la volontaire I alors qu'ils ne sont jamais observés chez les autres volontaires. Une hypothèse pouvant être avancée pour expliquer cette présence ou absence des PB à chaîne longue est que ces derniers sont généralement utilisés dans les crèmes à base d'huile (Eriksson et al. 2009). Or, la volontaire I utilise bien ce type de crème, ce qui n'est pas le cas des autres volontaires.

Dans les eaux de douche avec produits (4), l'apport des produits entraîne quasi-systématiquement une augmentation des concentrations. Comme pour les eaux de douche sans produit, les concentrations

en PB les plus faibles ont été observées chez le volontaire II (enfant en bas âge), suivi par les volontaires 3 et 4 (jeunes hommes) et enfin le volontaire I (jeune femme). Le TCS a été observé uniquement chez le volontaire II avec une concentration de 104 ng.L⁻¹. Quant au TCC, il a été observé chez les volontaires II, III et IV avec des concentrations respectives de 13 ng.L⁻¹, 140 ng.L⁻¹, et 86 ng.L⁻¹.

Tableau 28 : Concentrations dissoutes en triclosan, triclocarban et parabènes associées aux différentes sources de contamination dans les eaux de douche

ng.L ⁻¹	Source de contamination	MeP	EtP	PrP	isoBuP	BuP	BzP	TCS	TCC
Volontaire I	Eau (1)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	27	< LOQ
	Baignoire (2)	< LOQ	< LOQ	9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	196	< LOQ
	Volontaire (3)	3567	1078	711	136	271	< LOQ	252	< LOQ
	Produits (4)	4957	478	962	171	392	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Volontaire II	Eau (1)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Baignoire (2)	< LOQ	< LOQ	10	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Volontaire (3)	74	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	72	< LOQ
	Produits (4)	167	< LOQ	10	< LOQ	< LOQ	76	104	13
Volontaire III	Eau (1)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Baignoire (2)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	36	14
	Volontaire (3)	293	77	20	< LOQ	< LOQ	< LOQ	85	< LOQ
	Produits (4)	478	241	77	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	140
Volontaire IV	Eau (1)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1
	Baignoire (2)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	181	14
	Volontaire (3)	121	< LOQ	107	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Produits (4)	452	< LOQ	248	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	86

Comme pour les eaux de lave-linge, les contributions de chaque source potentielle de contamination ont pu être estimées et sont reportées dans le Tableau 29. Les contributions des PB à chaîne longue n'ont pu être calculées qu'à partir d'une seule décomposition (les autres décompositions présentant des concentrations toujours inférieures aux LOQ). De plus, lorsque les concentrations étaient inférieures à la LOQ, elles ont été remplacées par les valeurs de LOQ pour le calcul des contributions. Enfin, dans le cas du PrP, la contribution du volontaire II n'a pas été prise en compte car les concentrations mesurées dans les eaux de baignoire (2) et douche complète (4) apparaissent très faibles (10 ng.L⁻¹) et proches de la LOQ (3 ng.L⁻¹).

Les contributions des PB dans les eaux du robinet (1) et de la baignoire (2) n'excèdent jamais 7 % de la contamination totale associée à une douche avec produits (4). Les PB ne sont donc pas présents dans l'eau du robinet et l'impact de la baignoire est négligeable.

Les contributions dans les eaux de douche sans produit permettent d'estimer la contribution du volontaire. Hormis le BzP (0 %), la contribution du volontaire est très importante avec des contributions allant de 44 % pour le MeP à 72 % pour l'isoBuP. D'après ces résultats, on peut donc conclure qu'après utilisation des PCP par les volontaires, une partie importante des PB utilisés par ces derniers restent sur la peau. Une partie de ces PB peut par la suite pénétrer dans l'organisme via absorption dermale (Soni et al. 2005, Asimakopoulos et al. 2014).

Enfin, à partir des eaux de douche avec produits (4), nous avons pu estimer la part des PB provenant des produits. Cette part s'est avérée également importante. Les contributions les plus importantes ont été associées au MeP (49 %), à l'EtP (34 %) et au PrP (57 %) qui sont les PB les plus couramment utilisés dans les suspensions aqueuses telles que les shampoings et gels douche (Eriksson et al. 2009). *A contrario* l'isoBuP et le BuP sont utilisés généralement dans les crèmes à base d'huile (Eriksson et al. 2009). Il apparaît donc logique que la contribution des produits associée à l'isoBuP (21 %) et au BuP (31 %) soient plus faibles que celles associées aux PB à chaîne courte. Dans le cas du BzP la contribution des produits est de 100 %. On notera néanmoins que cette valeur correspond à une seule décomposition (volontaire II : enfant en bas-âge). Enfin, on s'interroge sur la contribution des produits dans le cas de l'isoBuP (volontaire I) et du BzP (volontaire II) qui sont tous deux interdits dans la formulation des cosmétiques (règlement (UE) N° 358/2014).

Concernant le TCS et le TCC, la contribution due à l'eau du robinet (1) est très faible avec respectivement 5 et 4 %.

Dans les eaux de baignoire (2), des contributions plus surprenantes ont pu être observées. Dans le cas du TCS, la baignoire est le contributeur majoritaire (59 %) de la contamination totale associée à une douche avec produits (4). Pour le TCC, la baignoire apparaît également comme un contributeur important avec une contribution de 36 %. Trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la contribution des baignoires :

- Des résidus (contenant du TCS et/ou du TCC) de la douche précédente ou des produits d'entretiens aient adhéré aux parois de la baignoire ;
- La seconde hypothèse serait un dépôt de poussière contenant du TCS et du TCC. (Geens et al 2009) ont mesuré des teneurs en TCS dans les poussières de dix-huit maisons et deux magasins en Belgique. Ils rapportent une teneur médiane dans les maisons de l'ordre de 220 ng.g⁻¹ et des teneurs similaires dans les magasins ;
- Enfin l'hypothèse qui nous paraît la plus probable est que les revêtements de baignoire contiennent du TCS et du TCC qui sont par la suite relargués au cours du temps par la baignoire. En effet, le TCS a été interdit dans les produits de protection pour les revêtements en avril 2014 (décision d'exécution 2014/227/UE).

Tableau 29 : Contribution moyenne de chaque source potentielle de contamination dans les eaux de douche

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

La contribution des volontaires est nulle dans le cas du TCC et de l'ordre de 29 % dans le cas du TCS. Comme les PB, on peut donc conclure qu'une part importante du TCS reste sur la peau après utilisation des PCP.

Enfin dans le cas du TCC, les produits apparaissent comme le contributeur majoritaire (61 %) de la contamination lors d'une douche. Au contraire, la part due aux produits dans le cas du TCS est minime (8 %).

4.2.4. Contribution des sources potentielles dans les eaux de lave-linge

Le TCS, le TCC et le BzP n'ayant quasiment jamais été quantifiés ou bien sujets à d'importants effets matrices ne pouvant être corrigés par dilution de l'échantillon, ils ne seront pas traités par la suite. L'ensemble des concentrations totales mesurées dans le cadre de la décomposition des eaux de lave-linge sont compilées Tableau 30.

Les PB sont sous la limite de quantification dans l'eau du robinet (1).

Dans les eaux de lave-linge (2), les concentrations en PB sont faibles (de < LOQ à quelques dizaines de ng.L⁻¹). Concernant le volontaire I, des concentrations plus importantes que pour les trois autres volontaires ont été observées avec notamment des concentrations en MeP et PrP de l'ordre de quelques centaines de ng.L⁻¹.

L'ajout des produits (3) ne conduit pas à une augmentation des concentrations en PB pour le volontaire I. Pour les autres volontaires, l'ajout des produits conduit à une légère augmentation des concentrations avec de manière générale un passage de sous la LOQ à quelques dizaines de ng.L⁻¹. Enfin, l'apport du linge (4) conduit quant à lui à une augmentation très importante des concentrations. Par exemple dans le cas du MeP, on peut observer un facteur multiplicatif compris entre 30 (volontaire I) et 100 (volontaire III) par rapport aux eaux de lave-linge avec produits (3).

Tableau 30 : Concentrations totales en parabènes associées aux différentes sources de contamination dans les eaux de lave-linge

ng.L ⁻¹	Source de contamination	MeP	EtP	PrP	isoBuP	BuP
Volontaire I	Eau (1)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Lave-linge (2)	833	27	345	< LOQ	28
	Produits (3)	829	40	352	15	37
	Linge (4)	25084	4743	13573	56	128
Volontaire II	Eau (1)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Lave-linge (2)	< LOQ	< LOQ	9	< LOQ	< LOQ
	Produits (3)	46	31	32	< LOQ	22
	Linge (4)	2333	249	1017	69	126
Volontaire III	Eau (1)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Lave-linge (2)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Produits (3)	82	< LOQ	46	< LOQ	< LOQ
	Linge (4)	8258	3312	4358	82	1030
Volontaire IV	Eau (1)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	Lave-linge (2)	40	< LOQ	53	< LOQ	< LOQ
	Produits (3)	96	< LOQ	148	< LOQ	< LOQ
	Linge (4)	6032	320	5719	67	2043

(1), (2), (3) et (4) correspondent aux échantillons décrits dans la partie 4.1.2.

Sur la base de la méthode de calcul expliquée dans la partie 4.2.2, les contributions de chaque source potentielle ont pu être estimées (Tableau 31). Lorsque les concentrations étaient inférieures à la LOQ, elles ont été remplacées par les valeurs de LOQ pour le calcul des contributions.

Au regard de ces contributions, il apparaît clairement que l'apport de l'eau, du lave-linge et des produits sont négligeables avec des contributions toujours inférieures à 10 % (hormis pour l'isoBuP dans les eaux de lave-linge avec une contribution de 17 %). Ainsi, à notre grande surprise le linge est responsable de la quasi-totalité de la contamination de l'ensemble des eaux de lave-linge (4). En effet, les contributions associées au linge sont de 98 % pour le MeP et le PrP, de 94 % pour l'EtP et enfin de 88 et 79 % pour le BuP et l'isoBuP.

Dans la littérature (Dodson et al. 2012, Eriksson et al. 2008, Lee et al. 2005), il est indiqué que les PB sont utilisés dans plusieurs domaines dont celui des produits à usage domestique ou industriel et plus précisément dans les produits de nettoyage et les colorants pour textile. Bien que pour les produits de nettoyage, il n'était pas précisé s'ils comprenaient ou pas les lessives, nous avons émis l'hypothèse que la contamination des eaux de lave-linge devait probablement venir de la lessive. Nous ne pensons pas que les vêtements pouvaient rejeter des PB. Une question reste néanmoins en suspens : « D'où vient la contamination du linge par les PB ? ». Pour répondre à cette question, nous avons émis deux

hypothèses : (i) il existe un stock initial de PB dans les vêtements (colorants pour textile, traitement conservateur pour le transport) ; (ii) les PB peuvent se transférer depuis l'air ou le volontaire.

Tableau 31 : Contribution moyenne de chaque source potentielle de contamination dans les eaux de lave-linge

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

Bilan

Grâce aux décompositions des eaux de douche et lave-linge, nous avons été capables d'identifier de manière précise quelles étaient les sources de contamination de ces deux types d'eau grise. Pour les eaux de lave-linge, le linge a été identifié comme étant la source majoritaire de pollution par les PB avec des contributions allant de 79 % pour l'isoBuP à 98 % pour le MeP et le PrP.

Dans le cas des eaux de douche, plusieurs contributeurs ont pu être identifiés. Pour les PB, les volontaires et les produits apparaissent comme les principaux contributeurs. Dans le cas du BzP, les produits représentent l'unique source (100 %) de contamination des eaux de douche. Pour le TCS, les contributeurs majoritaires sont la baignoire (59 %) et le volontaire (29 %) alors que pour le TCC ce sont la baignoire (36 %) et les produits (61 %).

5. Conclusion sur la contamination des eaux domestiques

La contamination des eaux grises par les TCS, TCC et PB a été peu étudiée dans la littérature. Les rares études qui s'y sont intéressées ont pour point faible d'avoir échantillonné un mélange d'eaux grises. En effet, (Eriksson et al. 2009, Andersen et al. 2007, Eriksson et al. 2003) ont étudié un mélange d'eaux issu des lavabos et douches alors que (Leal et al. 2010, Palmquist and Hanaeus 2005) ont étudié l'ensemble des eaux grises en mélange (lave-linge, douche, lavabo, cuisine). Cette absence de discrimination des eaux grises ne permet donc pas d'identifier l'eau grise responsable de la contamination.

Ainsi dans l'optique d'une réduction à la source de la contamination, le premier objectif de cette étude était d'identifier quelles étaient les types d'eau grise les plus contaminés par les TCS, TCC et PB. Grâce à un protocole d'échantillonnage original faisant appel à des volontaires, nous avons pu identifier trois contributeurs majeurs à la contamination des eaux grises par les PB et TCS : les eaux de douche, lave-linge et lave-vaisselle.

À la suite de ces premiers résultats, nous avons voulu identifier de manière précise quelle était l'origine de la contamination des eaux de lave-linge et douche. Plusieurs sources potentielles ont été étudiées :

l'eau du robinet, la baignoire/le lave-linge, les produits utilisés et enfin les volontaires/vêtements. Pour cela un nouveau protocole a été développé. Il consistait à décomposer ces eaux en quatre échantillons distincts. Au regard des décompositions effectuées, le linge est apparu comme la source majoritaire de contamination des eaux de lave-linge par les PB avec des contributions allant de 79 % pour l'isoBuP à 98 % pour le MeP et le PrP. Dans le cas des eaux de douche, les volontaires et les produits apparaissent comme les principales sources de contamination en PB. Pour le TCS, les contributeurs majoritaires sont la baignoire (59 %) et le volontaire (29 %) alors que pour le TCC ce sont la baignoire (36 %) et les produits (61 %).

L'étude exploratoire sur les eaux vannes a montré qu'elles sont contaminées par les TCS, TCC et PB à des concentrations plus faibles que dans les eaux grises, de quelques dizaines de ng.L^{-1} (EtP, PrP et TCC) à quelques centaines de ng.L^{-1} (MeP et TCS). Le flux de PB émis dans les eaux vannes est négligeable comparé à celui émis dans les eaux grises (< 4 %) tandis que le flux de TCS émis dans les eaux vannes représente près de 35 % du flux des eaux grises.

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

Chapitre 3 : Niveaux de contamination rencontrés en triclosan, triclocarban et parabènes dans les eaux usées : émissaires, stations d'épuration et déversoirs d'orage

Le chapitre précédent a permis d'étudier les émissions de TCS, TCC et PB dans les eaux domestiques, en se focalisant sur les eaux grises et les sources primaires de contamination. Ce troisième chapitre vise à suivre ces micropolluants dans le réseau d'assainissement et à étudier leur dynamique lors de l'épuration. Dans la suite des travaux de (Geara-Matta, 2012), un des objectifs de ce chapitre est d'évaluer la contamination des eaux usées brutes et son évolution depuis 2010 en lien avec les changements de pratiques dans la formulation et la consommation des produits cosmétiques (changements de pratiques évoqués au Chapitre 1). Les travaux de (Geara-Matta, 2012) ont en effet permis d'estimer des flux annuels par équivalent habitant pour l'ensemble des composés suivis sur la base des concentrations mesurées dans les émissaires du réseau parisien. Ces données nous servent de niveau de référence. Le deuxième objectif de ce chapitre est de s'intéresser à l'efficacité des différentes étapes des traitements en station d'épuration (pré-traitements, traitements primaire et secondaire, traitement tertiaire par charbon actif). La partie sur le traitement tertiaire a été réalisée en collaboration avec la thèse de Romain Mailler (Mailler, 2015).

1. État de l'art sur les niveaux de contamination des eaux usées et les abattements en station d'épuration

1.1. Contamination des eaux usées par les triclosan et triclocarban

1.1.1. Contamination des eaux usées brutes

De nombreuses études ont étudié la contamination des eaux usées par les TCS et TCC. Les concentrations mesurées dans les influents de STEP sont compilées dans le Tableau 32.

Les concentrations en TCS sont très différentes d'une étude à une autre et varient de 57 ng.L⁻¹ (Rodil et al., 2012) à 37 100 ng.L⁻¹ (Aguera et al., 2003). Ainsi, certaines études rapportent des concentrations en TCS en entrée de STEP de l'ordre de plusieurs dizaines de µg.L⁻¹ comme (Aguera et al., 2003) en Espagne ou encore (McAvoy et al. 2002) aux États-Unis. À l'inverse, des concentrations beaucoup plus faibles (de l'ordre de la dizaine à la centaine de ng.L⁻¹) ont été mesurées par (Rodil et al., 2012) en Espagne et (Chen et al., 2012) en Chine avec respectivement 57 ng.L⁻¹ et 104 ng.L⁻¹. Cette importante

variabilité des concentrations entre les différentes études peut être expliquée par plusieurs hypothèses. Selon la localisation géographique de l'étude, les habitudes de consommation de la population raccordée à la STEP ne sont pas les mêmes, ce qui va donc influencer les concentrations rejetées dans le réseau. En effet, une population pourra par exemple être ou non sensibilisée à la toxicité du TCS. De plus, des caractéristiques telles que le climat et le réseau d'assainissement (séparatif ou bien unitaire) qui sont différentes d'une STEP à une autre vont également pouvoir avoir une influence sur les concentrations en entrée de STEP. Par exemple, si le réseau relié à la STEP est de type unitaire, les eaux usées pourront être diluées par les eaux de pluie, ce qui va donc conduire à une diminution des concentrations en TCS. Enfin, la date d'échantillonnage des eaux usées va également pouvoir impacter les concentrations en TCS (et TCC) (Aguera et al., 2003; Sun et al., 2014). C'est d'ailleurs ce qu'ont observé (Aguera et al., 2003) avec des concentrations moyennes en TCS (pour le même influent de STEP) de $1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ en avril et de $30,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ en juillet. Cette augmentation durant les mois d'été peut s'expliquer soit par une population plus importante en été qui a des habitudes de consommation différentes, soit par une dilution moins importante des eaux usées par les eaux de pluie que durant le printemps. Comme pour le TCS, les concentrations en TCC dans les influents de STEP sont également variables allant de 100 ng.L^{-1} (Geara-Matta, 2012) à 4920 ng.L^{-1} (Lozano et al., 2013). Les mêmes explications que celles avancées pour le TCS peuvent expliquer cette variabilité entre les études.

Peu d'études ont rapporté des concentrations en TCS et TCC dans la phase particulaire (Tableau 34). Là encore les teneurs en TCS apparaissent très variables d'une étude à une autre, allant de 1050 ng/g.ms (Gatidou et al., 2007) à 195000 ng/g.ms (Mezcua et al., 2004). Au regard du peu d'études traitant de la teneur en TCC en entrée de STEP, il n'est pas possible d'émettre une interprétation de la variabilité. (Geara-Matta, 2012) s'est également intéressée à la répartition dissous - particulaire de TCS et du TCC en entrée de STEP. Le TCS a été observé majoritairement dans la phase particulaire avec une proportion de $68 \pm 13 \%$ (moyenne sur l'ensemble des échantillons d'eaux brutes). Le TCC ayant été uniquement quantifié dans la phase particulaire, aucune interprétation sur sa répartition dissous – particulaire ne sera faite.

Sur la base des concentrations moyennes totales mesurées par (Geara-Matta, 2012) en 2010 dans les sept principaux émissaires de l'agglomération parisienne (cinq émissaires de la STEP Seine Aval, émissaire de Seine Amont et émissaire de Marne Aval), (Gasperi et al., 2014) ont estimé les flux médians journaliers du TCS et du TCC par équivalent-habitant (EH) dans l'ensemble des émissaires ($n=28$) : $762 \mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le TCS et $26 \mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le TCC. Ces données sont les seules disponibles en France, elles constitueront donc la base de référence pour les niveaux de contamination dans les eaux brutes.

D'autres études ont estimé les flux de TCS et TCC dans les eaux usées. (Palmquist and Hanaeus, 2005) rapportent des flux de TCS de l'ordre de $200 \mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et $100 \mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$ respectivement dans les eaux grises et eaux noires d'un quartier résidentiel constitué de 47 maisons (169 habitants) en Suède. En Suisse, (Lindstrom et al., 2002) estiment le flux de TCS à $412 \mu\text{g.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ($190 - 750 \mu\text{g.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$) dans les influents de STEP issus de population allant de 4 500 à 19 000 personnes. En Allemagne, (Wind et al., 2004) estiment le flux de TCS à environ $1\,369 \mu\text{g.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$ sur la base de la consommation annuelle nationale du TCS. Aux États-Unis, (Halden and Paull 2004) observent des flux de TCS et TCC de l'ordre de 3 096 et 2 822 $\mu\text{g.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$ respectivement.

1.1.2. Devenir des triclosan et triclocarban en station d'épuration des eaux usées

1.1.2.1. Abatement en station d'épuration

Il existe à ce jour de nombreuses études sur le traitement en STEP des TCS et TCC. Bien que les traitements soient efficaces avec des concentrations plus faibles en sortie de STEP, ces derniers ne conduisent pas à un abatement total. En effet, des concentrations en TCS et TCC allant respectivement de $8,5 \text{ ng.L}^{-1}$ à $22\,100 \text{ ng.L}^{-1}$ et de $0,6 \text{ ng.L}^{-1}$ à 120 ng.L^{-1} ont été observées dans les effluents de STEP (Tableau 32). Des flux importants de TCS et TCC sont donc rejetés de manière continue dans le milieu récepteur. Les abattements observés dans différentes STEP dans le monde sont présentés Tableau 33. L'abattement du TCS varie selon le traitement considéré et le débit des eaux usées de 17,4 % (Sun et al., 2014) à 99,3 % (Geara-Matta, 2012). L'étude de (Sun et al., 2014) présente un abatement très faible que ce soit pour le TCS ou le TCC (18,5 %). Ils expliquent ces résultats par une persistance du TCS et du TCC dans les particules de boue et par le manque de communauté bactérienne pouvant les dégrader. Pour la comparaison des traitements appliqués en STEP, cette étude ne sera pas prise en compte. Dans les STEP à boues activées, l'abattement du TCS varie de 52% (Rodil et al., 2012) à 99,3 % (Geara-Matta, 2012). Tandis que dans les STEP à filtration biologique, il varie de 58 % (McAvoy et al. 2002) à 96,3 % (Geara-Matta, 2012). Au regard des abattements associés aux deux types de traitement, il semblerait que les STEP à boues activées et à filtration biologique présentent une efficacité équivalente pour le TCS. Néanmoins, selon (Canada., 2012) les STEP à boues activées présentent les abattements en TCS les plus importants. Les processus à l'origine de l'abattement du TCS sont la dégradation biologique et l'adsorption sur les boues (Kookana et al., 2011; Singer et al., 2002; Stasinakis et al., 2007; Ying and Kookana, 2007). La dégradation biologique serait selon (Coquery, 2009) le processus majoritaire dans l'abattement du TCS alors que selon (Hua et al., 2005), ce serait l'adsorption sur les boues. Récemment, il a été observé qu'augmenter l'activité d'oxydation de l'ammoniac permet d'améliorer l'élimination du TCS durant le processus de nitrification (STEP à boues activées nitrifiantes) (Lee et al., 2015).

Quel que soit le traitement en STEP considéré, le TCC est très bien éliminé avec des abattements supérieurs à 80 % (Tableau 33). Plusieurs mécanismes tels que la volatilisation, la transformation chimique et physique, la biodégradation aérobie ou anaérobie et l'adsorption sur des particules inorganiques ou sur des microorganismes sont impliqués dans l'élimination du TCC (Heidler and Halden, 2007). Cependant, l'adsorption semble être le mécanisme responsable de la majorité de l'abattement du TCC. En effet, des expériences de simulation de traitement par boues activées ont pu mettre en évidence que 90 % du TCC s'adsorbait sur les boues (Gledhill 1975 cité par (Heidler and Halden, 2007)). Selon le modèle STEPWIN32 (Modelling software for removal in wastewater treatment), le processus majoritaire intervenant dans l'abattement du TCC est également l'adsorption sur les boues (73,63 %) tandis qu'une faible partie sera biodégradée (0,65 %) (Ying et al., 2007).

1.1.2.2. Évolution de la distribution au cours du traitement

Il existe peu d'études sur l'évolution des concentrations en TCS et TCC au cours du traitement en STEP (Tableau 35). Là encore, on peut observer un abattement important du TCS et du TCC lors du traitement primaire. (Geara-Matta, 2012) observe des abattements en TCS dans deux STEP de l'ordre de 63 et 71 % lors du traitement primaire. D'autres études (McAvoy et al., 2002; Ying and Kookana, 2007) présentent des abattements en TCS beaucoup plus variables allant de 7 à 92 %. Lorsque le TCS et le TCC arrivent en entrée de STEP, ils sont majoritairement sous forme particulaire (Geara-Matta, 2012; Lozano et al., 2013; Stasinakis et al., 2013). (Heidler and Halden, 2007) ont estimé que 80 ± 22 % de la masse initiale du TCS dans les eaux usées brutes sont liés aux particules. Ainsi, comme ils sont liés aux particules, ils seront abattus lors du traitement primaire. Les propriétés physico-chimiques du TCS et du TCC conduisent à une forte affinité de ces composés pour les boues (Lozano et al., 2013). En effet, ils sont significativement adsorbables ($\log K_{oc} > 3$) et ils sont hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$). Cette affinité pour les boues de STEP va conduire à une adsorption de ces polluants sur ces dernières et donc à leur abattement. C'est ce qu'a pu mettre en évidence (Lozano et al., 2013) en observant que les quantités de TCC mesurées dans les boues correspondent respectivement à $91,7 \pm 8,8$ % et $99,7 \pm 9,9$ % de la proportion de TCC éliminée au cours du traitement primaire et secondaire. (Geara-Matta, 2012) observe pour sa part un abattement de 71 % du TCS pendant le traitement primaire dont 84 % du particulaire et 24 à 53 % du dissous. D'autres études rapportent que 15 à 30 % du TCS se trouvent adsorbés sur les boues de STEP (Bester, 2003; Singer et al., 2002). Le transfert du TCS et du TCC vers les boues durant le traitement primaire et secondaire va donc conduire à une modification de la distribution de ces composés comme a pu l'observer (Geara-Matta, 2012) avec un passage de 71 % du TCS sous forme particulaire dans les eaux brutes à 11 % dans les eaux de rejet de la STEP Seine Centre.

Le TCS et le TCC sont persistants dans les boues de STEP. En effet, tous deux sont des composés aromatiques polychlorés, ce qui leur confère une résistance aux transformations et dégradations biologiques (Halden and Paull, 2005). Des boues de STEP traitées pendant dix-neuf jours dans un digesteur anaérobie contiennent des concentrations en TCS et TCC de 51 et 30 mg.kg⁻¹ respectivement (Heidler et al., 2006; Heidler and Halden, 2007). L'agence américaine de protection de l'environnement a surveillé la contamination des boues (issues au minimum d'un traitement secondaire) de quatre-vingt-quatre STEP par des polluants métalliques et organiques dont le TCS et le TCC. Le TCC a été détecté dans 100 % des échantillons avec des concentrations allant de 187 à 441 000 mg.kg⁻¹. Le TCS a lui été détecté dans 94 % des échantillons avec des concentrations allant de 430 à 133 000 mg.kg⁻¹ (US Environmental Protection Agency, 2009). Le TCS a également été recherché dans les boues de STEP en France dans le cadre du projet AMPERES¹⁷. Il a été quantifié dans moins de 30 % des échantillons avec une concentration allant de 10 à 100 mg.kg⁻¹ (Coquery et al., 2011). Ces boues contaminées par le TCS et le TCC vont par la suite pouvoir être utilisées en tant que boues d'épandage sur les cultures. Le TCS et le TCC pourront alors se retrouver dans les cours d'eau par lessivage. (Heidler and Halden, 2007) estiment que le TCC est introduit dans l'environnement à hauteur de 75 % suite à l'épandage agricole des boues de STEP. Les boues de STEP vont subir divers traitements visant à produire un produit organique riche en nutriment. Il existe plusieurs systèmes de stabilisation (digestion aérobie, stabilisation chimique et/ou thermique) mais le plus utilisé est la digestion anaérobie. Selon (Heidler et al., 2006; Heidler and Halden, 2007; McAvoy et al., 2002), le TCS et le TCC résisteraient à la dégradation durant la digestion anaérobie. Au contraire, d'autres études ont observé un abattement de 50 à 70 % du TCS durant la digestion anaérobie (Carballa et al., 2006; Clara et al., 2011; Kupper et al., 2006). (Heidler et al., 2006; Heidler and Halden, 2007) ont également observé que pendant la digestion anaérobie, une partie du TCS pouvait être méthylée tandis qu'une partie du TCC pouvait se biotransformer par déchloration réductive.

Durant le passage en STEP du TCS, 65 % du TCS présent dans les eaux brutes ne sont pas retrouvés dans l'effluent de STEP et les boues, ce qui indique donc que le TCS a été métabolisé par des bactéries en d'autres composés tels que le MeTCS (Bester, 2003). Le MeTCS retrouvé par (Bester, 2003) ne représente que 40 % du TCS présent initialement, ce qui implique que le MeTCS n'est pas le seul métabolite du TCS. (Grabic et al., 2010) ont observé que la concentration en MeTCS augmentait entre l'entrée (0,15 – 0,24 ng.L⁻¹) et la sortie de la STEP (23 – 38 ng.L⁻¹). *A contrario*, (Lozano et al., 2013) n'a pas observé de différence significative entre la concentration en MeTCS en entrée et en sortie de STEP.

¹⁷ Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (ANR, France)

Le TCS et le TCC ne sont que partiellement abattus dans les STEP conventionnelles et sont donc rejetés continuellement dans l'environnement. La mise en place de traitements tertiaires dans les STEP peut limiter les rejets des micropolluants. Néanmoins il existe très peu d'études sur leur efficacité vis-à-vis des TCS et des TCC (Klamerth et al., 2010; Matamoros and Salvadó, 2013; Yang et al., 2012). (Klamerth et al., 2010) ont étudié l'efficacité d'un pilote de traitement tertiaire basé sur le Photo-Fenton¹⁸ (trois modules de 36 L avec 48 tubes en téflon®). Pour cela, ils ont dopé les effluents de traitement secondaire (biologique) de deux STEP (province d'Almería, Espagne) avec quinze contaminants (diclofénac, progestérone, atrazine...) dont le TCS. Plusieurs paramètres ont été étudiés (concentration initiale en fer et contaminants) mais quelle que soit la configuration le TCS est abattu à plus de 80 %. (Matamoros and Salvadó, 2013) ont étudié l'efficacité d'un type de traitement tertiaire situé dans les STEP de Blanes (109 000 EH) et de Tossa de mar (43 100 EH). Ce traitement débute par une étape de coagulation – floculation, suivie d'une étape de décantation lamellaire et de filtration et enfin d'une désinfection par lumière UV et chloration. Vingt-cinq contaminants émergents (diclofénac, bisphénol A, carbamazépine...) dont le TCS ont été suivis durant ce traitement. Le TCS est apparu comme modérément abattu avec un abattement de $54 \pm 12 \%$ dans le traitement tertiaire de Blanes ($800 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et de $73 \pm 4 \%$ dans le traitement tertiaire de Tossa de mar ($35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). L'efficacité épuratoire d'un traitement tertiaire au ferrate (FeO_4^{2-}), qui est un puissant oxydant, a été étudiée par (Yang et al., 2012). Soixante-huit composés (perturbateurs endocriniens, pharmaceutiques et PCP dont le TCS et le TCC) ont été dopés ($100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) dans les effluents secondaires de deux STEP en Chine. Ces effluents dopés et stabilisés à $\text{pH} = 7$ ont été mis en contact dans des béchers (150 mL) avec du ferrate ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Le TCS est éliminé rapidement (1 min) à plus de 99 %. L'oxydation du TCS se traduit par la cassure de la liaison éther et par une réaction du radical phénoxy (Yang et al., 2011) conduisant à la formation de plusieurs composés dont le chlorophénol ou encore le 2-chlorobenzoquinone (Yang et al., 2011). L'abattement du TCC est quant à lui nul. L'auteur explique cela par la désactivation du système aromatique du TCC par les substituants chlorés (groupes électroattracteurs) et par la désactivation de la N-amide par le groupe carbonyle (groupe électroattracteur). De plus, l'encombrement stérique du au chlorobenzène dans la molécule de TCC peut aussi supprimer la réaction du ferrate avec l'amide.

¹⁸ Réaction de Fenton : réaction d'oxydation avancée aboutissant à la formation de radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ par un simple mélange de fer ferreux et de peroxyde d'hydrogène. La réaction principale conduisant à la formation de ces radicaux et des réactions radicalaires en chaîne est : $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{HO}$. Le procédé Photo-Fenton a pour but de limiter les quantités de fer ajoutées par irradiation UV qui va favoriser la régénération du fer(II) à partir du fer(III).

Tableau 32 : Concentrations (ng.L⁻¹) en triclosan et triclocarban en entrée et sortie de station d'épuration

Pays	Phase	Échantillonnage	[TCS]	[TCS]	[TCC]	[TCC]	Référence
			Influent	Effluent	Influent	effluent	
USA	D + P	Ponctuel	8050	230	4920	120	(Lozano et al. 2013)
Grèce	D + P	Ponctuel	1420	130 ± 80	X	X	(Samaras et al. 2013)
Grèce	D + P	Ponctuel	1560	110 ± 30	X	X	
Grèce	D + P	Ponctuel	328 - 1096	31 – 211	X	X	(Stasinakis et al. 2013)
Espagne	D + P	Ponctuel	57*	16*	X	X	(Rodil et al. 2012)
Chine	D + P	Ponctuel	104 - 122	18,5 -1 9,3	249 - 285	30,3 - 34,9	(Chen et al. 2012)
Mexique	D	X	(1401)	X	X	X	(Duran-Alvarez et al. 2012)
France	D + P	Échantillons moyens 24 h (asservis au débit)	5000	8,5	100	1,27	(Geara-Matta, 2012)
France	D + P		3000	111,6	124	0,6	
Corée	D	Ponctuel	547	112	X	X	(Behera et al. 2011)
Grèce	D	Échantillons moyens 24 h	257	78	X	X	(Samaras et al. 2011)
USA	D + P	Ponctuel	712 - 2301	X	1217 - 2354	X	(Yu et al. 2011)
Australie	D + P	Ponctuel	573 - 845	60 – 159	X	X	(Ying and Kookana 2007)
Espagne	D	Ponctuel	1300 - 37100	400 – 22100	X		(Aguera et al. 2003)
USA	D + P	Ponctuel	5210 - 10700	240 – 410	X	X	(McAvoy et al. 2002)
USA	D + P	Ponctuel	3830 - 15400	1600 – 2100	X	X	

Toutes les concentrations reportées dans ce tableau sont des valeurs moyennes ou bien la valeur minimale et maximale des valeurs de concentrations mesurées sauf pour celles avec un astérisque qui sont des concentrations médianes. Les valeurs de concentration dont la nature n'est pas précisée sont entre parenthèses. Les eaux prétraitées apparaissent en gras.

Tableau 33 : Abattements des triclosan et triclocarban en station d'épuration des eaux usées

Caractéristiques STEP	Abattement		Référence
	TCS	TCC	
I ^R – II ^R (BA)	17,4	18,5	(Sun et al. 2014)
I ^R – II ^R (BA)	97,1	97,4	(Lozano et al. 2013)
I ^R – II ^R (biologique)	91 4	X	(Samaras et al. 2013)
I ^R – II ^R (biologique)	93 1	X	
I ^R – II ^R (BA)	> 80	X	(Stasinakis et al. 2013)
I ^R – II ^R (BA)	52	X	(Rodil et al. 2012)
X	> 80	> 80	(Chen et al. 2012)
I ^R – II ^R (BF)	96,3	98,7	(Geara-Matta, 2012)
I ^R – II ^R (BA)	99,3	86,1	
I ^R – II ^R (biologique)	79,6	X	(Behera et al. 2011)
I ^R – II ^R (BA)	69,6	X	(Samaras et al. 2011)
I ^R – II ^R (BA)	72 - 93	X	(Ying and Kookana 2007)
I ^R – II ^R (digestion aérobie puis anaérobie)	34 - 69	X	(Aguera et al. 2003)
I ^R – II ^R (BA)	95 - 96	X	
I ^R – II ^R (BF)	58 - 83	X	(McAvoy et al. 2002)

Tableau 34 : Teneurs (ng/g.ms) en triclosan et triclocarban dans la phase particulaire en entrée de station d'épuration

Pays	TCS	TCC	Référence
France	10440 (8110 - 12930)	170 (120 - 280)	(Geara-Matta, 2012)
Grèce	1680	X	(Samaras et al. 2011)
USA	1789 - 47906	2527 - 20166	(Kumar et al. 2010)
Grèce	1050 - 37000	X	(Gatidou et al. 2007)
Espagne	1200 - 195000	X	(Mezcua et al. 2004)

Min – max, sauf pour (Geara-Matta, 2012) : médiane (d10 – d90)

Tableau 35 : Concentrations (ng.L⁻¹) en triclosan et triclocarban au cours du traitement et abattements associés en station d'épuration des eaux usées

Type de traitement	Concentration (ng.L ⁻¹)				Abattement (%)					Référence
	Influent	Sortie trait primaire	Sortie trait secondaire	Sortie trait tertiaire	Effluent	Total	Primaire	Secondaire	Tertiaire	
I ^R – II ^R (BA) – III ^R (6 B)	X	X	X	X	X	93	41	41	11	(Ying and Kookana, 2007)
I ^R – II ^R (BA) – III ^R (FS)	X	X	X	X	X	72	7	+++	+++	
3 BR	X	X	X	X	X	89	89	X	X	
2 BO	X	X	X	X	X	92	92	X	X	
TCS	I ^R – II ^R (BA)	5510	3380	X	X	240	95,4	35,1	X	(McAvoy et al. 2002)
	I ^R – II ^R (BF)	3830	3560	X	X	1610	58,0	7,1	X	
	I ^R – II ^R (BF)	16600	X	2300	2100	X	86,1	X	X	
	I ^R – II ^R (BF)	15400	X	800	2700	X	82,5	48,1	X	
	I ^R – II ^R (BA)	10700	7000	X	X	410	96,2	35,6	X	
	I ^R – II ^R (BF)	3039	895	112	X	X	96,3	71	X	
I ^R – II ^R (BA)	4000	1500	8,5	X	X	99,3	63	X	X	(Geara-Matta, 2012)
TCC	I ^R – II ^R (BF)	900	2,7	0,6	X	X	98,7	99	X	(Geara-Matta, 2012)
	I ^R – II ^R (BA)	50	13	1,27	X	X	86,1	74	X	

I^R/II^R/III^R : traitement primaire/secondaire/tertiaire, BA : boues actives, B : bassins, BR : bioréacteurs, BF : filtration biologique, BO : bassin d'oxydation, FS : filtration sur sable, B4/6/10 : bassins n°4/6/10. Remarque : toutes les concentrations affichées dans ce tableau sont des moyennes ou la valeur minimum et la valeur maximum des concentrations mesurées.

1.2. Contamination des eaux usées par les parabènes

1.2.1. Contamination des eaux usées brutes

Plusieurs études se sont intéressées à la contamination des eaux usées par les PB. Les concentrations mesurées par de récentes études à travers le monde sont compilées Tableau 36. Les eaux usées brutes constituent la principale source d'introduction des PB dans l'environnement (Canosa et al., 2006). Mis à part (Geara-Matta, 2012), l'ensemble des études ont analysé uniquement la phase dissoute. Le fait que les PB se trouvent très majoritairement (> 97 %) en phase dissoute (Gasperi et al., 2014) peut expliquer que les études se restreignent à les analyser uniquement dans cette phase. De plus, les auteurs spécifient rarement si les entrées de STEP correspondent aux eaux usées brutes ou bien aux eaux usées prétraitées.

Au regard du Tableau 36, le MeP et le PrP apparaissent comme les composés majoritaires dans les EU brutes avec une prédominance du MeP, ce qui est en accord avec l'utilisation en couple de ces deux composés dans les PCP pour leur effet synergique (Nunez et al., 2008). On les retrouve dans les EU brutes à des concentrations pouvant atteindre quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$ à quelques dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Geara-Matta, 2012; González-Mariño et al., 2011a, 2011b; Ramírez et al., 2012; Yu et al., 2012). On retrouve ensuite l'EtP avec des concentrations pouvant aller jusqu'à quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Geara-Matta, 2012; González-Mariño et al., 2011a, 2011b; Ramírez et al., 2012). Le BuP et l'isoBuP sont observés à des niveaux plus faibles avec des concentrations pouvant atteindre quelques centaines de ng.L^{-1} (Geara-Matta, 2012; González-Mariño et al., 2011a, 2011b). Enfin, le BzP, qui n'est pas systématiquement recherché, est observé à des concentrations inférieures aux LOQ (Geara-Matta, 2012) ou bien de l'ordre de quelques dizaines de ng.L^{-1} .

Comme pour le TCS et le TCC, il existe une variabilité importante des concentrations en PB (plusieurs ordres de grandeur) entre les différentes études ou bien entre les EU brutes de différentes STEP issues d'une même étude. Par exemple, dans l'étude de (Yu et al., 2012) en Chine, la concentration moyenne en MeP est de 18 ng.L^{-1} dans la STEP de Stanley (Hong-Kong) alors qu'elle est près de cent fois supérieure dans la STEP de Shatin (Hong-Kong). L'auteur n'explique pas cette différence de concentration mais on peut remarquer que l'ensemble des PB mesurés dans la STEP de Stanley sont à des niveaux très faibles. (Geara-Matta, 2012) rapporte des concentrations moyennes en MeP beaucoup plus importantes (entre 5 et $6 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans les EU brutes prétraitées des STEP de Seine Centre et Seine Amont (France). Tout comme pour le TCS et le TCC, des explications telles que la localisation géographique et la date de l'étude ou encore le type de réseau (unitaire ou séparatif) relié à la STEP peuvent expliquer ces différences de concentrations. Plusieurs études ont rapporté des variations temporelles des concentrations en PB. Au Danemark, (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009) ont observé des variations de concentrations en PB au cours d'une journée dans des EU très en amont (les eaux grises) avec des pics le matin (douche, lavage des dents...), le midi et en soirée. En Espagne, (Carmona et al., 2014) ont échantillonné les EU brutes de trois STEP pendant une semaine entière. Dans l'une des trois STEP, ils ont observé une variation journalière des concentrations avec un maximum des concentrations en MeP, PrP et BuP le dimanche. Cependant, cette variation n'a pas pu être observée dans les deux autres STEP. Une variation saisonnière des concentrations en PB a également été observée par (Pedrouzo et al., 2009) dans des eaux usées en Espagne avec des concentrations maximales au printemps. La méthode d'échantillonnage peut également avoir un impact sur les concentrations mesurées dans les EU brutes. En effet, (González-Mariño et al., 2011a) estiment les temps de demi-vie des PB dans les EU entre $9,6$ et $35,2$ h, avec une dégradation plus

rapide des PB à chaîne longue. Cette instabilité des PB dans les EU peut donc conduire à une sous-estimation des concentrations lors d'échantillonnages moyens.

En raison de leur hydrophobicité et de leur affinité pour la fraction organique, les PB ont tendance à s'accumuler sur les MES et les boues de STEP (Albero et al., 2012; Leal et al., 2010; Liao et al., 2013). Les rares études qui se sont intéressées aux PB dans la phase particulaire rapportent des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/g.ms}$ dans les eaux brutes. En Tunisie, (Hassine, 2014) a observé la présence de plusieurs PB (MeP, EtP, PrP, BuP et BzP) dans la phase particulaire en entrée de trois STEP. Globalement sur l'ensemble des trois STEP, quel que soit le composé considéré, les teneurs varient de sous la limite de quantification à quelques dizaines de $\mu\text{g/g.ms}$, mise à part pour le BuP qui atteint une teneur de 413 $\mu\text{g/g.ms}$. Dans les sept principaux émissaires de l'agglomération parisienne, (Geara-Matta, 2012) a mesuré les teneurs en PB dans les MES. Le MeP apparaît comme le congénère le plus abondant avec une teneur médiane de 0,20 $\mu\text{g/g.ms}$. Les autres PB présentent des teneurs médianes entre 0,01 $\mu\text{g/g.ms}$ (isoBuP) et 0,04 $\mu\text{g/g.ms}$ (PrP). Ces teneurs sont très inférieures (d'au moins deux ordres de grandeur) à celles mesurées par (Hassine, 2014). Ces deux études ont été menées à la même période (2010) et les valeurs obtenues dans le dissous sont du même ordre de grandeur ($\mu\text{g.L}^{-1}$). Néanmoins, la méthode d'analyse utilisée par (Hassine, 2014) est de type HPLC-DAD (UV à barrette de diodes) avec une détection des PB à 257 nm, qui est une méthode nettement moins spécifique que celle utilisée par (Geara-Matta, 2012) (UPLC-MSMS). Il est donc possible que les teneurs mesurées par (Hassine, 2014) soient quelque peu surestimées. Une étude plus récente menée aux Etats Unis (État de New-York) s'est également intéressée au PB dans la phase particulaire à l'entrée de deux STEP (A et B) (Wang and Kannan, 2016). Le MeP a été observé dans 100 % des échantillons avec une concentration médiane de 1 $\mu\text{g/g.ms}$ dans la STEP A et de 0,7 $\mu\text{g/g.ms}$ dans la STEP B. Quant aux autres PB (EtP, PrP, BuP et BzP), ils n'ont été que très rarement quantifiés dans la phase particulaire (0 - 14 %). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées par (Geara-Matta, 2012).

Comme pour le TCS et le TCC, (Gasperi et al., 2014) ont estimé les flux journaliers des PB par équivalent-habitant (EH) sur la base des concentrations moyennes dans les sept principaux émissaires de l'agglomération parisienne. Les flux médians journaliers évalués (en $\mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$) dans l'ensemble des émissaires sont de 3039 pour le MeP, de 754 pour l'EtP, de 710 pour le PrP, de 176 pour le BuP et de 30 pour l'isoBuP. Ces estimations constitueront la base de référence pour les niveaux de contamination en PB dans les eaux brutes. Une étude précédemment évoquée dans la partie 1.2.2 du chapitre 2 a calculé des flux de PB (Eriksson et al., 2009) à partir des concentrations et débits moyens dans les eaux grises issues d'un immeuble de 120 habitants à Copenhague. Les flux de MeP, EtP, PrP, BuP et isoBuP sont respectivement de 300, 130, 160, 70 et 30 $\mu\text{g.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$. Ces résultats sont de deux à dix fois

inférieurs à ceux rapportés par (Gasperi et al., 2014). Ceci peut être expliqué de diverses manières. Tout d'abord, il est possible que les Danois soient plus au fait de la toxicité de ces composés. De plus, l'évaluation des flux de PB par (Eriksson et al., 2009) est réalisée à partir des eaux grises, qui ne représente qu'environ 70 % des eaux usées domestiques (Tableau 7). Or, plusieurs études ont rapporté que les eaux vannes étaient également fortement contaminées (de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$) par les PB (partie 1.3, chapitre 2). Plus récemment, sur la base des concentrations mesurées dans les influents de deux STEP (État de New-York), des débits d'eaux usées ainsi que du nombre d'habitants relié aux STEP, (Wang and Kannan, 2016) ont calculé des flux de PB ($\mu\text{g.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$) dans les eaux usées brutes : MeP (20,0 – 113), EtP (2,05 – 16,5), PrP (14,3 – 17,9), BuP (4,30 – 28,2) et BzP (0,09 – 0,15). Ces flux sont également plus faibles (d'un facteur 6 au minimum) que ceux rapportés par (Eriksson et al., 2009).

1.2.2. Devenir des PB en station d'épuration des eaux usées

En sortie de STEP, les concentrations en PB varient de sous la limite de quantification à quelques dizaines de ng.L^{-1} avec encore une fois une prédominance du MeP (Tableau 36). Les PB sont donc bien éliminés avec des abattements supérieurs à 90 % quel que soit le procédé d'épuration. En France, (Geara-Matta, 2012) a étudié l'efficacité de deux STEP vis-à-vis de plusieurs composés dont les PB. Les traitements appliqués dans ces deux STEP se composent d'un traitement primaire et secondaire. Le traitement biologique est de type « biofiltration » dans le cas de la STEP Seine Centre alors qu'il est de type « boues activées » dans le cas de la STEP Seine Amont (Tableau 36). Néanmoins, l'efficacité épuratoire de ces deux procédés apparaît équivalente avec des abattements compris entre 97 et 100 %. En Grande-Bretagne, (Kasprzyk-Hordern et al., 2009) ont observé que les PB étaient abattus à plus de 90 % dans les STEP appliquant des traitements secondaires (biofiltres ou boues activées), avec un meilleur abattement lorsqu'il s'agissait de traitement à boues activées (> 99 %).

À notre connaissance, l'étude menée par (Geara-Matta, 2012) est la seule à avoir étudié l'efficacité épuratoire des différentes étapes de traitement. Pour cela, les STEP de Seine Amont (décantation classique et boues activées) et Seine Centre (décantation physico-chimique lamellaire et biofiltration) ont été échantillonnées en différents points : (i) avant traitement primaire (eaux prétraitées) (ii) après traitement primaire (iii) après traitement secondaire. Quelle que soit la STEP considérée, les PB apparaissent très majoritairement en phase dissoute (> 97 %) durant l'ensemble de leur passage en STEP. Ainsi, l'abattement des PB que ce soit par décantation classique ou lamellaire, est quasiment inexistant. Étonnamment, les abattements moyens des PB (D + P) sont apparus négatifs, compris entre -11 % (MeP) et -34 % (isoBuP) pour la STEP Seine Centre et entre -50 % (MeP) et -8 % (isoBuP). (Geara-Matta, 2012) explique cela par des équilibres dissous-particulaire non stabilisés et par un transfert depuis la phase particulaire colloïdale vers la phase dissoute dans le voile de boues qui se forme au

sein du décanteur. L'abattement des PB est donc dans sa quasi intégralité effectué lors du traitement secondaire par des phénomènes de biotransformations (Geara-Matta, 2012).

Dans les boues de STEP, l'occurrence des PB a été peu étudiée. (Nieto et al., 2009) a réalisé trois campagnes d'échantillonnage de boue de STEP (Espagne) en 2007 afin d'y rechercher plusieurs composés tels que le TCS, le TCC ainsi que des PB (MeP, EtP, PrP et BzP). Le MeP a été quantifié dans 100 % des échantillons et est apparu comme le congénère le plus abondant avec des teneurs allant de 0,05 à 0,2 µg/g.ms. Le PrP a aussi été quantifié dans 100 % des échantillons avec des teneurs allant de 0,006 à 0,01 µg/g.ms. Le BzP a été quantifié à une seule reprise (0,005 µg/g.ms) tandis que l'EtP n'a jamais été observé. En chine, (Y. Y. Yu et al., 2011) rapportent des teneurs maximales en MeP et PrP de 0,05 et 0,02 µg/g.ms respectivement, alors que l'EtP et le BuP n'ont jamais été quantifiés. En Corée, ce sont quarante échantillons de boue de STEP qui ont pu être analysés par (Liao et al., 2013). Le MeP a été observé dans 100 % des échantillons avec des teneurs allant de 0,004 à 0,5 µg/g.ms. Le PrP a été observé dans 90 % des échantillons avec des teneurs allant de sous la limite de quantification à 0,03 µg/g.ms. L'EtP (67,5 %), le BuP (30 %) et le BzP (20 %) ont été moins fréquemment quantifiés dans les boues de STEP et présentent des teneurs n'excédants pas 0,003 µg/g.ms. Aux États-Unis, (Wang and Kannan, 2016) rapportent des teneurs médianes dans des boues issues de deux STEP à New-York. Le MeP présente les teneurs médianes les plus élevées (0,04 – 0,06 µg/g.ms), suivi de l'EtP (0,003 – 0,005 µg/g.ms), du PrP (0,001 – 0,003 µg/g.ms) et du BuP (0,001 – 0,01 µg/g.ms). Enfin, (Nieto et al., 2009; Y. Y. Yu et al., 2011) ont observé que les teneurs en PB dans les boues demeuraient constantes dans le temps, traduisant ainsi une stabilité des PB dans ces dernières.

Bien que les PB soient très bien abattus en STEP, ils sont rejetés de manière continue dans le milieu récepteur à des concentrations allant de quelques ng.L⁻¹ à quelques dizaines de ng.L⁻¹ (Tableau 36). La mise en place de traitement tertiaire peut limiter le rejet de ces micropolluants dans l'environnement. (Hernández-Leal et al., 2011) ont étudié en laboratoire l'efficacité épuratoire de deux types de traitement (ozone et charbon actif) vis-à-vis de plusieurs micropolluants dont quatre parabènes (MeP, EtP, PrP et BuP). Le traitement à l'ozone s'est avéré très efficace avec une élimination des PB à plus de 99 %. Le charbon actif qu'il soit en poudre ou en granulé est également efficace avec un abattement des PB supérieur à 90 %.

Tableau 36 : Concentrations (ng.L⁻¹) en parabènes en entrée et sortie de station d'épuration

Pays	Type d'eau	Description	MeP	EtP	PrP	isoBuP	BuP	BzP	Référence
Espagne (moyen 24h)	E	3 STEP : I ^R , II ^R (BA, élimination nitrogène ou phosphore), III ^R (coagulation- floculation, filtration et désinfection UV	334	72	163	X	15	X	(Carmona et al., 2014)
	D		11	< 1,5	< 0,5	X	< 0,5	X	
Espagne (ponctuel)	E	6 STEP dont 3 traitants uniquement des rejets industriels	< 1 – 14200	< 1 – 5900	< 1 – 23600	X	< 1 – 680	X	(Ramírez et al., 2012)
	D		< 1 – 328	< 1 – 6	< 1 – 15	X	< 1 – 56	X	
Chine (ponctuel)	E	STEP Zengcheng (ville de Ghangzhou)	347 – 397	42,5 – 50,3	63,1 – 75,3	X	4,6 – 5,4	X	(Chen et al., 2012)
	D		7,1 – 7,9	1,6 – 2,4	0,7 – 0,9	X	0,9 – 1,1	X	
Chine (ponctuel)	E	STEP Shatin (Hong Kong)	1670	156	770	X	X	60	(Yu et al., 2012)
	D		7	< 1	< 1	X	X	< 2	
Chine (ponctuel)	E	STEP Stanley (Hong Kong)	18	9	< 1	X	X	46	
	D		15	7	< 1	X	X	< 2	
France (moyen 24h)	E	STEP Seine Amont : I ^R , II ^R (BA)	5496*	1502*	1545*	72,2*	223*	< LOQ	(Geara- Matta, 2012)
	T		15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	

Pays	Type d'eau	Description	MeP	EtP	PrP	isoBuP	BuP	BzP	Référence
France (moyen 24h)	E	STEP Seine Centre : I ^R , II ^R (BF)	5988	2070	2296	80	356	< LOQ	(Geara-Matta, 2012)
	T		S	52-236 (min- max)	23 (n=1)	28 (n=1)	< LOQ	< LOQ	
Allemagne (ponctuel)	E	5 STEP (Leipzig)	5470 – 6150	1110 – 1150	1820 – 2300	< LOQ	280 – 300	X	(González- Mariño et al., 2011b)
	D		S	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	
Espagne (ponctuel)	E	3 STEP : I ^R , II ^R (BA)	4200	880	1400	57	140	X	(González- Mariño et al., 2011a)
	D		S	25	4	4,8	< LOQ	< LOQ	

I^R/II^R/III^R : traitement primaire/secondaire/tertiaire, BA : boues actives, BF : filtration biologique. Remarque : toutes les concentrations affichées dans ce tableau sont des moyennes sauf les valeurs en gras (moyenne ± écart type). Les eaux prétraitées sont repérables par « * ».

Bilan

Dans les eaux usées, les concentrations en TCS et TCC sont très différentes d'une étude à une autre et varient respectivement de 57 ng.L⁻¹ (Rodil et al., 2012) à 37 100 ng.L⁻¹ (Aguera et al., 2003) et de 100 ng.L⁻¹ (Geara-Matta, 2012) à 4920 ng.L⁻¹ (Lozano et al., 2013). De plus, ils sont majoritairement sous forme particulaire (Darine Geara-Matta, 2012a; Lozano et al., 2013; Stasinakis et al., 2013). (Gasperi et al., 2014) ont estimé les flux médians journaliers du TCS et du TCC par équivalent-habitant (EH) dans l'ensemble des émissaires de l'agglomération parisienne (n=28) : 762 µg.EH⁻¹.j⁻¹ pour le TCS et 26 µg.EH⁻¹.j⁻¹ pour le TCC. Bien que les traitements soient efficaces (abattements > 52 % pour le TCS et > 80 % pour le TCC) avec des concentrations plus faibles en sortie de STEP, ces derniers ne conduisent pas à un abattement total. En effet, des concentrations en TCS et TCC allant respectivement de 8,5 ng.L⁻¹ à 22100 ng.L⁻¹ et de 0,6 ng.L⁻¹ à 120 ng.L⁻¹ ont été observées dans les effluents de STEP. Des flux de TCS et TCC sont donc rejetés de manière continue dans le milieu récepteur.

De la même manière que pour les TCS et TCC, les concentrations en PB sont très différentes d'une étude à une autre. Globalement, par ordre décroissant de niveau de contamination rapporté par la littérature, on observe : MeP > PrP > EtP > BuP ≈ isoBuP > BzP (Geara-Matta, 2012; González-Mariño et al., 2011a, 2011b; Ramírez et al., 2012; Yu et al., 2012). Le MeP et le PrP sont observés à des concentrations pouvant atteindre quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$ à quelques dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Dans le cas du PrP, il a été rapporté à des niveaux pouvant atteindre quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. Enfin, le BuP et l'isoBuP sont observés à des niveaux plus faibles avec des concentrations pouvant atteindre quelques centaines de ng.L^{-1} tandis que le BzP est observé à des concentrations inférieures aux LOQ ou bien de l'ordre de quelques dizaines de ng.L^{-1} . De plus, les PB sont très majoritairement en phase dissoute (> 97 %) (Gasperi et al., 2014). Comme pour le TCS et le TCC, (Gasperi et al., 2014) ont estimé les flux journaliers des PB par équivalent-habitant (EH). Les flux médians journaliers évalués (en $\mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$) dans l'ensemble des émissaires sont de 3039 pour le MeP, de 754 pour l'EtP, de 710 pour le PrP, de 176 pour le BuP et de 30 pour l'isoBuP. En sortie de STEP, les concentrations en PB varient de sous la limite de quantification à quelques dizaines de ng.L^{-1} avec une prédominance du MeP. Les PB sont donc bien éliminés avec des abattements supérieurs à 90 % quel que soit le procédé d'épuration.

2. Description des campagnes d'échantillonnages et des méthodes d'analyse

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la contamination en PB, TCS et TCC dans les eaux usées par temps sec ainsi que d'évaluer les flux entrants dans la Seine que ce soit par temps sec (rejet STEP) ou par temps de pluie (déversoir). Pour pouvoir étudier la contamination des eaux usées, les principaux émissaires de l'agglomération parisienne ont été échantillonnés. En ce qui concerne les rejets en Seine par temps sec, les rejets des STEP de Seine Centre et Seine Aval ont été échantillonnés. Ces STEP ont été sélectionnées car leur traitement secondaire n'est pas le même et car la STEP SAV est la station qui rejette la plus grande partie (70 %) du flux d'eaux usées en Seine. Pour les rejets en temps de pluie, ce sont des déversoirs d'orage qui ont été échantillonnés. L'efficacité épuratoire d'un traitement tertiaire situé dans la STEP Seine Centre a également été étudiée.

Une description plus détaillée des émissaires, des STEP ainsi que des déversoirs est donnée ci-dessous.

2.1.Méthode d'échantillonnage et d'analyse

2.1.1. Méthode d'échantillonnage

L'échantillonnage des émissaires, des STEP ainsi que des déversoirs d'orage est réalisé par les équipes du SIAAP au moyen de préleveurs automatiques réfrigérés (4°C), équipés de tuyau en téflon®. Des échantillons moyens 24 h (20 L, asservis au débit) ont été récupérés et lorsque le prélèvement avait

mal fonctionné (crépine bouchée), un échantillonnage ponctuel était réalisé pour compléter l'échantillon moyen 24 h.

2.1.2. Méthode d'analyse

Pour l'ensemble des échantillons, des paramètres globaux ont été mesurés par le laboratoire du SIAAP, qui possède une accréditation COFRAC, dans le but de caractériser la qualité des eaux échantillonnées. Les paramètres suivis sont le carbone organique dissous (COD), la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène à cinq jours (DBO₅), l'absorbance UV à 254 nm (UV-254), l'azote total Kjeldhal (NTK), l'ammonium (NH₄⁺), les nitrites (NO₂⁻), les nitrates (NO₃⁻), le phosphore total (P_{tot}), les phosphates (PO₄³⁻) et les matières en suspension (MES).

Les TCS, TCC et PB ont été analysés par UPLC-MSMS selon la méthode précédemment détaillée (2.1.2.4 du chapitre 2). On notera que pour l'étape d'extraction des micropolluants en phase dissoute, le volume extrait sur cartouche Oasis HLB[®] varie selon le type d'eau considéré. Pour les eaux brutes et les eaux domestiques, ce sont 100 mL qui sont extraits. Pour les eaux de rejet de STEP, 500 mL sont extraits. Dans le cas de la décomposition du traitement de la STEP Seine Centre (2.3), le volume extrait est de 100 mL pour les eaux prétraitées, de 250 mL pour les eaux décantées, de 500 mL pour les eaux issues du premier étage (Biofor[®] 1) et du second étage (Biostyr[®]) du traitement secondaire et de 700 mL pour les eaux issues de dernier étage (Biofor[®] 2) du traitement secondaire. Enfin, 1 L a été extrait pour les eaux issues d'un traitement tertiaire.

2.2. Émissaires des stations d'épuration Seine Aval, Seine Amont et Marne Aval

L'échantillonnage des eaux usées brutes a été réalisé par temps sec dans les effluents des sept principaux émissaires de l'agglomération parisienne (Figure 18). Parmi ces sept émissaires, cinq acheminent les eaux usées à la STEP de Seine Aval, tandis que les deux derniers acheminent les eaux usées vers les STEP de Seine Amont et Marne Aval. Ces eaux sont représentatives des pratiques de consommation puisqu'elles représentent les eaux domestiques d'environ neuf millions d'habitants. Toutes les eaux brutes échantillonnées sont le résultat d'un échantillonnage moyen 24 h asservi au débit.

Les cinq émissaires qui alimentent la STEP Seine Aval sont : Saint-Denis Achères (SDA), Clichy Achères via Argenteuil (CAA), Clichy Achères via Bezons (CAB), Sèvres Achères via Nanterre (SAN), Sèvres Achères via Rueil (SAR). Les deux derniers sont les émissaires alimentant Seine Amont (SAM) et Marne-Aval (MAV). Les caractéristiques des émissaires étudiés sont décrits Tableau 37. Les cinq émissaires de Seine aval acheminent les eaux usées d'une population estimée à six millions d'équivalents habitants (EH) et possèdent une capacité journalière de 1 780 000 m³/jour. L'émissaire alimentant Marne Aval achemine les eaux usées d'environ 550 000 EH et présente une capacité journalière de 75 000 m³.j⁻¹

par temps sec. Enfin, l'émissaire raccordé à Seine Amont est alimenté par pompage et draine les eaux usées de 2,4 millions d'EH avec une capacité journalière de $600\,000\text{ m}^3.\text{j}^{-1}$.

Tous les émissaires alimentant Seine Aval n'ont pas pu être échantillonnés en même temps en raison de travaux. Ces derniers ont conduit à une gestion dynamique des flux des eaux usées par le SIAAP : certains émissaires en travaux ont été dérivés vers ceux en activité. Les échantillonnages ont donc été réalisés entre juillet 2015 et juin 2016 en fonction des émissaires en activité et les flux moyens seront évalués en tenant compte des volumes transitant par chaque émissaire au moment du prélèvement. Des échantillons moyens 24 h (asservis au débit) ont été prélevés afin d'obtenir l'évaluation la plus fiable possible des flux de polluant transportés par les émissaires.

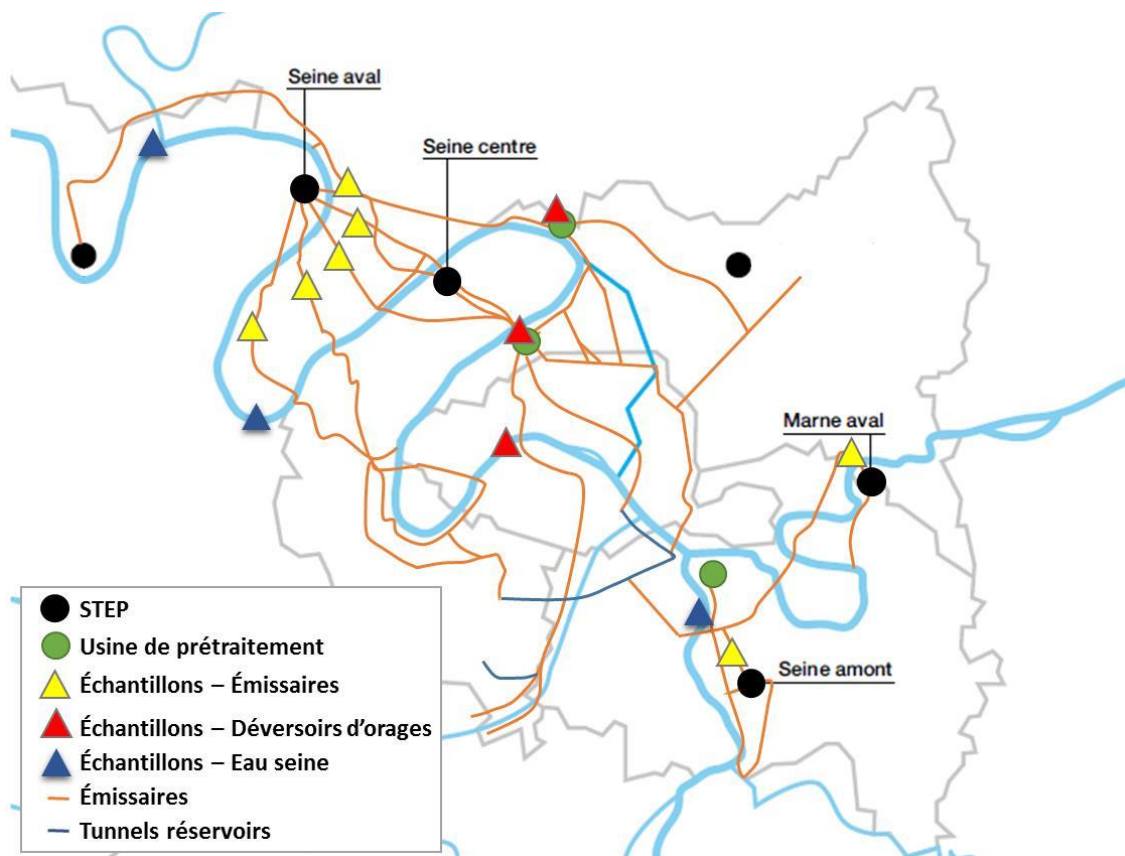


Figure 18 : Emplacement des différents sites d'échantillonnage

Tableau 37 : Caractéristiques des émissaires étudiés (SIAAP 2010)

Nom	STEP	Alimentation	Diamètre (m)	Longueur (km)
Saint-Denis-Achères (SDA)	Seine Aval	gravitaire	3,75	11,8
Clichy-Achères-branche d'Argenteuil (CAA)		gravitaire	4,00	1,2
Clichy-Achères-branche de Bezons (CAB)		gravitaire	4,00	12,2
Sèvres-Achères-branche de Nanterre (SAN)		gravitaire	4,00	17
Sèvres-Achères-branche de Rueil (SAR)		gravitaire	3,75	18,8
Marne Aval (MAV)	Marne Aval	gravitaire	-	-
Seine Amont (SAM)	Seine Amont	pompage	-	-

2.3. Station d'épuration Seine Centre

La STEP Seine Centre, située à Colombes, traite les eaux résiduaires de Paris et sa petite couronne et notamment les eaux de Paris prétraitées par l'usine de Clichy. Sa capacité épuratoire est de 900 000 EH et elle possède une capacité hydraulique de $240\,000\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$, qui peut aller jusqu'à $404\,800\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ par temps de pluie.

Le fonctionnement de la STEP Seine Centre est illustré Figure 19. La première étape du traitement des eaux usées consiste à éliminer les particules grossières, les huiles et graisses. Ce prétraitement des eaux usées est effectué à l'aide d'un dégrillage (quatre pré-grilles de maille 40 mm suivis de quatre grilles de maille 15 mm) puis d'un dessablage – déshuilage (six bassins et quatre tamis de maille 6 mm). Le prétraitement permet donc d'éliminer les gros déchets flottants, les graviers et une part importante des graisses.

Le traitement primaire des eaux usées prétraitées consiste en une décantation physico-chimique lamellaire (neuf décanteurs lamellaires dont quatre pour le temps sec, Densadeg®). L'ajout de polymères anioniques et de chlorure ferrique durant le traitement primaire permet d'améliorer la décantation. Cette étape permet donc d'éliminer une part importante des matières en suspension (MES) mais aussi du phosphore par précipitation des ions phosphates (PO_4^{3-}) avec les ions ferriques (Fe^{3+}). Les eaux décantées passent ensuite sur tamis (n=5, maille de 1,5 mm) avant de subir le traitement secondaire.

La dernière étape de traitement des eaux usées a pour but d'éliminer la pollution carbonée et azotée au moyen d'un traitement biologique à cultures fixées sur trois étages (biofiltration). Le premier étage (Biofor®1, condition aérée) est constitué de vingt-quatre filtres colonisés par des bactéries hétérotrophes aérobies facultatives. Il est le siège de processus d'élimination de la pollution carbonée. Le second étage (Biostyr®, condition aérée) est composé de vingt-neuf filtres colonisés principalement par des bactéries autotrophes nitrifiantes. Ce second procédé permet l'élimination de la pollution azotée par le processus de nitrification dans lequel l'ammonium (NH_4^+) est transformé en nitrites (NO_2^-) puis nitrates (NO_3^-). Enfin, le dernier étage est composé de douze filtres Biofor® qui sont

contrairement aux précédents non aérés. Les conditions d'anoxie et l'ajout de méthanol exogène favorisent le développement sur les filtres d'une population bactérienne hétérotrophe aérobie facultative qui consomme le carbone organique et utilise les nitrates comme oxydant. Ce dernier étage est donc le siège de la dénitrification puisque les nitrates produits dans l'étage précédent sont réduits en azote atmosphérique (N₂). Les eaux traitées sont ensuite rejetées dans la Seine.

Dans le but d'étudier le comportement des TCS, TCC et PB durant le traitement des eaux usées, la STEP Seine Centre a fait l'objet de trois campagnes de prélèvement (avril 2015, échantillons moyen 24 h asservis au débit). Chaque étape de traitement a pu être étudiée grâce à six points de prélèvement répartis tout au long de la filière de traitement des eaux usées. Ces points sont renseignés sur la Figure 19 par un rond rouge et sont nommés de P1 (point le plus en amont du traitement) à P6 (point juste avant rejet en Seine). Grâce aux différents points échantillonnés, il est possible d'étudier l'impact du prétraitement (P1 – P2), du traitement primaire (P2 – P3) mais également des différents étages du traitement secondaire (P3 à P6).

L'efficacité globale de Seine Centre a également été étudiée par l'analyse des eaux en entrée et sortie de la STEP. Pour cela quatre campagnes ont été menées : les 12 octobre 2015, 18 janvier 2016, 11 avril 2016 et 20 juin 2016.

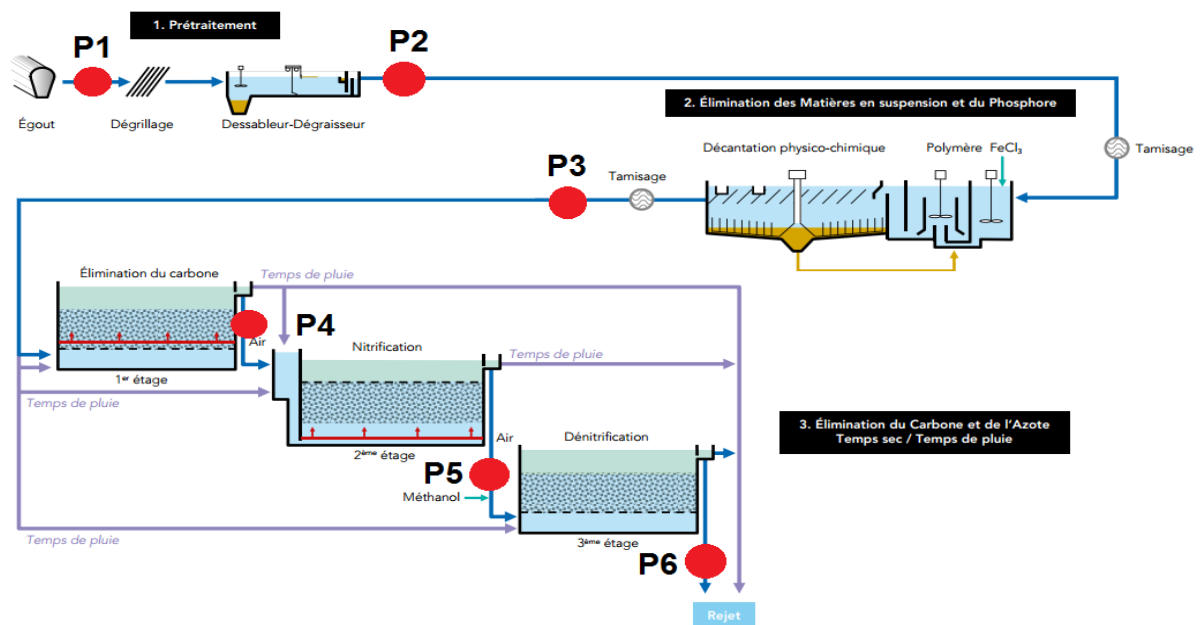


Figure 19 : Schéma de la station d'épuration des eaux usées Seine Centre (adapté du SIAAP)

2.4. Station d'épuration Seine Aval

La STEP Seine Aval, située sur les communes d'Achères, Maison Laffitte et Saint-Germain-en-Laye, traite 70 % des eaux usées de l'agglomération parisienne, soit l'équivalent de 6,5 millions d'habitants. Elle possède une capacité hydraulique de $1\,460\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$, qui peut aller jusqu'à $2\,900\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ par temps de pluie.

Le fonctionnement de la STEP Seine Aval est illustré Figure 20. Le traitement des eaux usées débute par le prétraitement qui se compose d'une étape de stripping¹⁹, suivi d'une étape de dégrillage (six pré-grilles de maille 50 mm suivis de six grilles de maille 25 mm) et enfin d'une étape de dessablage – déshuilage (trente bassins). Les eaux prétraitées sont ensuite dirigées vers une étape de décantation primaire (vingt-deux décanteurs statiques) afin d'y abattre les MES. La pollution carbonée est ensuite éliminée par traitement par boues activées à forte charge dans des bassins biologiques aérés (n=9). Des clarificateurs secondaires (n=25) vont ensuite récupérer les boues activées présentes dans les eaux issues des bassins biologiques. La déphosphatation physicochimique est assurée par une étape de clarifloculation (neuf décanteurs physicochimiques à floccs lestés Actiflo®). Enfin, une étape de biofiltration permet l'abattement de la pollution azotée (nitrification – dénitrification). La nitrification est réalisée sur quatre-vingt-quatre Biostyr® tandis que la post dénitrification est assurée par douze Biofor® et dix-huit Biostyr®.

Plusieurs campagnes d'échantillonnage (N=3) ont été réalisées dans le but d'étudier l'efficacité de la STEP Seine Aval vis-à-vis des TCS, TCC et PB. Pour cela, des échantillons d'eaux usées en entrée de la STEP et des échantillons des eaux usées traitées (avant rejet) ont été collectés (échantillons moyen 24 h asservis au débit).

¹⁹ Technique consistant à appliquer un contre-courant de gaz d'entraînement dans le but d'extraire les gaz dissous dans l'eau.

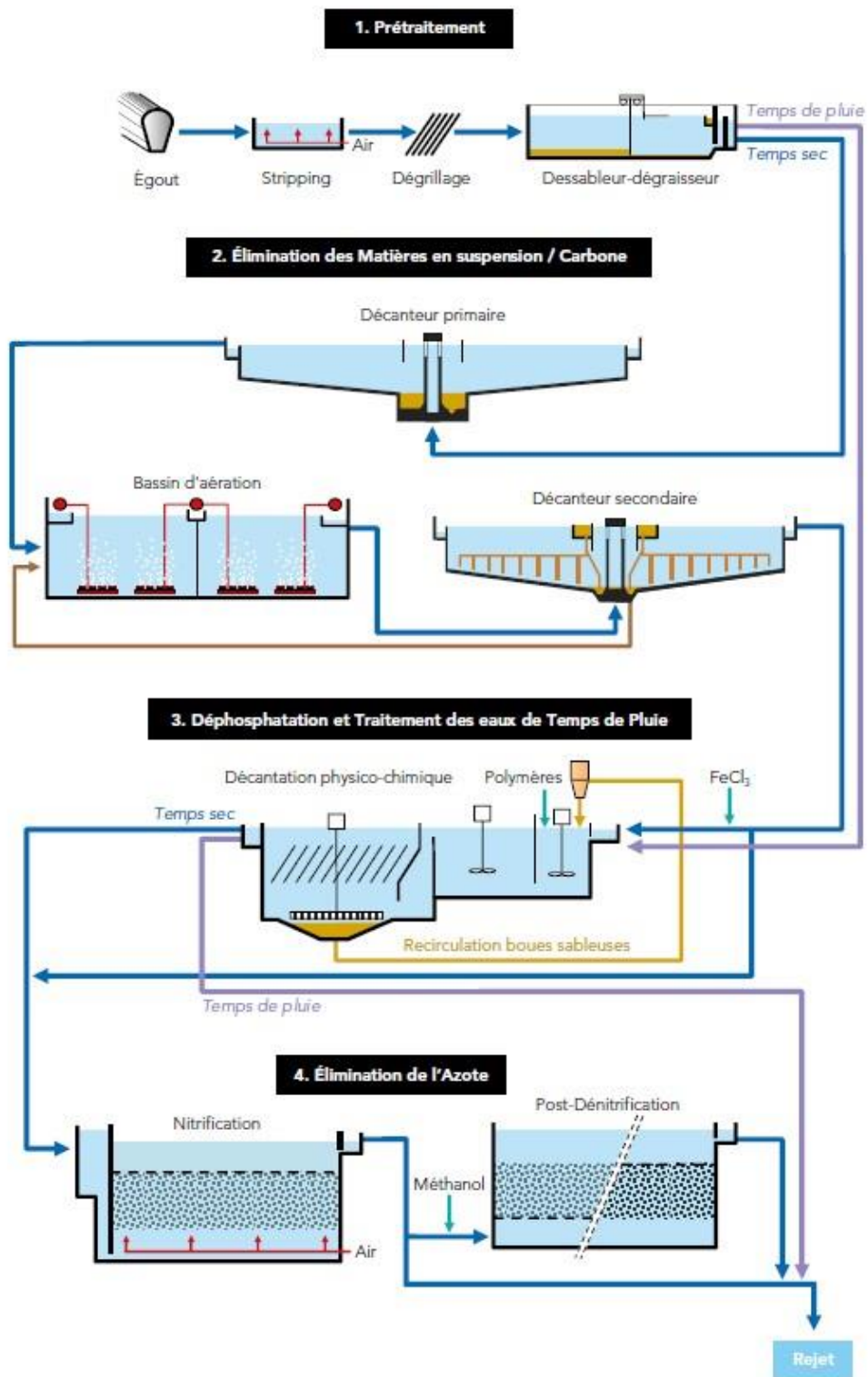


Figure 20 : Schéma de la station d'épuration des eaux usées Seine Aval (adapté du SIAAP)

2.5. Traitement tertiaire : Carboplus®

Carboplus® est un procédé de traitement tertiaire basé sur l'adsorption sur charbon actif dont un pilote à l'échelle industrielle a été installé par la Saur pour affiner le traitement des effluents en sortie de

biofiltration de Seine Centre avec une capacité de traitement de 700 à 1400 m³ par jour. L'efficacité épuratoire de ce traitement tertiaire vis-à-vis des micropolluants a fait l'objet d'une importante étude avec plus de cent composés recherchés dont des composés pharmaceutiques, des hormones mais aussi des PCP tels que les TCS, TCC et PB (Mailler et al., 2016, 2015). Une description détaillée du pilote Carboplus[®] est donnée par (Mailler et al., 2016, 2015). Brièvement, cet ouvrage, illustré Figure 21, mesure 5 m de hauteur et occupe une surface de 4 m². Les eaux traitées de Seine Centre passent au moyen d'un courant ascendant au travers d'un lit fluidisé de charbon actif. Deux types de charbon actif ont été testés : le charbon actif en poudre (PAC, particules de taille inférieure à 100 µm) et le charbon actif micro-grain (µGAC, particules de taille médiane égale à 423,5 µm). Le charbon actif PAC présente une surface spécifique BET²⁰ (957 ± 28 g/m²) proche de celle du µGAC (860 ± 20 g/m²). Selon la dose de charbon actif et de la vitesse hydraulique, la hauteur du lit fluidisé varie de 1 à 3 m pour le PAC et de 1,5 à 2,5 m pour le µGAC. Une dose de charbon actif « frais » est continuellement injectée dans l'ouvrage de traitement tertiaire Carboplus[®]. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, une dose équivalente de charbon actif est extraite pour maintenir la masse totale du lit de charbon constante. Contrairement au charbon actif µGAC, le PAC nécessite l'ajout de coagulant (chlorure ferrique) et de floculant (polymère anionique) pour stabiliser l'expansion du lit et donc éviter la perte de charbon actif vers les eaux traitées. Enfin, le temps de contact entre les eaux et le lit de charbon actif varie de dix à vingt minutes selon la hauteur du lit et la vitesse hydraulique.

L'étude de l'efficacité épuratoire du traitement tertiaire Carboplus[®] avec le PAC a fait l'objet de trois campagnes en décembre 2013. Au moment de l'échantillonnage, la STEP Seine Centre se trouvait dans une configuration dégradée car elle recevait les eaux usées d'une autre STEP qui était en maintenance. En configuration dégradée, les eaux usées ne sont que partiellement nitrifiées alors que l'étape de dénitrification est elle supprimée. Pour l'étude de Carboplus[®] avec le µGAC, ce sont huit campagnes d'échantillonnage qui ont été réalisées entre avril 2014 et mai 2015.

²⁰ Surface spécifique BET : méthode de mesure de surface spécifique par adsorption d'un gaz.

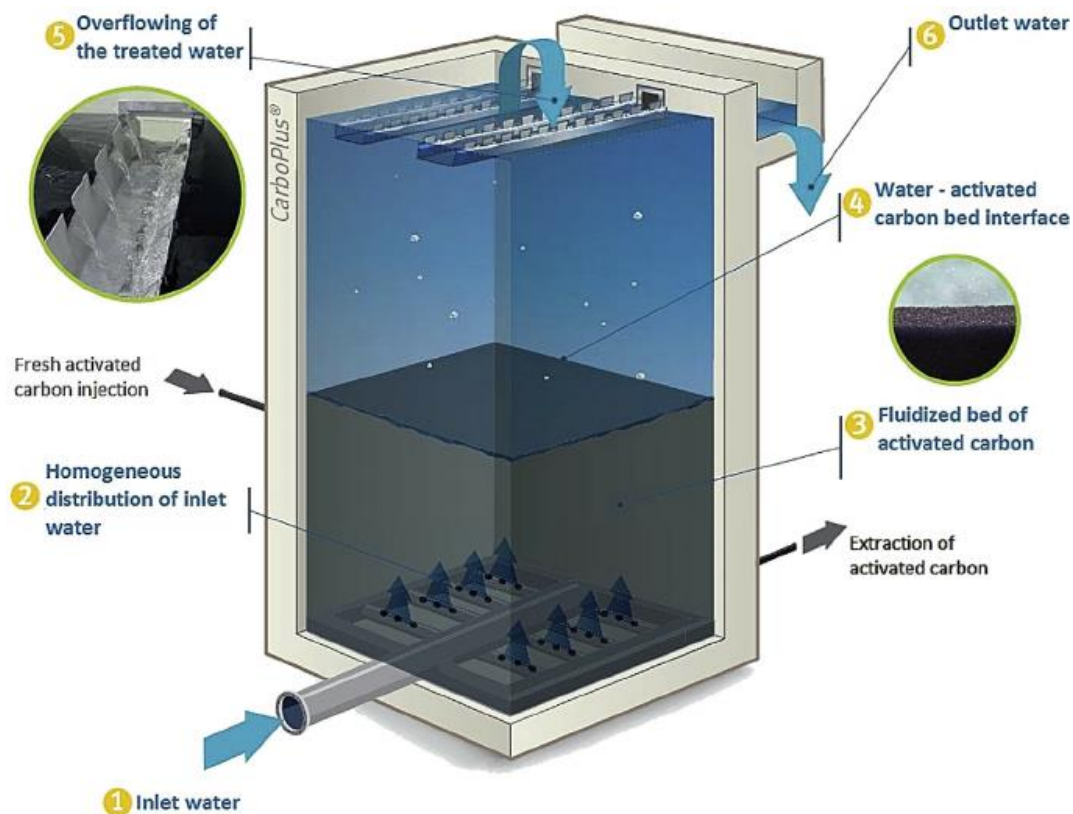


Figure 21 : Schéma illustrant le fonctionnement du pilote CarboPlus® (Mailler et al., 2015)

2.6. Les rejets urbains par temps de pluie

Les rejets de déversoirs d'orage sont un mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales lorsque les capacités des réseaux et des bassins de stockage sont dépassées. Trois déversoirs d'orage (DO) ont été suivis (échantillons moyen 24 h asservis au débit) : Alma, Clichy et La Briche. Ces deux derniers assurent l'évacuation des eaux unitaires (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales) excédentaires vers la Seine lors d'événements pluvieux importants. Ces deux DO représentent plus de 80 % des volumes totaux déversés par les DO du SIAAP. En 2014, le volume déversé par le DO de Clichy était de 6 733 700 m³ contre 4 646 700 m³ pour le DO La Briche (SIAAP 2014).

3. Résultats et discussion

3.1. Étude des principaux émissaires de l'agglomération parisienne

La contamination en TCS, TCC et PB a été étudiée dans les principaux émissaires de l'agglomération parisienne (par temps sec). Pour chaque composé, la concentration dans la phase dissoute (D) en ng.L⁻¹ et la teneur (P*) dans la phase particulaire en µg/g.ms ont été déterminées. Pour le calcul de la concentration totale [T], les mêmes règles que pour les eaux grises ont été utilisées.

3.1.1. Approche qualité et représentativité des échantillons

Pour chaque échantillon, les paramètres généraux classiques (MES , conductivité, DCO, DBO₅, COD, COT, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, phosphore total) ont été analysés par le SIAAP. Les concentrations (moyenne ± écart-type) pour les émissaires de Seine Aval (CAA, CAB, SAN, SAR et SDA) et les trois émissaires de Seine Centre (SEC), Seine Amont (SAM) et Marne Aval (MAV) sont compilées dans le Tableau 38.

Au moyen de tests statistiques (test Anova une voie associé au test de Tukey ; test Kruskal-Wallis associé au test de Mann-Whitney corrigé Bonferoni ; $\alpha = 0,05$) et cela quel que soit le paramètre considéré, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence entre les émissaires alimentant les différentes STEP. Au sein des émissaires alimentant une même STEP, d'une campagne à une autre, une variabilité plus ou moins importante a été observée (quel que soit le paramètre considéré) avec globalement des CV compris entre 20 et 50 %. Enfin, la valeur moyenne du ratio DCO/DBO₅ est de 2,7 sur l'ensemble des émissaires confirmant le caractère biodégradable des eaux usées de l'agglomération parisienne.

Tableau 38 : Paramètres généraux pour les émissaires de Seine Aval (SAV), Seine Centre (SEC), Seine Amont (SAM) et Marne Aval (MAV) : moyenne (écart-type) ; nombre de campagnes par site : 5

Émissaire	MES (mg.L ⁻¹)	DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	DCO/DBO ₅	NTK (mgN.L ⁻¹)	Ptot (mgP.L ⁻¹)
SAV _{tous les sites}	115 (51)	299 (99)	102 (29)	2,9 (0,6)	44 (12)	4 (1)
SEC	162 (83)	342 (91)	131 (39)	2,6 (0,4)	40 (9)	4 (1)
SAM	84 (35)	290 (118)	108 (51)	2,7 (0,6)	48 (16)	4 (1)
MAV	81 (33)	356 (108)	139 (54)	2,6 (0,3)	56 (15)	5 (1)

*SAV_{tous les sites} : moyenne de tous les émissaires alimentant la STEP SAV (CAA, CAB, SAN, SAR et SDA).

Dans le but de vérifier la représentativité de nos échantillons, nous avons comparé nos données avec les chroniques du SIAAP entre juin 2015 et juillet 2016. Cette comparaison est illustrée Figure 22 dans le cas des émissaires de SAV et SAM et, bien que non-illustrée, elle a également été effectuée pour les émissaires de MAV et SEC. Sur l'ensemble des sites, aucune différence statistique entre nos données et les chroniques du SIAAP n'a été constatée (test t de comparaison de deux moyennes, $\alpha = 0,05$). Les informations sur les TCS, TCC et PB que nous obtiendrons à partir des émissaires échantillonnés durant cette étude seront donc représentatives de ce qu'il se passe habituellement dans le réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne.

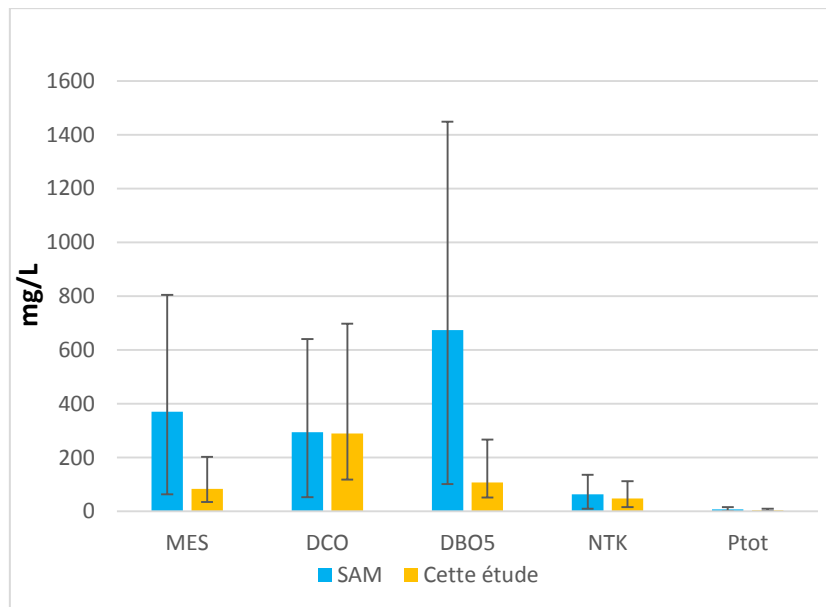
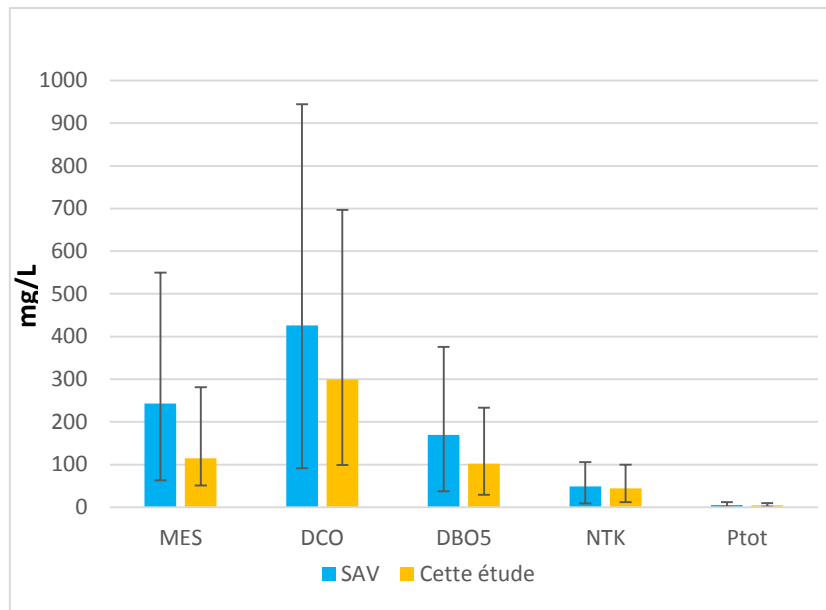


Figure 22 : Représentativité des campagnes d'échantillonnage. Cas des émissaires des STEP Seine Aval et Seine Amont : comparaison avec les chroniques du SIAAP (moyenne ± écart-type)

3.1.2. Contamination par les TCS, TCC et PB

3.1.2.1. Fréquences d'observation

Les fréquences d'observation obtenues pour chacun des huit composés dans les émissaires des STEP Seine Amont, Seine Aval, Seine Centre et Marne Aval sont compilées dans le Tableau 39. En phase dissoute, le MeP, l'EtP et le PrP ont été systématiquement quantifiés à des concentrations supérieures à la LOQ. Le BuP a été fréquemment observé à une concentration supérieure à la LOQ dans 80 % des échantillons. Le TCS et le TCC ont été plus rarement quantifiés avec des fréquences d'observation de

36 et 48 % respectivement. Enfin, l'isoBuP et le BzP présentent les fréquences d'observation les plus faibles avec 16 %.

Pour la phase particulaire, ce sont le MeP et le PrP qui ont été les plus souvent quantifiés avec des fréquences d'observation de 100 et 76 % respectivement. Le TCS et le TCC ont été quantifiés dans respectivement 40 et 36 % des échantillons. L'EtP n'a été observé que dans un seul échantillon tandis que l'isoBuP, le BuP et le BzP n'ont jamais été quantifiés. En raison de leurs faibles fréquences d'observation à la fois dans la phase dissoute et dans la phase particulaire, l'isoBuP et le BzP ne seront pas abordés dans la suite de ce chapitre.

En 2010 et dans ces mêmes émissaires, hormis celui de Seine Centre qui n'avait pas été échantillonné, (Gears-Matta, 2012) a observé systématiquement en phase dissoute l'ensemble des PB (sauf le BzP) ainsi que le TCS. Le BzP et le TCC n'avaient jamais été quantifiés dans la phase dissoute. L'optimisation de la méthode d'analyse depuis les travaux de (Gears-Matta, 2012) explique cette différence. Pour les autres PB, les fréquences que nous observons sont similaires à l'exception de l'isoBuP qui a été quantifié dans seulement 16 % de nos échantillons contre 100 % des échantillons en 2010. Pour les TCS et TCC, les fréquences que nous observons sont très différentes de celles rapportées en 2010 par (Gears-Matta, 2012). En effet, le TCS a été quantifié dans seulement 36 % de nos échantillons contre 100 % auparavant. Quant au TCC, il n'avait jamais été quantifié en 2010 alors que nous l'avons mesuré à des concentrations supérieures à la LOQ dans plus de la moitié de nos échantillons. Dans la phase particulaire, le MeP et le PrP sont observés à des fréquences similaires à celles de 2010. Pour les autres composés, on observe une diminution des fréquences par rapport à 2010 (sauf pour le BzP et l'isoBuP dont les fréquences étaient déjà nulles). L'EtP était observé auparavant dans 61 % des échantillons (contre 4 % aujourd'hui) tandis que les TCS et TCC étaient systématiquement quantifiés.

Une étude récente menée aux USA (Wang and Kannan, 2016) dans les eaux brutes de deux STEP (n=14) a rapporté des fréquences d'observation des PB proches de celles que nous avons observées. Dans le dissous, le MeP, l'EtP, le PrP et le BuP ont été quantifiés à des concentrations supérieures aux LOQ dans 100 % des échantillons. Pour le particulaire, ils ont observé le MeP avec une fréquence de 100 % tandis que tous les autres PB (EtP, PrP, BuP et BzP) n'ont été que très rarement observés à des concentrations supérieures à la LOQ (entre 0 et 14 % suivant le composé). Enfin nous avons moins fréquemment observé le BuP dans le dissous (80 % des échantillons) et nous avons plus souvent observé le PrP dans le particulaire (76 %). En Grèce, (Samaras et al., 2013) ont observé le TCS dans 100 % des échantillons en entrée de deux STEP (Athènes, n=18) sans préciser si cette fréquence était associée au dissous, au particulaire ou bien aux deux phases.

Tableau 39 : Fréquences d'observation (en %) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P*) sur l'ensemble des émissaires

N = 25	D > LOQ	P* > LOQ
MeP	100	100
EtP	100	4
PrP	100	76
isoBuP	16	0
BuP	80	0
BzP	16	0
TCS	36	40
TCC	48	36

3.1.2.2. Contamination des émissaires par les PB

3.1.2.2.1. Concentrations totales

Les concentrations totales moyennes en PB sur les émissaires des STEP SAV, SEC, SAM et MAV sont compilées Tableau 40. Elles ont été acquises sur une année (cinq campagnes entre juillet 2015 et juin 2016). Grâce à ces données, nous pouvons étudier la variabilité temporelle et spatiale des concentrations en PB.

Tableau 40 : Concentrations totales moyennes en parabènes (ng.L⁻¹) et CV (%) pour tous les émissaires ; nombre de campagnes par site : 5

Site	MeP	EtP	PrP	BuP	Σ PB
SAV (tous les sites)	3560 (48)	1724 (44)	1380 (43)	106 (39)	6749 (43)
SEC	1794 (55)	892 (26)	1028 (25)	64 (25)	3765 (29)
SAM	3566 (47)	1481 (38)	1387 (42)	81 (44)	6495 (44)
MAV	6214 (42)	1886 (50)	1788 (51)	98 (45)	9967 (44)
Moyenne (tous les sites)	3750 (59)	1554 (47)	1394 (45)	92 (41)	6772 (50)

La variabilité temporelle concerne tous les émissaires à l'exception de ceux alimentant SAV. En effet, des travaux sur ces derniers ont conduit à la dérivation des eaux usées des émissaires en travaux vers ceux encore en activité. Aussi seule la moyenne sur l'ensemble des émissaires de SAV sera prise en compte (SAV_{tous les sites}). Comme le met en évidence le Tableau 40, les CV obtenus pour les émissaires de SAV_{tous les sites}, SAM, MAV et SEC sont relativement faibles (entre 25 et 55 %), comparés à ceux des eaux grises qui pouvaient atteindre près de 350 %. Ainsi, les concentrations apparaissent homogènes sur chaque émissaire au cours de l'année avec des concentrations de l'ordre du µg.L⁻¹ pour les PB à chaîne courte (MeP, EtP et PrP) et des concentrations de l'ordre de la centaine de ng.L⁻¹ pour le BuP.

Contrairement à (Pedrouzo et al., 2009) qui a observé une variabilité saisonnière des concentrations en PB dans des eaux usées en Espagne avec des concentrations maximales au printemps, aucune tendance en fonction de la saison n'a pu être mise en évidence au sein des émissaires de l'agglomération parisienne. Gearra-Matta (2012) a également étudié la variabilité temporelle des concentrations en PB dans les émissaires de l'agglomération parisienne via quatre mesures durant la même semaine. Là encore, aucune variabilité temporelle n'avait été mise en évidence avec globalement des CV entre 10 et 30 % suivant la molécule.

La variabilité spatiale a été investiguée en comparant les valeurs obtenues dans les différents émissaires (SAV_{tous les sites}, SAM, MAV et SEC). Quel que soit le composé considéré, l'émissaire de MAV présente systématiquement les concentrations moyennes les plus fortes et semble donc être le plus contaminé par les PB. À l'opposé, l'émissaire de SEC offre toujours les concentrations moyennes les plus faibles. Néanmoins, un traitement statistique des données (test Anova une voie associé au test de Tukey, $\alpha = 0,05$) limite la portée de ces premières tendances, la contamination des différents émissaires n'apparaît pas significativement différente (à l'exception de la contamination en MeP dans l'émissaire de MAV qui est apparue significativement supérieure à celle de l'émissaire de SEC). La contamination en PB dans les eaux usées brutes semble donc homogène à l'échelle de l'agglomération parisienne. D'ailleurs, les CV calculés sur l'ensemble des sites sont du même ordre de grandeur que ceux calculés dans chaque émissaire (entre 41 % pour le BuP et 59 % pour le MeP).

À la lecture du Tableau 40, on constate que quel que soit l'émissaire considéré, et comme pour les eaux grises, le MeP apparaît comme le congénère le plus abondant avec une concentration totale moyenne de 3 750 ng.L⁻¹ (médiane : 3 284 ng.L⁻¹), suivi de l'EtP et du PrP avec des concentrations relativement proches mais deux à trois inférieures à celles du MeP. Dans l'ensemble des émissaires, la concentration moyenne est de 1554 ng.L⁻¹ (médiane : 1481 ng.L⁻¹) pour l'EtP et de 1394 ng.L⁻¹ (médiane : 1113 ng.L⁻¹) pour le PrP. Le BuP s'est avéré être le congénère le moins abondant avec une concentration moyenne de 92 ng.L⁻¹ (médiane : 87 ng.L⁻¹). La prédominance des PB à chaîne courte par rapport aux autres congénères est en accord avec l'utilisation des PB dans les PCP (Routledge et al., 1998). En 2010, (Gearra-Matta, 2012) a rapporté des niveaux de contamination en PB bien plus importants dans les émissaires de l'agglomération parisienne avec des concentrations totales moyennes de l'ordre de : 15 522 ng.L⁻¹ (MeP), 3 660 ng.L⁻¹ (EtP), 3 348 ng.L⁻¹ (PrP), 881 ng.L⁻¹ (BuP) et 156 ng.L⁻¹ (isoBuP). La diminution est d'environ un facteur 2 pour l'EtP et le PrP, d'un facteur 4 pour le MeP et d'un facteur 10 pour le BuP. Quant à l'isoBuP, il apparaît désormais sous la limite de quantification. Les changements de formulation des produits cosmétiques expliquent en partie cette diminution. Depuis 2010, les formulations avec parabène deviennent de plus en plus rares bien

qu'aucune réglementation n'ait imposé leur retrait (Figure 23). Les parabènes sont désormais remplacés par d'autres conservateurs comme, par exemple, la méthylisothiazolinone, l'acide benzoïque, l'alcool benzylique, etc. (Figure 24).

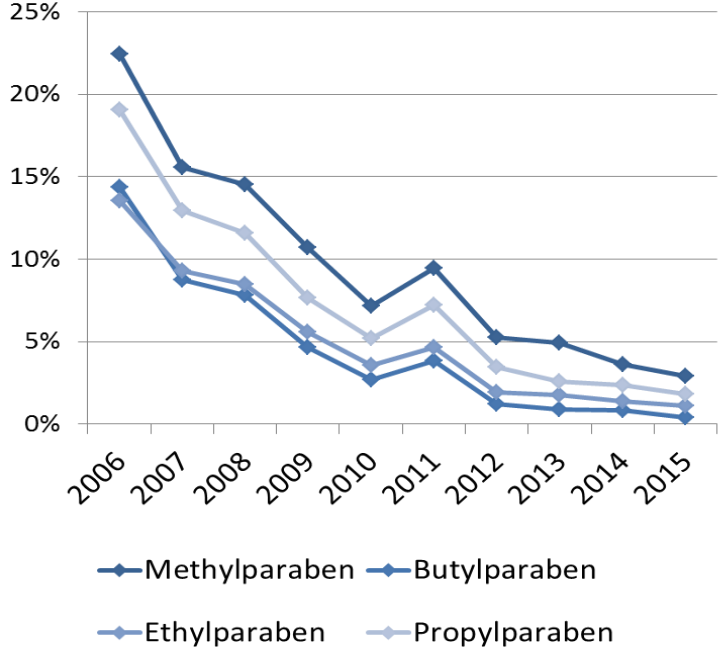


Figure 23 : Évolution de la mise sur le marché de produits cosmétiques contenant des parabènes comme conservateurs depuis 2006 (source : Mintel, 2015)

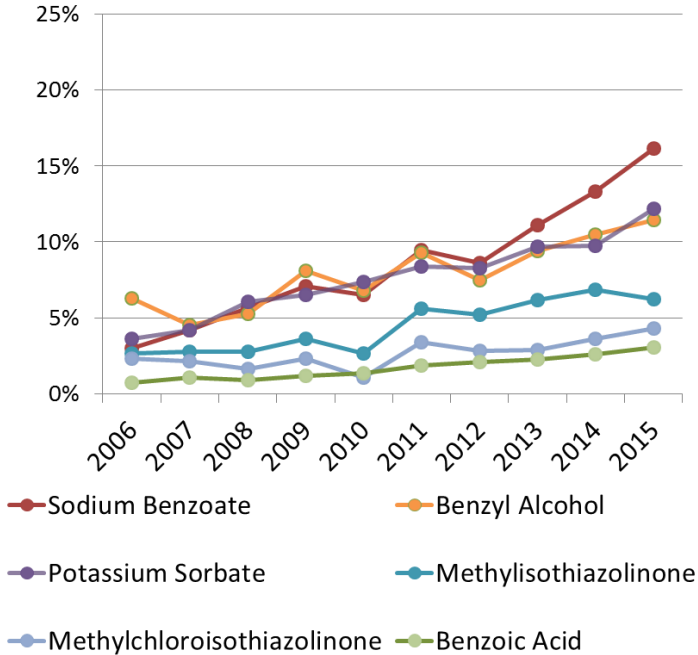


Figure 24 : Évolution de la mise sur le marché de produits cosmétiques contenant des substituants des parabènes depuis 2006 (source : Mintel, 2015)

Les niveaux de concentration mesurés dans les EB de l'agglomération parisienne sont comparables à ceux mesurés dans d'autres études (González-Mariño et al., 2011a, 2011b; Yu and Wu, 2012) qui ont observé des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les PB à chaîne courte et de l'ordre d'une centaine de ng.L^{-1} pour le BuP avec une prédominance du MeP (Tableau 36). Cependant, d'autres études (Carmona et al., 2014; Chen et al., 2012; Yu and Wu, 2012) ont rapporté cette fois-ci des niveaux de contamination en PB beaucoup plus faibles dans les EB (d'environ un ordre de grandeur).

La distribution moyenne des différents parabènes sur la base des concentrations totales dans l'ensemble des émissaires est fournie Figure 25. Le MeP représente plus de la moitié (53 %) de la totalité des PB. L'EtP et le PrP présentent des proportions proches avec respectivement 24 et 22 % de la totalité des PB. Le BuP apparaît très minoritaire avec 1 % de la totalité des PB. La distribution observée par (Geara-Matta, 2012) est similaire à celle que nous observons. En effet, le MeP était déjà le congénère le plus abondant mais sa prédominance était plus marquée (66 %). L'EtP et le PrP étaient également retrouvés dans des proportions équivalentes ($\approx 15\%$) mais légèrement plus faibles qu'actuellement. Le BuP (4 %) et l'isoBuP (1 %) apparaissaient minoritaires. La distribution des PB dans les émissaires est globalement similaire à celle des eaux grises (Figure 13). Pour rappel, quel que soit le type d'eau grise considéré, le MeP est le congénère le plus abondant (50 – 70 %, min – max). On retrouve ensuite l'EtP (6 – 16 %), le PrP (6 – 22 %) et le BuP (2 – 10 %). L'isoBuP (0 – 4 %) et le BzP (0 – 9 %) ont été observés dans certaines eaux grises alors que jamais ou très rarement dans les émissaires.

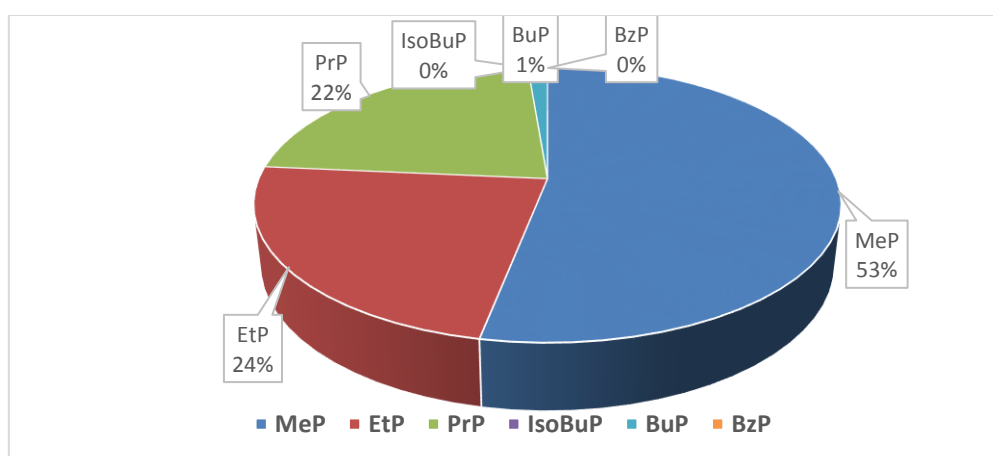


Figure 25 : Distribution des PB sur la base des concentrations totales dans l'ensemble des émissaires (n=25)

3.1.2.2.2. Répartition dissous - particulaire

Les proportions dans les phases dissoute (D%) et particulaire (P%) ont été calculées. Comme pour les eaux grises, lorsque la concentration en contaminant était inférieure à la LOQ dans une des deux

phases, nous avons utilisé la valeur de la LOQ pour le calcul de la répartition dissous – particulaire. Le Tableau 41 synthétise la proportion moyenne (%) en PB retrouvée en phase dissoute dans les différents émissaires de l'agglomération parisienne. Au regard de ces résultats, il apparaît clairement que quel que soit le composé considéré, ce dernier se trouve très majoritairement en phase dissoute (> 97 %) dans les différents émissaires. Le même constat avait été établi par (Geara-Matta, 2012) pour les mêmes émissaires en 2010.

Tableau 41 : Proportion moyenne des parabènes en phase dissoute pour tous les émissaires

Site	MeP	EtP	PrP	BuP
SAV (tous les sites)	99	100	100	98
SEC	96	99	100	97
SAM	99	100	100	98
MAV	100	100	100	98
Moyenne (tous les sites)	99	100	100	98

Dans la phase particulaire, le MeP et le PrP sont les seuls PB fréquemment quantifiés (Tableau 39) avec des teneurs moyennes respectives dans l'ensemble des émissaires de 0,20 mg/kg.ms (CV = 46 %) et 0,03 mg/kg.ms (CV = 70 %), respectivement. Ces teneurs sont similaires à celles de (Geara-Matta, 2012) qui indiquait des teneurs moyennes sur l'ensemble des émissaires de 0,22 mg/kg.ms (CV = 34 %) pour le MeP et 0,06 mg/kg.ms (CV = 68 %) pour le PrP. Ainsi, bien que les concentrations en MeP et PrP en phase dissoute aient fortement diminuées entre 2010 et 2016, les teneurs dans les MES sont restées stables. Cependant, nous n'avons jamais ou très rarement quantifié l'EtP et le BuP en phase particulaire alors que (Geara-Matta, 2012) rapporte des teneurs moyennes de 0,06 mg/kg.ms (CV = 68 %) pour l'EtP et de 0,03 mg/kg.ms (CV = 59%) pour le BuP.

Les teneurs en MeP dans les émissaires de l'agglomération parisienne sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par (Wang and Kannan, 2016) aux États-Unis. En effet, le MeP a été observé dans 100 % des échantillons à des niveaux médians d'environ 1 mg/kg.ms à l'entrée de deux STEP dans l'État de New-York.

3.1.2.3. Contamination des émissaires par les triclosan et triclocarban

3.1.2.3.1. Concentrations totales

Les concentrations totales moyennes en TCS et TCC sur les émissaires des STEP SAV, SEC, SAM et MAV sont compilées Tableau 42. Comme pour les PB, nous avons exploré la variabilité spatio-temporelle de la contamination en TCS et TCC (Tableau 43).

Pour les trois premières campagnes (juillet 2015, octobre 2015 et janvier 2016), le TCS a été systématiquement observé dans le dissous et/ou particulaire. Les concentrations totales en TCS obtenues pour la première campagne (juillet 2015) sont significativement supérieures aux concentrations associées aux campagnes d'octobre 2015 et janvier 2016 (test Anova une voie associé

au test de Tukey, $\alpha = 0,05$). Enfin, pour les deux dernières campagnes (avril et juin 2016), le TCS a pu être quantifié que dans seulement deux échantillons à des concentrations proches de la LOQ (Tableau 43). Il y aurait donc eu une brusque diminution des concentrations en TCS entre juillet 2015 et juin 2016. L'ensemble des critères de validation analytique (étalons d'extraction et d'injection, contrôles bas et haut...) permettent d'écarter un problème analytique. De plus, comme évoqué précédemment, l'étude des paramètres généraux a confirmé la représentativité de nos échantillons. L'échantillonnage et l'analyse ne pouvant être remis en cause, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du TCS.

En 2014, la Commission européenne a décidé de restreindre l'utilisation du TCS dans les produits cosmétiques (règlement n° 358/2014) alors qu'il était jusqu'alors autorisé à des concentrations maximales allant de 0,2 à 0,3 % selon le produit cosmétique considéré. Il est désormais interdit dans les mousses, les gels et les crèmes de rasage ainsi que les baumes après-rasage. Cette réglementation s'applique sur tous les produits mis en vente pour la première fois à partir du 30 octobre 2014. Pour les produits déjà sur le marché, ils pouvaient être vendus jusqu'au 30 juillet 2015. On peut émettre l'hypothèse que cette réglementation aurait eu un impact rapide et direct sur les rejets de TCS dans le réseau d'assainissement. D'ailleurs à ce jour, et d'après la base de recherche publique Simmbad²¹ du Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, seulement quarante-neuf produits utilisant du TCS sont commercialisés en France, essentiellement des gels hydroalcooliques, des savons et lingettes antibactériennes. Selon cette même base de données, le TCS serait désormais absent des dentifrices bien qu'autorisé par le règlement n° 358/2014. Début 2016, la Commission européenne a publié un règlement de non-approbation du TCS dans les biocides de la classe « type de produits 1 »²² (Décision d'exécution (UE) 2016/110 de la commission du 27 janvier 2016). Le TCS est actuellement un biocide plus que controversé dans les PCP au regard de l'évolution de la réglementation, ce qui a probablement poussé les producteurs à substituer, par anticipation, le TCS par d'autres biocides. La problématique du TCS n'est pas qu'européenne, car aux États-Unis la Food and Drug Administration (FDA) vient tout récemment de bannir le TCS (et le TCC) des savons antibactériens pour mains et les produits de nettoyage pour le corps²³.

Pour le TCC, les concentrations totales sont similaires (test Anova une voie associé au test de Tukey, $\alpha = 0,05$) pour les quatre premières campagnes (Tableau 43) avec des concentrations de quelques

²¹ Simmbad : site permettant d'effectuer en ligne des démarches réglementaires pour la mise sur le marché de produits biocides (<https://simmbad.fr>)

²² Produits biocides utilisés pour l'hygiène humaine, appliqués sur la peau humaine ou le cuir chevelu ou en contact avec celle-ci ou celui-ci, dans le but principal de désinfecter la peau ou le cuir chevelu (<https://echa.europa.eu/fr/regulations/biocidal-products-regulation/product-types>)

²³ <http://www.fda.gov/NewsEvents/Newsroom/PressAnnouncements/ucm517478.htm>

dizaines de ng.L^{-1} et des CV s'échelonnant entre 42 ($\text{SAV}_{\text{tous les sites}}$) et 88 % (SAM). Pour la dernière campagne de juin 2016 le TCC a été quantifié dans un seul émissaire (SAN) à hauteur de 94 ng.L^{-1} . En se basant sur les quatre premières campagnes, il ne semble pas y avoir de variation temporelle de la contamination en TCC dans les EB de l'agglomération parisienne. Cependant, le fait d'avoir quantifié pour la dernière campagne le TCC dans un seul émissaire sur sept nous laisse entrevoir une diminution durable des concentrations. Cela reste à confirmer sur le long terme.

La variation spatiale de la contamination en TCS n'a pas pu être étudiée étant donné que pour les deux dernières campagnes, le TCS n'a pu être quantifié que sur deux émissaires. Quant au TCC, en se basant sur les quatre premières campagnes, aucune différence significative n'a été mise en évidence entre les différents émissaires de l'agglomération parisienne (test Anova une voie associé au test de Tukey, $\alpha = 0,05$).

D'après le Tableau 42, la concentration totale moyenne sur l'ensemble des émissaires est de 478 ng.L^{-1} (CV = 107 %, médiane = 272 ng.L^{-1}) pour le TCS et de 52 ng.L^{-1} (CV = 51 %, médiane = 47 ng.L^{-1}) pour le TCC. En 2010, (Geara-Matta, 2012) a rapporté des niveaux de contamination en TCS et TCC bien plus importants dans les émissaires de l'agglomération parisienne (d'un facteur ≈ 8 pour le TCS et d'un facteur ≈ 2 pour le TCC) avec des concentrations totales moyennes de l'ordre de $3\,684 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le TCS et 117 ng.L^{-1} pour le TCC.

Tableau 42 : Concentrations totales moyennes en triclosan et triclocarban (ng.L^{-1}) et CV (%) pour tous les émissaires ; nombre de campagnes par site : 5

Site	TCS	TCC
SAV (tous les sites)	752 (105)	57 (42)
SEC	185 (81)	45 (65)
SAM	814 (52)	53 (88)
MAV	415 (80)	51 (62)
Moyenne (tous les sites)	478 (107)	52 (51)

Dans la littérature, les concentrations en TCS sont très différentes d'une étude à une autre (donc d'un pays à l'autre) variant de 57 ng.L^{-1} à $37\,100 \text{ ng.L}^{-1}$ (Tableau 32). Les valeurs que nous avons mesurées dans les EB de l'agglomération parisienne se situent dans la partie basse des concentrations observées dans la littérature (Behera et al., 2011; Chen et al., 2012; Rodil et al., 2012; Samaras et al., 2011; Stasinakis et al., 2013; Ying and Kookana, 2007). Comme pour le TCS, les concentrations en TCC dans les eaux en entrée de STEP rapportées par différentes études varient entre 100 ng.L^{-1} et 4920 ng.L^{-1}

(Tableau 32). Les concentrations en TCC que nous avons mesuré sont là aussi dans la partie basse des niveaux mentionnés dans la littérature (Chen et al., 2012; Y. Yu et al., 2011).

Tableau 43 : Concentrations totales moyennes en triclosan et triclocarban (ng.L⁻¹) et CV (%) obtenus pour chaque campagne

Campagne (nombre d'émissaire échantillonné)	TCS	TCC
Juillet 2015 (5)	1024 (45)	35 (47)
Octobre 2015 (4)	98 (32)	67 (22)
Janvier 2016 (3)	362 (55)	70 (39)
Avril 2016 (7)	58*	28 (52)
Juin 2016 (6)	41*	94*

* : une seule concentration disponible (en gras)

3.1.2.3.2. Répartition dissous - particulaire

Comme pour les PB, les proportions en phase dissoute (D%) et particulaire (P%) ont été évaluées pour les TCS et TCC. Pour l'ensemble des émissaires, le TCS et le TCC se trouvent majoritairement en phase dissoute en moyenne à 78 % (CV = 34 %) et 69 % (CV = 34 %), respectivement. En 2010, (Geara-Matta, 2012) observait quant à elle le TCS majoritairement dans la phase particulaire : de l'ordre de 68 % (CV = 13 %) en moyenne. Ces résultats sont étonnants étant donné qu'ils ont été obtenus avec le même protocole analytique et sur les mêmes eaux brutes mais à des périodes différentes (2010 et 2015/2016). Néanmoins, la baisse importante du TCS depuis 2010 constatée pour la phase dissoute associée à des niveaux en baisse des MES (d'un facteur 3 : 285 mg.L⁻¹ contre 112 mg.L⁻¹) pourraient être une piste d'explication.

3.1.2.4. Calcul des flux journaliers par équivalent-habitant

3.1.2.4.1. Détermination du nombre d'équivalent-habitant par émissaire

Il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer le nombre d'équivalent-habitant (EH), que ce soit en se basant sur les concentrations en MES, DBO₅ ou encore en azote dissous. Ces méthodes offrent néanmoins des valeurs comparables (Geara-Matta, 2012; Gilbert Pawlik, 2011). Pour la détermination du nombre d'EH, nous avons décidé de nous appuyer sur la concentration en azote dissous (azote Kjeldahl ou NTK). Ainsi un équivalent habitant-azote EH(N) correspond à 12 g.hab⁻¹.j⁻¹ de NTK (Kafi-Benyahia, 2006). La connaissance du débit dans chaque émissaire au moment de l'échantillonnage nous a permis de calculer le nombre d'EH par émissaire.

3.1.2.4.2. Flux des parabènes, triclosan et triclocarban par équivalent-habitant

Les flux journaliers par EH ont été calculés à l'aide des concentrations totales dans les EB, de la concentration en azote dissous NTK ainsi que sur la base qu'un EH(N) correspond à 12 g.hab⁻¹.j⁻¹ de NTK (Équation 18).

Équation 18 **Flux** = 12 x $\frac{[\text{polluant}]_{\text{eau brute}}}{[\text{NTK}]_{\text{eau brute}}}$

Avec Flux, le flux journalier en micropolluant (µg.EH⁻¹.j⁻¹), [polluant]_{eau brute} la concentration totale d'un polluant dans les eaux brutes (µg.m⁻³) et [NTK]_{eau brute} la concentration en azote dissous NTK dans les eaux brutes (gNTK.m⁻³).

Les flux journaliers moyens de PB, TCS et TCC dans les émissaires alimentant SAV, SEC, SAM et MAV ainsi que pour l'ensemble des émissaires échantillonnés sont représentés Figure 26. Globalement quel que soit l'émissaire considéré, les flux en PB, TCS et TCC apparaissent peu variables sur l'ensemble des campagnes avec des CV allant de 16 à 106 %. Le MeP présente systématiquement le flux le plus important, allant de 512 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SEC) à 1534 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (MAV). Il est suivi par l'EtP et le PrP qui présentent des flux similaires compris respectivement entre 268 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SEC) et 567 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SAV_{tous les sites}) et entre 333 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SEC) et 458 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SAV_{tous les sites}). Le BuP présente quant à lui les plus faibles flux de PB avec un minimum de 18 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SEC) et un maximum de 35 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SAV_{tous les sites}). Enfin, les flux de TCS et TCC varient respectivement de 57 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SEC) à 200 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SAV_{tous les sites}) et de 10 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (MAV, SAM) à 18 µg.EH⁻¹.j⁻¹ (SAV_{tous les sites}).

D'après la Figure 26, il semble ne pas y avoir de différence entre les émissaires de SAV, SEC, SAM et MAV. Cette apparente homogénéité des flux par équivalent habitant a été confirmée au moyen de test statistique (test Kruskal-Wallis associé au test de Mann-Whitney corrigé Bonferoni ; α = 0,05). Sur l'ensemble des émissaires, les flux journaliers moyens sont :

- Pour MeP : 1064 (médiane : 748) µg.EH⁻¹.j⁻¹, soit un flux annuel de 389 mg.EH⁻¹.an⁻¹ ;
- Pour EtP : 453 (médiane : 298) µg.EH⁻¹.j⁻¹, soit un flux annuel de 165 mg.EH⁻¹.an⁻¹ ;
- Pour PrP : 412 (médiane : 263) µg.EH⁻¹.j⁻¹, soit un flux annuel de 150 mg.EH⁻¹.an⁻¹ ;
- Pour BuP : 27 (médiane : 19) µg.EH⁻¹.j⁻¹, soit un flux annuel de 10 mg.EH⁻¹.an⁻¹ ;
- Pour TCS : 117 (médiane : 60) µg.EH⁻¹.j⁻¹, soit un flux annuel de 43 mg.EH⁻¹.an⁻¹ ;
- Pour TCC : 13 (médiane : 11) µg.EH⁻¹.j⁻¹, soit un flux annuel de 5 mg.EH⁻¹.an⁻¹.

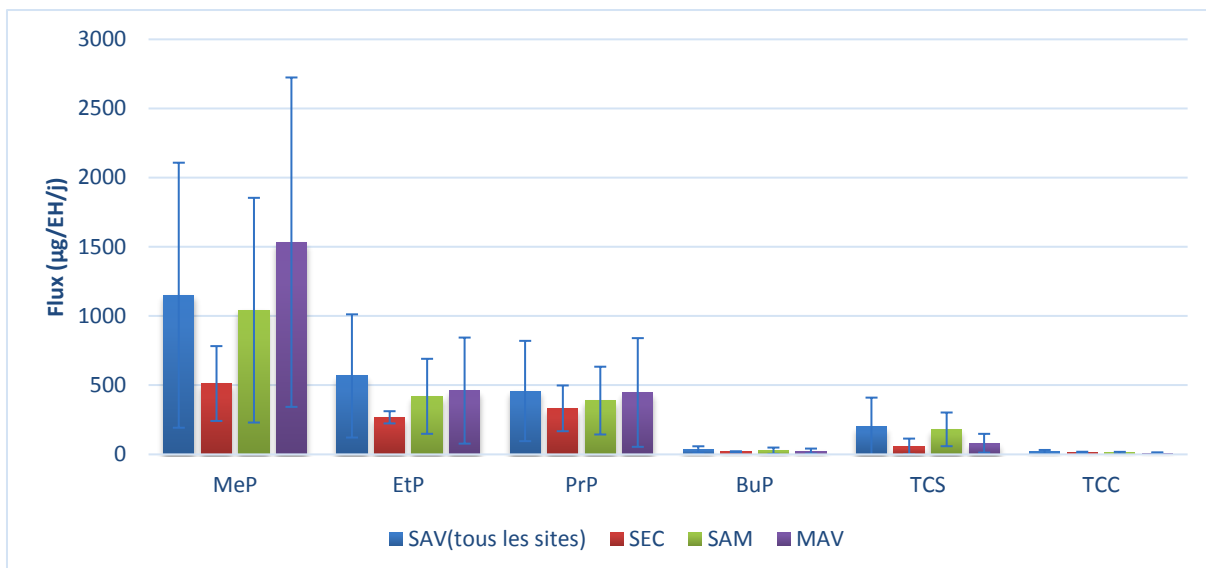


Figure 26 : Comparaison des flux journaliers par équivalent-habitant dans les émissaires de SAV (tous les sites), SEC, SAM et MAV pour l'ensemble des composés suivis : moyenne, écart-type (µg/EH/j)

(Gearra-Matta, 2012) avait également estimé les flux journaliers de TCS, TCC et PB dans les principaux émissaires de l'agglomération parisienne en 2010. Ce sera donc notre référence. La comparaison des flux journaliers moyens émis en 2010 et ceux que nous avons obtenus en 2015/2016 est illustrée Figure 27. Quel que soit le composé considéré, une diminution plus ou moins importante est constatée. Les flux journaliers moyens ont été divisés globalement d'un facteur compris entre 2 et 3 pour le MeP, l'EtP, le PrP et le TCC entre 2010 et notre étude en cohérence avec les diminutions relevées pour les concentrations. Les plus fortes diminutions sont associées au BuP et au TCS avec des flux divisés d'un facteur 6-7.

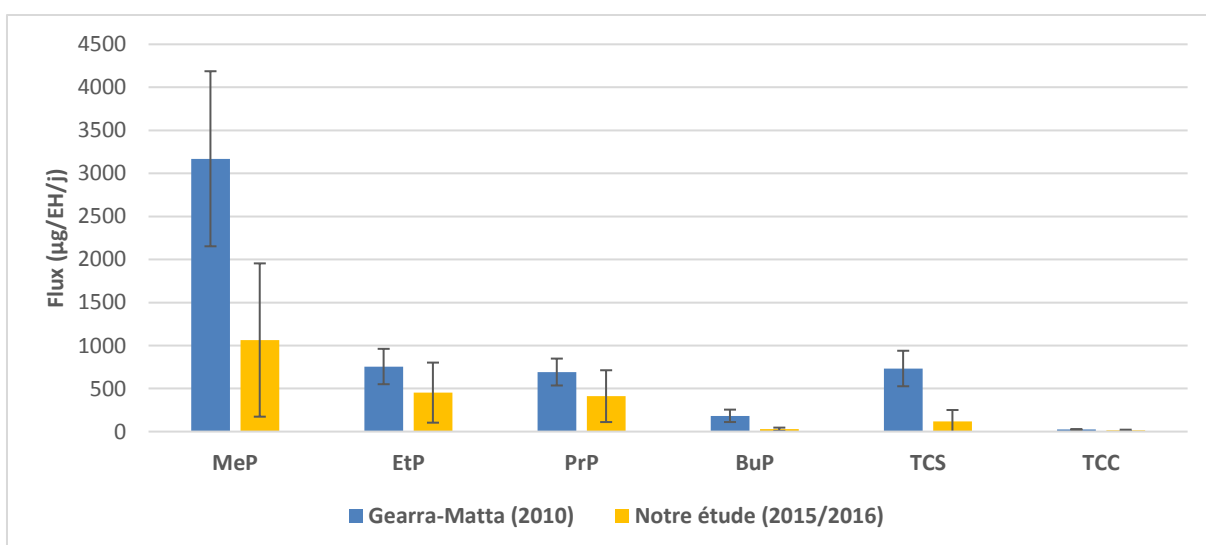


Figure 27 : Comparaison des flux journaliers par équivalent-habitant dans l'ensemble des émissaires en 2010 (Gearra-Matta, 2012) et notre étude (2015/2016)

Dans la littérature (Halden and Paull, 2004; Lindstrom et al., 2002; Wind et al., 2004), les flux journaliers de TCS rapportés dans les EB apparaissent bien plus importants (d'un facteur x3 à x26) en comparaison de ceux mesurés dans l'agglomération parisienne. Néanmoins toutes ces études ont été réalisées il y a plus de dix ans, il serait donc très probable que les flux actuels soient désormais plus faibles pour ces sites. *A contrario*, les flux journaliers de PB mesurés par (Wang and Kannan, 2016) aux États-Unis apparaissent cette fois-ci très inférieures (d'environ un ordre de grandeur) aux nôtres.

Sur la base des concentrations médianes et du volume d'eau consommé par habitant par jour, nous avons calculé les flux de PB, TCS et TCC véhiculés par les eaux grises. La comparaison entre les flux dans les eaux grises et ceux dans les eaux usées (flux médians) est illustrée Figure 28. Au regard de ces résultats, les flux de BuP, TCS et TCC dans les eaux usées semblent similaires aux flux de ces mêmes polluants dans les eaux grises. La principale source d'introduction des BuP, TCS et TCC dans le réseau d'assainissement serait les eaux grises en cohérence avec leurs usages (Bedoux et al., 2012; Eriksson et al., 2008). Pour les MeP, EtP et PrP, les flux dans les eaux grises ne représentent respectivement que 29 %, 11 % et 14 % des flux retrouvés dans les eaux usées. Cependant il s'agit des molécules pour lesquelles les plus fortes variabilités ont été mises en exergue, le nombre réduit d'échantillons pour certaines eaux grises pourrait avoir une influence sur la tendance observée. Une autre source d'introduction de ces molécules dans le réseau d'assainissement en dehors des eaux grises n'est pas à exclure, eaux vannes ou autres, sans avoir pu confirmer son existence. D'après (Dodson et al., 2012; Eriksson et al., 2008; Lee et al., 2005), les PB à chaîne courte sont également utilisés dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique. Ils ont donc vocation à être ingérés puis excrétés dans les fèces et notamment les urines. Les eaux vannes pourraient donc constituer une autre source majeure d'introduction des PB à chaîne courte dans le réseau d'assainissement.

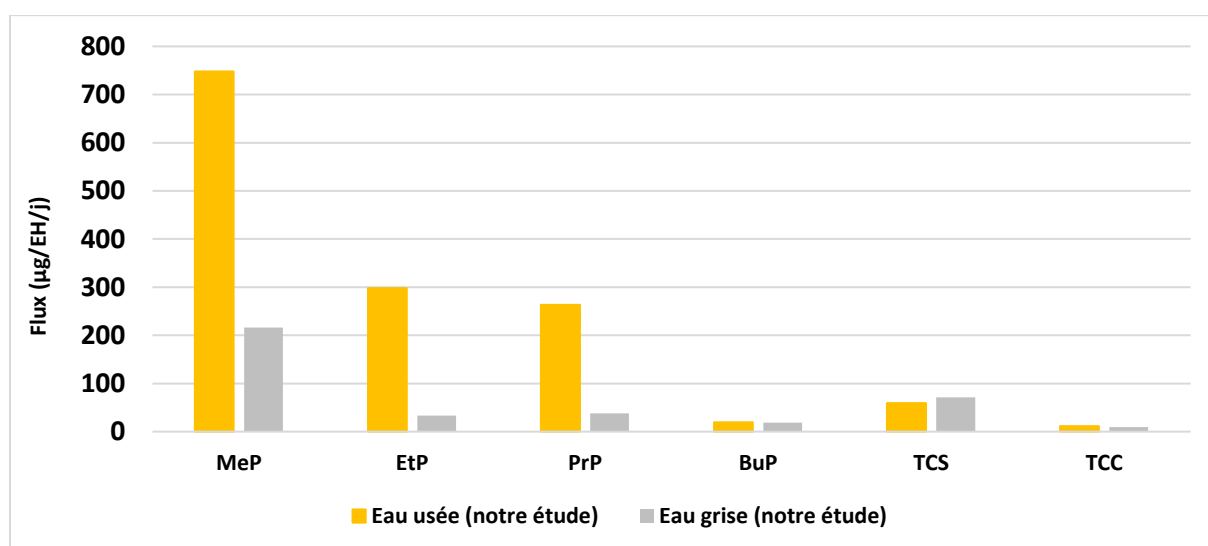


Figure 28 : Comparaison des flux journaliers par équivalent-habitant dans les eaux usées et les eaux grises

Bilan

Sur l'ensemble des émissaires de l'agglomération parisienne échantillonnés, par ordre décroissant de niveau de contamination, on observe : MeP > EtP ≈ PrP > BuP. Le MeP apparaît comme le congénère le plus abondant (concentration totale moyenne = 3 750 ng.L⁻¹), suivi de l'EtP (1554 ng.L⁻¹) et du PrP (1394 ng.L⁻¹) avec des concentrations relativement proches mais deux à trois inférieures à celles du MeP et enfin le BuP (92 ng.L⁻¹). Quel que soit le parabène considéré, ce dernier se trouve très majoritairement en phase dissoute (> 97 %) dans les différentes émissaires.

La concentration totale moyenne sur l'ensemble des émissaires est de 478 ng.L⁻¹ pour le TCS et de 52 ng.L⁻¹ pour le TCC. Concernant le TCS, une diminution des concentrations dans nos échantillons a pu être observée entre 2015 et 2016. L'hypothèse avancée pour expliquer cette diminution est un impact rapide et direct de la réglementation associée au TCS, qui s'est durcie au cours des dernières années (règlement n° 358/2014 et Décision d'exécution (UE) 2016/110 de la commission du 27 janvier 2016), sur les rejets de TCS dans le réseau d'assainissement. Enfin, pour l'ensemble des émissaires, le TCS et le TCC se trouvent majoritairement en phase dissoute en moyenne à 78 % et 69 % respectivement.

Sur l'ensemble des émissaires et sur la base des concentrations moyennes, les flux journaliers moyens varient de 1064 µg.EH⁻¹.j⁻¹ pour le MeP à 13 µg.EH⁻¹.j⁻¹ pour le TCC. La comparaison des flux journaliers moyens émis en 2010 à ceux que nous avons obtenus en 2015/2016 met en avant une diminution des flux émis vers le réseau d'assainissement d'un facteur compris entre 2 et 3 pour le MeP, l'EtP, le PrP et le TCC et d'un facteur 6-7 pour le BuP et le TCS.

3.2. Dynamique et abattement des triclosan, triclocarban et parabènes en station d'épuration

La charge polluante contenue dans les EB est acheminée via les émissaires jusqu'aux STEP. Les abattements en TCS, TCC et PB ont été étudiés dans deux STEP : Seine Aval et Seine Centre. Dans le cas de Seine Centre, trois campagnes ont été effectuées les 19, 26 mars et 2 avril 2015 afin d'estimer l'abattement des TCS, TCC et PB au cours du traitement en STEP. Les prélèvements ont été effectués en sept points : avant et après le prétraitement, après le traitement primaire, en sortie des premier, deuxième et troisième étages de la biofiltration, et, enfin, au niveau du rejet (Figure 19). L'efficacité globale de Seine Centre a également été étudiée par l'analyse des eaux en entrée et sortie de la STEP. Pour cela quatre campagnes ont été menées : les 12 octobre 2015, 18 janvier 2016, 11 avril 2016 et 20 juin 2016. De la même manière, l'efficacité épuratoire de Seine Aval a été étudiée par l'analyse des eaux en entrée et sortie de la STEP les 21 juillet 2015, 12 octobre 2015, 18 janvier 2016 et 20 juin 2016.

3.2.1. Dynamique des triclosan, triclocarban et parabènes dans la station d'épuration Seine Centre

3.2.1.1. Étude des paramètres généraux

Lors de l'étude de la STEP Seine Centre, plusieurs paramètres généraux ont été analysés par le SIAAP : DCO, DBO₅, MES, NH₄⁺, NTK, COD, COP et Ptot. Le pourcentage d'abattement de chacun des paramètres généraux à chaque étape du traitement est représenté Figure 29. Le pourcentage d'abattement est supérieur à 100 % dans le cas où le paramètre présente une augmentation entre l'entrée et la sortie d'une étape du traitement.

Le traitement primaire permet un abattement des MES important de l'ordre de 88 ± 1 %. L'abattement observé pendant le traitement secondaire (13 %) est en grande partie dû à la première étape (Biofor 1). Les concentrations en MES au cours du traitement secondaire restent ensuite constantes jusqu'au rejet (Figure 30). L'augmentation observée après le prétraitement est aujourd'hui inexplicable. Sur l'ensemble du traitement, on observe un abattement total des MES de l'ordre de 98 ± 1 %. Le COT et la DBO₅ n'ont pas été suivis à chaque étape du traitement sur ces trois campagnes. Ces deux paramètres n'ont été mesurés que dans les eaux brutes en entrée et au niveau du rejet ; ils présentent des abattements qui sont respectivement de 96 ± 1 % et de 99 ± 1 %. L'abattement de la DCO est, comme les MES, dû au traitement primaire (65 ± 2 %). Cependant, le traitement secondaire permet un abattement de $33 \pm 0,4$ %. Pour le cas de l'azote, l'abattement du NTK et de l'azote ammoniacal a lieu pendant le traitement secondaire. La première étape du traitement secondaire permet un abattement d'environ 30 % de ces deux paramètres. La filtration sur Biostyr® permet ensuite un abattement respectivement de 46 ± 2 % et 67 ± 3 % pour le NTK et le NH₄⁺. Le traitement en STEP permet un abattement total respectivement de $98 \pm 0,4$ % et de 99 ± 1 % pour le NTK et le NH₄⁺. L'abattement du phosphore total (Ptot) a lieu en grande partie lors du traitement primaire et de la première étape du traitement secondaire. L'abattement total est de l'ordre de 93 ± 6 %.

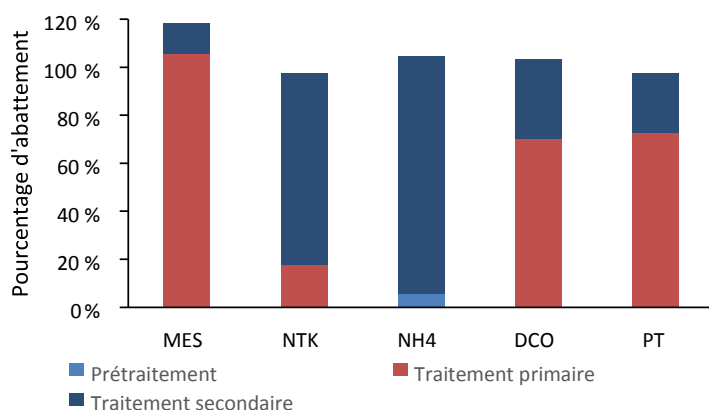


Figure 29 : Pourcentage d'abattement des paramètres généraux au cours du traitement en STEP

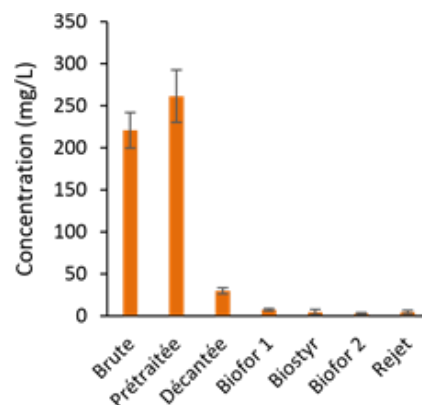


Figure 30 : Concentration moyenne (± écart-type) des MES au cours du traitement

Les abattements moyens que nous avons obtenus sont très proches de ceux fournis par le SIAAP en 2013 (Tableau 44).

Tableau 44 : Pourcentage d'abattement total des paramètres généraux

	MES	DBO ₅	DCO	NTK	P _{tot}
Cette étude	98 ± 1	99 ± 1	96 ± 1	98 ± 0,4	93 ± 6
SIAAP (2013)	98	97	95	96	94

3.2.1.2. Étude des triclosan, triclocarban et parabènes au cours du traitement

Pour chaque échantillon collecté, les concentrations en TCS, TCC et PB dans les phases dissoute (D) en ng/L et particulaire (P*) en µg/g.ms ont été déterminées. L'extraction des TCS, TCC et PB a été effectuée seulement dans le cas où la masse recueillie de MES était supérieure à 50 mg. Les concentrations en TCS, TCC et PB dans la phase particulaire sont équivalentes aux concentrations retrouvées dans le blanc. Ils ne peuvent donc pas être quantifiés dans la phase particulaire. Cela est dû à la faible masse de particules récupérées lors de ces campagnes dû à un volume échantillonné par le SIAAP trop faible. Le protocole mis en place par (Geara-Matta, 2012) nécessite entre 100 et 300 mg sur chaque étape du traitement afin d'obtenir des concentrations supérieures aux limites de quantification. En conséquence, aucune interprétation de la répartition dissous-particulaire ne pourra être établie. De même, les concentrations totales (D + P) ne pourront pas être calculées. Dans le cas des PB, étant donné qu'ils sont à plus de 98 % en phase dissoute dans les EB, les concentrations dissoutes sont très proches des concentrations totales. Cependant, les proportions en phase particulaire dans les EB du TCS et du TCC sont plus importantes avec respectivement 22 % et 31 %. Les

concentrations mesurées dans la phase dissoute ne peuvent donc pas être assimilées à des concentrations totales. Sur l'ensemble des trois campagnes et des points de prélèvement, le TCC n'a été observé qu'une seule fois dans les EB avec une concentration proche de la LOQ. En conséquence, aucune interprétation sur la dynamique du TCC en STEP ne sera conduite. Il en sera de même pour l'isoBuP et le BzP qui n'ont jamais été quantifiés.

La Figure 31 représente la moyenne des concentrations en TCS le long du traitement en STEP sur les trois campagnes et l'écart-type entre ces valeurs. Dans les eaux brutes, le TCS a toujours été quantifié avec une concentration moyenne de 211 ng.L⁻¹ (CV = 54 %). Aucune diminution n'est observée après le prétraitement tandis que le traitement primaire (décantation physico-chimique lamellaire) contribue majoritairement à son abattement. L'abattement important du TCS durant le traitement primaire avait déjà été observé dans plusieurs études (Tableau 33). (Geara-Matta, 2012) a observé un abattement du TCS de 71 % lors du traitement primaire de la STEP SEC. Dans le cas du traitement primaire de la STEP SAM (décantation classique), (Geara-Matta, 2012) mentionne un abattement de 63 %. (Heidler and Halden, 2007) rapportent pour leur part un abattement du TCS de l'ordre de 80 % durant le traitement primaire. Néanmoins, plusieurs autres études (Bester, 2003; McAvoy et al., 2002; Ying and Kookana, 2007) constatent des abattements en TCS lors du traitement primaire plus faibles (< 50 %).

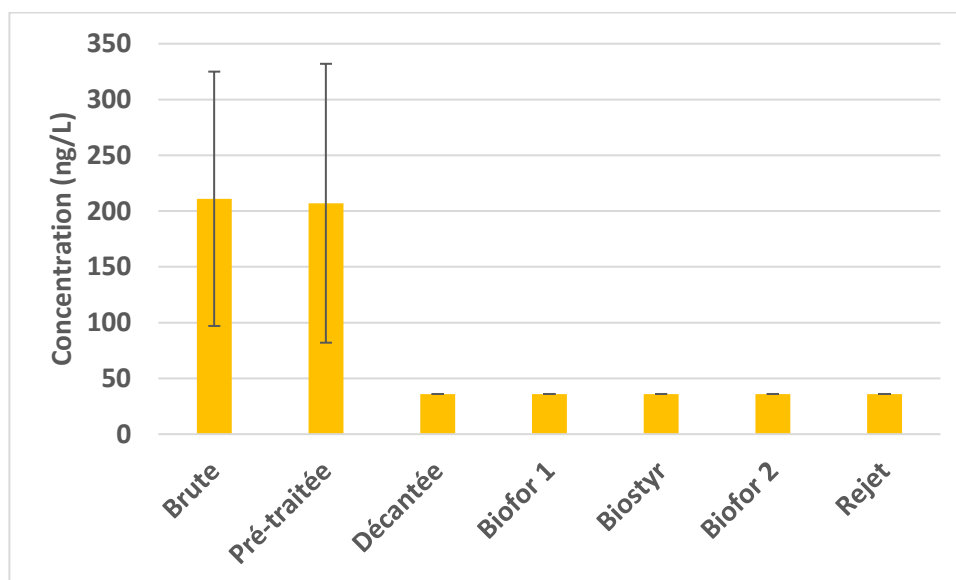


Figure 31 : Concentration moyenne (\pm écart-type) en TCS au cours du traitement en STEP

La Figure 32 présente la moyenne et l'écart-type des concentrations en PB le long du traitement en STEP sur les trois campagnes. Dans les EB, comme précédemment pour les émissaires, le MeP est le PB majoritaire avec une concentration moyenne de 2 090 ng.L⁻¹ (CV = 17 %). On retrouve ensuite l'EtP

et le PrP à des niveaux plus faibles (d'un facteur ≈ 4) de 560 ng.L^{-1} (CV = 17 %) et 557 ng.L^{-1} (CV = 11 %). Enfin, le BuP présente la concentration la plus faible avec 38 ng.L^{-1} (CV = 20 %). L'étape de pré-traitement permet un abattement moyen de 29 % du MeP, de 15 % de l'EtP, de 16 % du PrP et de 19 % du BuP. Néanmoins sur ces trois campagnes, aucune différence significative n'a pu être mise évidence entre les concentrations en PB dans les EB et les eaux pré-traitées (test T, $\alpha = 0,05$). Le pré-traitement semble donc conduire à un abattement faible des PB ($< 30 \%$) sans toutefois apparaitre significatif. Etonnement, l'étape de traitement primaire conduit à une augmentation des concentrations en PB et donc à des abattements moyens négatifs compris entre -57 % (MeP) et -105 % (BuP). Comme pour le pré-traitement, le traitement primaire semble conduire à une augmentation des concentrations en PB sans que cette dernière soit significative (test T, $\alpha = 0,05$). Étant donné que les PB se trouvent majoritairement en phase dissoute dans les EU ($> 98 \%$) il apparait logique que le traitement primaire ne contribue pas à les abattre. Enfin, dès le premier étage du traitement biologique (Biofor 1), les concentrations en PB en sortie sont toutes sous la LOQ ou très proches de cette dernière. L'intégralité des PB est donc abattue au cours du traitement secondaire.

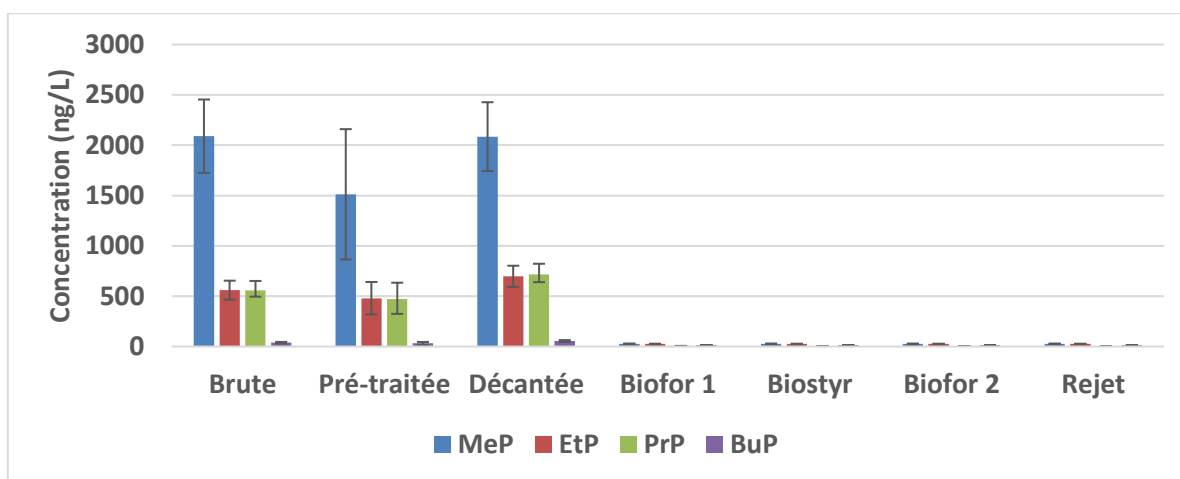


Figure 32 : Concentration moyenne (\pm écart-type) en parabènes au cours du traitement en STEP (n=3)

L'augmentation des concentrations en PB entre l'entrée et la sortie du traitement primaire a déjà été observée par (Geara-Matta, 2012) pour les STEP de Seine Centre et Seine Amont avec des abattements moyens négatifs, compris entre -11 % (MeP) et -34 % (isoBuP) pour Seine Centre et entre -50 % (MeP) et -8 % (isoBuP) pour Seine Amont. (Geara-Matta, 2012) expliquait ces observations par des équilibres dissous-particulaire non stabilisés et par un transfert depuis la phase particulaire colloïdale vers la phase dissoute dans le voile de boues qui se forme au sein du décanteur. De plus, tout comme dans notre étude, (Geara-Matta, 2012) observait pour les deux STEP que l'intégralité des PB était abattue lors du traitement secondaire par des phénomènes de biotransformation.

3.2.2. Abattement des triclosan, triclocarban et parabènes dans les stations d'épuration de Seine Centre et Seine Aval

Pour le calcul de l'abattement global d'un composé à l'échelle de la STEP (Équation 19), deux approches ont été utilisées lorsque la concentration d'un composé dans le rejet était inférieure à la LOQ :

- On considère la concentration du composé comme nulle (hypothèse 1). Cette hypothèse conduit à un rendement épuratoire maximal ;
- On considère la concentration du composé comme égale à la valeur de la LOQ (hypothèse 2). Ici, le rendement épuratoire est minimisé.

Équation 19 **Abattement (%)** = $\frac{[X]_{\text{entrée}} - [X]_{\text{sortie}}}{[X]_{\text{entrée}}} \times 100$

Avec $[X]_{\text{entrée}}$ la concentration totale (D+P) d'un composé X en entrée de STEP et $[X]_{\text{sortie}}$ la concentration totale (D+P) du même composé X en sortie de STEP.

Tableau 45 : Abattements moyens dans les stations d'épuration de Seine Centre et Seine Aval : calcul sur la base de l'hypothèse minimale (min) et maximale (max)

	Hypothèse	MeP	EtP	PrP	BuP	TCS
SEC	1	96	100	100	100	75
(n = 7)	2	95	96	99	67	54
SAV	1	99	100	99	100	100*
(n = 3)	2	99	98	99	87	86*

« * » : une seule valeur d'abattement disponible

Le traitement appliqué dans Seine Centre se caractérise par une décantation physico-chimique lamellaire couplée à la biofiltration. Son efficacité épuratoire a été évaluée au moyen de sept campagnes dont quatre en 2015 (19 & 26 mar, 2 avril et 12 octobre) et trois en 2016 (18 janvier, 11 avril et 20 juin). Il est important de noter que pour les trois premières campagnes, les abattements seront calculés sur la base des concentrations en phase dissoute (les concentrations en phase particulaire n'ayant pas pu être déterminées). Seine Aval se caractérise par une décantation classique associée à un traitement par boues activées à forte charge. Son efficacité épuratoire a été étudiée au moyen de trois campagnes dont deux en 2015 (21 juillet et 12 octobre) et une en 2016 (20 juin).

Le Tableau 45 compare les les abattements moyens obtenus avec les deux hypothèses pour Seine Centre et Seine Aval. Quelle que soit l'hypothèse envisagée, les PB à chaîne courte sont fortement abattus dans les deux STEP avec des abattements toujours supérieurs à 95 %. Dans le cas du BuP, si on

utilise l'hypothèse 1, son abattement est logiquement total (100 %). Avec l'hypothèse 2, la capacité épuratoire diminue pour atteindre 67 % à Seine Centre et 87 % à Seine Aval. Le TCS présente des abattements plus faibles sur Seine Centre de l'ordre de 54 % (hypothèse 2). Pour Seine Aval, les concentrations en TCS étaient sous la LOQ dans les EB lors de deux campagnes sur trois. Aussi, une seule valeur d'abattement est disponible (86 % dans le cas de l'hypothèse 2).

Pour le TCS, les abattements estimés à Seine Centre et Seine Aval sont comparables à ceux rapportés dans la littérature (Tableau 33). En effet, dans les STEP intégrant les boues activées en traitement secondaire, l'abattement du TCS varie de 52 % (Rodil et al. 2012) à 99 % (Geara-Matta, 2012). Dans les STEP à filtration biologique, il varie de 58 % (McAvoy et al. 2002) à 96 % (Geara-Matta, 2012).

Pour les PB, les abattements observés dans notre étude sont également comparables à ceux d'études antérieures (Tableau 36). En Grande-Bretagne, (Kasprzyk-Hordern et al., 2009) ont également observé que les PB étaient éliminés à plus de 90 % dans les STEP intégrant un traitement secondaire (biofiltres ou boues activées), mais ils constataient un meilleur abattement lorsqu'il s'agissait de traitement à boues activées (> 99 %).

Malgré des abattements élevés (> 96 % pour l'hypothèse 2), les PB ont été quantifiés dans les rejets de Seine Centre et de Seine Aval. Le MeP a été observé dans près de 55 % des échantillons des eaux de rejet à une concentration moyenne de 70 ng.L⁻¹ (CV = 121 %). Quant à l'EtP et au PrP, ils sont observés dans respectivement 27 et 45 % des rejets à des concentrations moyennes de 39 ng.L⁻¹ (CV = 109 %) et 34 ng.L⁻¹ (CV = 136 %), respectivement. Le BuP n'a lui jamais été quantifié dans aucun échantillon de rejet de STEP. Les niveaux mesurés dans les rejets de Seine Centre et de Seine Aval sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature (Tableau 36), qui indiquent des concentrations en PB variant de sous la limite de quantification à quelques dizaines de ng.L⁻¹ avec une prédominance du MeP.

Le TCS, qui présente un plus faible pourcentage d'abattement que les PB, est observé dans 73 % des rejets suivis dans ce travail avec une concentration moyenne de 138 ng.L⁻¹ (CV = 70 %). Cette concentration est similaire à celles rapportées dans les études les plus récentes (réalisées après 2011) (Tableau 32).

Les STEP avec un traitement dit « conventionnel » (intégrant traitements primaire et secondaire) ne permettent pas un abattement total des PB à chaîne courte et du TCS. Ces derniers sont dès lors rejetés dans l'environnement. Dans le but de limiter ces rejets et donc *in fine* l'impact de ces polluants sur le milieu récepteur, la mise en place de traitement tertiaire dans les STEP pourrait s'avérer une solution

prometteuse. Seine Centre intègre un pilote de ce type basé sur l'utilisation du charbon actif pour pousser le traitement ; son efficacité vis-à-vis des PB et TCS a été étudiée.

3.2.3. Abattement des triclosan, triclocarban et parabènes par un pilote industriel de traitement tertiaire basé sur l'adsorption sur charbon actif : Carboplus®

L'étude réalisée sur le pilote Carboplus® a donné lieu à deux publications qui sont en annexe de ce manuscrit :

- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Bulete, A., Vulliet, E., Deshayes, S., Zedek, S., Mirande-Bret, C., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2016. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. *Sci Total Env.* 542, 983–96.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 72, 315–330.

Les principaux enseignements de ces articles sur la mise en œuvre d'un traitement tertiaire impliquant du charbon actif sont :

- Avec le charbon actif en poudre (PAC, particules de taille inférieure à 100 µm), il a été mis en évidence que les parabènes étaient abattus à plus de 70 % entre l'entrée et la sortie du pilote (Mailler et al., 2015) en particulier l'EtP (88-94 %, min-max) et le PrP (91-96 %, min-max). Par contre, pour le TCS, les abattements étaient plus faibles compris entre 18 et 29 % traduisant une faible adsorption sur ce type de charbon actif. Le TCC était dans cette première étude en dessous des limites de quantification en entrée de procédé, il n'a donc pas été possible de déterminer son abattement.
- Pour le charbon actif micro-grain (Mailler et al., 2016), à des concentrations de 10 à 20 g/m³, les MeP, EtP et TCS présentent des abattements modérés respectivement de 28-77 %, 20-85 % et 30-38 %. Le TCC s'est avéré mieux abattu par ce procédé avec des rendements épuratoires de 63 à 86 % soulignant une forte affinité de cette molécule pour le charbon actif micro-grain.

L'étude du pilote Carboplus® a montré que le charbon actif en poudre permettait un meilleur abattement que le charbon actif micro-grain pour nos molécules. Toutefois, la performance épuratoire pourrait être améliorée en jouant sur la concentration en charbon actif micro-grain (Mailler et al., 2016).

Bilan

Le suivi des concentrations en TCS et PB au niveau de chaque étape de traitement de la STEP Seine Centre nous a permis d'identifier au cours de quelle étape les contaminants sont le plus abattus. Dans le cas du TCS, aucune diminution n'est observée après le prétraitement tandis que le traitement primaire (décantation physico-chimique lamellaire) contribue majoritairement à son abatement. Dans le cas des PB, le prétraitement et le traitement primaire ne permettent pas de diminuer les concentrations en PB. C'est au cours du premier étage du traitement biologique (Biofor 1) que les PB sont abattus avec en sortie du Biofor 1 toutes les concentrations sous la LOQ ou très proches de cette dernière. La majorité des PB dissous est donc abattue au cours du traitement secondaire.

L'efficacité épuratoire des STEP Seine Centre et Seine Aval a été suivie au travers de plusieurs campagnes (7 pour la STEP SEC et 3 pour la STEP SAV). Les traitements appliqués dans les deux STEP permettent un abatement élevé des PB (> 95 % dans le cas des PB à chaîne courte). L'abatement du TCS est quant à lui plus faible avec selon l'hypothèse considérée, un abatement moyen sur SEC compris entre 54 et 75 %.

Enfin, le pilote de traitement tertiaire Carboplus® utilisant du charbon actif a été étudié. Dans le cas où le charbon actif utilisé est en poudre, les PB sont abattus à plus de 70 % entre l'entrée et la sortie du pilote tandis que le TCS présente des abattements plus faibles compris entre 18 et 29 %. Pour le charbon actif micro-grain, les MeP, EtP et TCS présentent des abattements modérés respectivement de 28-77 %, 20-85 % et 30-38 %. Le TCC s'est avéré mieux abattu par ce procédé avec des rendements épuratoires de 63 à 86 %. L'étude du pilote Carboplus® a montré que le charbon actif en poudre permettait un meilleur abatement que le charbon actif micro-grain pour nos molécules.

3.3. Cas particulier des déversoirs d'orage

3.3.1. Caractérisation des déversements

Sept évènements pluvieux ont été suivis entre septembre 2015 et mai 2016 nous permettant d'accéder à douze déversements : sept pour La Briche, quatre pour Clichy et un pour Alma. Les paramètres généraux habituels ont été analysés par le SIAAP. La conductivité nous a permis de déterminer le pourcentage d'eaux usées présent dans chaque déversement en considérant (i) que le déversement ne contient qu'un mélange d'eaux usées et d'eaux de pluie et (ii) en nous appuyant sur les deux hypothèses suivantes :

- Hypothèse 1 : la conductivité des eaux usées est de $1170 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et celle des eaux de pluie est de $150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;
- Hypothèse 2 : la conductivité des eaux usées est de $1050 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et celle des eaux de pluie est de $80 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Le Tableau 46 synthétise les douze déversements étudiés en termes de débit (en m³/j) et de pourcentage d'eaux usées. Les déversements présentent des débits très contrastés qui s'échelonnent entre 15 000 et 790 000 m³/j. De même les pourcentages d'eaux usées couvrent une gamme très étendue entre 20 et 75 %.

Tableau 46 : Caractéristiques des déversements suivis (n=12)

Déversoir	Date	Débit (m ³ /j)	Eaux usées (%)
La Briche	16/09/2015	253 820	24 - 32
	03/03/2016	14 696	42 - 51
	10/03/2016	66 806	68 - 79
	27/03/2016	73 812	20 - 28
	12/05/2016	102 523	47 - 57
	22/05/2016	294 428	32 - 42
	23/05/2016	406 671	55 - 65
Clichy	27/03/2016	79 722	20 - 28
	12/05/2016	42 831	45 - 55
	22/05/2016	112 237	19 - 27
	23/05/2016	788 520	15 - 23
Alma	23/05/2016	-	15 - 23

3.3.2. Concentrations en parabènes, triclosan et triclocarban dans les déversoirs d'orage

Sur ces échantillons, les parabènes, triclosan et triclocarban n'ont été analysés que sur la seule phase dissoute. En termes d'occurrence, les trois parabènes à chaîne courte (MeP, EtP et PrP) ont été mesurés dans tous les déversements et le TCC dans 83 % d'entre eux. Le BuP et le TCS ont eux été observés dans 50 % des événements alors que l'isoBuP et le BzP n'ont jamais été quantifiés.

Le Tableau 47 fournit un aperçu des concentrations de nos molécules dans la phase dissoute (D) des déversements suivis. Comme pour les émissaires, le MeP est le composé présentant les plus fortes concentrations (de 188 à 5416 ng.L⁻¹) suivi par les EtP et PrP à des concentrations similaires comprises entre 74 et 2020, et 78 et 1343 ng.L⁻¹ respectivement. Lors des premiers déversements, les niveaux de TCS étaient proches de ceux de l'EtP et du PrP. À partir de mars 2016, ses niveaux ont fortement diminué. Cette diminution a été également identifiée pour les émissaires à la même période. Même s'il n'est pas systématique, pour les parabènes, il semble exister un lien entre concentration en micropolluants et pourcentage d'eaux usées (illustré par le MeP en Figure 33) avec un effet de seuil.

Tableau 47 : Concentrations en parabènes, triclosan et triclocarban dans les déversoirs d'orage

Déversoir	Date	MeP	EtP	PrP	BuP	TCS	TCC
La Briche	16/09/2015	2591	533	436	77	461	19
La Briche	03/03/2016	2909	854	672	37	146	24
La Briche	10/03/2016	5416	2020	1343	235	307	27
Clichy	27/03/2016	262	119	96	-	56	-
La Briche		491	141	209	-	72	17
Clichy	12/05/2016	2259	582	502	26	-	16
La Briche		4402	1534	790	38	-	19
Clichy	22/05/2016	552	231	175	-	-	33
La Briche		1254	420	325	-	-	33
Clichy	23/05/2016	2595	770	602	98	-	33
La Briche		335	95	88	-	-	24
Alma		188	74	78	-	45	-
Émissaires (Dmoyenne)		3726	1551	1391	75	258	27

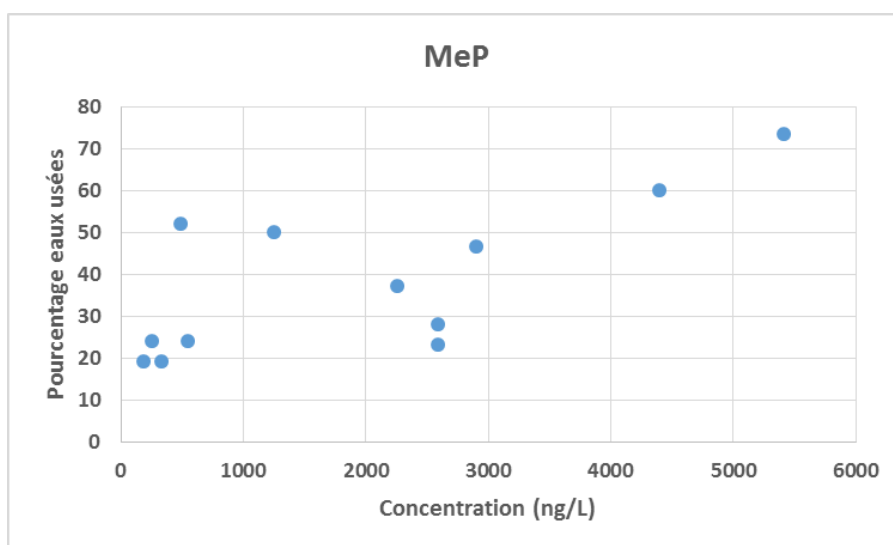


Figure 33 : Relation entre pourcentage d'eaux usées dans les déversements et concentration en MeP

4. Conclusion sur la dynamique en réseau d'assainissement

L'étude de l'ensemble des émissaires de l'agglomération parisienne permet de conclure que les eaux usées sont toujours contaminées par les TCS, TCC et PB. En effet, sur la base des concentrations moyennes, les flux journaliers moyens varient de 1064 $\mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le MeP à 13 $\mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le TCC. La comparaison des flux journaliers moyens émis en 2010 à ceux que nous avons obtenus en

2015/2016 permet d'observer une diminution des flux émis vers le réseau d'assainissement d'un facteur compris entre 2 et 3 pour le MeP, l'EtP, le PrP et le TCC et d'un facteur 6-7 pour le BuP et le TCS. Les changements de formulation des produits cosmétiques expliquent en partie cette diminution. Par exemple, les PB sont désormais remplacés par d'autres conservateurs comme la méthylisothiazolinone, l'acide benzoïque, l'alcool benzylique, etc. Un impact des réglementations mises en place est également à prendre en compte. En effet, la réglementation n'a cessé de se durcir depuis 2014 que ce soit pour le TCS (règlement n° 358/2014 et Décision d'exécution (UE) 2016/110 de la commission du 27 janvier 2016) ou les PB (règlement n°1004/2014).

Le suivi des concentrations en TCS et PB au niveau de chaque étape de traitement de la STEP Seine Centre nous a permis d'identifier au cours de quelle étape les contaminants sont le plus abattus. Dans le cas du TCS, c'est l'étape de traitement primaire (décantation physico-chimique lamellaire) qui contribue majoritairement à son abattement. Dans le cas des PB, c'est au cours du premier étage du traitement biologique (Biofor 1) que les PB sont abattus avec en sortie du Biofor 1 toutes les concentrations sous la LOQ ou très proches de cette dernière. La majorité des PB dissous est donc abattue au cours du traitement secondaire.

L'efficacité épuratoire des STEP Seine Centre et Seine Aval a été suivie au travers de plusieurs campagnes (7 pour la STEP SEC et 3 pour la STEP SAV). Les traitements appliqués dans les deux STEP permettent un abattement élevé des PB (> 95 % dans le cas des PB à chaîne courte). L'abattement du TCS est quant à lui plus faible avec selon l'hypothèse considérée, un abattement moyen sur SEC compris entre 54 et 75 %. Cependant, l'abattement n'étant pas total, les TCS, TCC et PB sont rejetés de manière continue dans l'environnement. En effet, dans les rejets des STEP Seine Centre et Seine Aval, le TCS et le MeP sont observés dans respectivement 73 et 55 % des rejets suivis avec une concentration moyenne de 138 ng.L⁻¹ (TCS) et 70 ng.L⁻¹ (MeP). Quant à l'EtP et au PrP, ils sont observés dans respectivement 27 et 45 % des rejets à des concentrations moyennes de 39 ng.L⁻¹ et 34 ng.L⁻¹, respectivement. Le BuP n'a lui jamais été quantifié dans aucun échantillon de rejet de STEP.

Pour limiter les rejets de STEP dans le milieu récepteur, l'installation de traitement tertiaire est une solution possible permettant d'améliorer l'abattement des contaminants. Nous avons étudié un pilote de traitement tertiaire (Carboplus®) utilisant du charbon actif. Deux types de charbon ont été étudiés : en poudre et en micro-grain. Dans le cas du charbon actif en poudre, les PB ont été abattus à plus de 70 % tandis que le TCS présente des abattements plus faibles compris entre 18 et 29 %. Dans le cas du charbon actif micro-grain, des abattements plus faibles ont été observés pour les PB. Les MeP, EtP et TCS présentent des abattements modérés respectivement de 28-77 %, 20-85 % et 30-38 %. Le TCC s'est avéré mieux abattu par ce procédé avec des rendements épuratoires de 63 à 86 %.

Les rejets de STEP ne sont pas la seule source de contamination du milieu récepteur. Les rejets urbains par temps de pluie ou déversoir d'orage peuvent constituer une source importante de contamination

pour le milieu récepteur lorsque les capacités des réseaux et des bassins de stockage sont dépassées. Au travers de l'étude que nous avons menée sur les déversoirs d'orage de Clichy, La Briche et Alma, nous avons mesuré des concentrations importantes en PB (jusqu'à quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$) et en TCS (jusqu'à quelques centaines de ng.L^{-1}). À titre d'information, en 2014, le volume déversé par le déversoir d'orage de Clichy était de $6\,733\,700\text{ m}^3$ contre $4\,646\,700\text{ m}^3$ pour le déversoir d'orage La Briche (SIAAP 2014). La combinaison des rejets de STEP et des déversoirs d'orage va pouvoir fortement impacter la qualité du milieu récepteur et dans notre cas la qualité de la Seine. Il nous a semblé nécessaire de compléter notre étude de la dynamique des parabènes, du tricosan et du triclocarban en étudiant la contamination de la Seine avec notamment des échantillonnages en amont et aval de Paris pour pouvoir observer l'impact de l'agglomération parisienne.

Chapitre 4 : Évaluation de la contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes. Mesure par échantillonnages ponctuel et passif

Ce chapitre vise à évaluer la contamination du milieu récepteur en triclosan, triclocarban et parabènes, et son évolution entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Il s'agit également de comparer la contamination du milieu à la contamination des différents rejets urbains de temps sec et de temps de pluie. Pour étudier plus finement la dynamique en rivière, des membranes polymériques ont été utilisées comme échantillonneur passif pour étudier la spéciation et le devenir du triclosan et du triclocarban entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne.

1. État de l'art sur la contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes

Le triclosan (TCS) est partiellement abattu en STEP avec des abattements compris entre 52 % (Rodil et al., 2012) et 99 % (Geara-Matta, 2012). L'étude que nous avons effectuée sur Seine Centre (n=7) a également mis en évidence un abattement partiel du TCS (54 %). Le même constat est observé pour le triclocarban (TCC) qui est éliminé avec des rendements > 80 % par les STEP (Chen et al., 2012; Geara-Matta, 2012; Lozano et al., 2013). Les parabènes (PB) sont eux plus fortement éliminés avec des abattements supérieurs à 90 %, et ce quelque soit le procédé d'épuration, voire supérieurs à 99 % lorsque le procédé secondaire se compose d'un traitement biologique (Carmona et al., 2014; Chen et al., 2012; Geara-Matta, 2012; González-Mariño et al., 2011a, 2011b; Ramírez et al., 2012; Yu et al., 2012).

Les TCS et TCC sont observés dans les effluents de STEP à des concentrations pouvant atteindre plusieurs milliers de ng.L^{-1} (Aguera et al., 2003; McAvoy et al., 2002) pour le TCS et une centaine de ng.L^{-1} pour le TCC (Lozano et al., 2013). Dans les rejets de Seine Centre et Seine Aval que nous avons échantillonnés entre 2015 et 2016, le TCS a été observé dans 73 % des rejets à une concentration moyenne de 138 ng.L^{-1} (CV = 70 %). Les propriétés physico-chimiques du TCS et du TCC conduisent à une forte affinité de ces composés pour les boues de STEP (Lozano et al., 2013). En effet, ils sont hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$) et présentent une forte affinité pour la matière organique ($\log K_{oc} > 3$). Selon l'agence américaine de protection de l'environnement (USEPA), le TCC a été détecté dans 100 % des échantillons de boues issues de quatre-vingt-quatre STEP à des concentrations allant de 187 à

441 000 mg/kg.ms. Le TCS a lui été détecté dans 94 % des échantillons à des concentrations comprises entre 430 et 133 000 mg/kg.ms (US Environmental Protection Agency, 2009). Ces boues de STEP peuvent ensuite être épandues à des fins agricoles. Le TCS et le TCC pourront alors se retrouver dans les cours d'eau par lessivage. (Heidler and Halden, 2007) estiment que le TCC est introduit dans l'environnement à hauteur de 75 % suite à l'épandage agricole des boues de STEP. Selon (Botta and Dulio, 2014), les eaux usées sont le vecteur principal d'introduction des TCS et TCC dans l'environnement. Les TCS, TCC et PB étant partiellement abattus en STEP, ils sont de fait rejetés de manière continue dans l'environnement via les effluents traités.

Les PB ont été observés dans les effluents de STEP à des concentrations allant de sous la limite de quantification à quelques dizaines de ng.L⁻¹ (Carmona et al., 2014; Chen et al., 2012; Geara-Matta, 2012; González-Mariño et al., 2011a, 2011b; Ramírez et al., 2012; Yu et al., 2012). Dans les rejets de Seine Centre et Seine Aval (cette étude), le MeP a été observé dans près de 55 % des échantillons des eaux traitées à une concentration moyenne de 70 ng.L⁻¹ (CV = 121 %). Quant à l'EtP et au PrP, ils ont été observés dans respectivement 27 et 45 % des rejets à des concentrations moyennes de 39 ng.L⁻¹ (CV = 109 %) et 34 ng.L⁻¹ (CV = 136 %), respectivement. Selon (Canosa et al., 2006) les eaux usées traitées constituent la principale source d'introduction des PB dans l'environnement (Canosa 2006).

1.1. Contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes - Mesure par échantillonnage ponctuel

1.1.1. Contamination des eaux de surface par les triclosan et triclocarban

Les concentrations en TCS et TCC mesurées par différentes études dans le monde sont présentées Tableau 48. Les concentrations en TCS varient de sous la limite de quantification à 1 µg.L⁻¹. (Rodil et al., 2012) et (Carmona et al., 2014) ont mesuré les TCS et TCC à la fois dans des rejets de STEP et dans le milieu récepteur recevant ces rejets. Ils ont constaté que les concentrations étaient plus faibles dans le milieu récepteur que dans les eaux usées traitées. En Espagne, (Gonzalez-Marino et al., 2009) et (Rodil et al., 2012) rapportent des fréquences de détection pour le TCS de 0 et 20 % respectivement. Ces faibles fréquences de détection s'expliquent par les niveaux de concentrations observés en TCS (de < LOQ à 10 ng.L⁻¹). Des niveaux similaires ont également été rapportés par d'autres études aux États-Unis, en Allemagne ou encore au Royaume-Uni avec des concentrations allant de sous la LOQ à une vingtaine de ng.L⁻¹ (Bester, 2005; Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Quintana and Reemtsma, 2004; Vanderford et al., 2003; Wu et al., 2007). Des concentrations en TCS, plus élevées, de l'ordre de la centaine de ng.L⁻¹, ont été observées (Nabeshima et al., 2007; Zhao et al., 2010). En Chine, la contamination par plusieurs contaminants (PB, alkylphénols...) dont le TCS a été étudiée dans quatre rivières situées à Guangzhou sous fortes pressions anthropiques (Peng et al., 2008). Cette étude

rapporte une concentration maximale d'environ $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui correspond à la partie haute des concentrations que nous avons mesurées dans les émissaires de l'agglomération parisienne. Toujours selon (Peng et al., 2008), les concentrations en TCS (et en PB) les plus importantes ont été observées en période d'étiage avec une concentration médiane de 405 ng.L^{-1} . En période de hautes eaux, la concentration médiane était 77 ng.L^{-1} , soit près de cinq fois plus faible qu'en période d'étiage. (Peng et al., 2008) expliquent cette diminution par une dilution par les eaux de pluie, considérant par ailleurs que les rejets de STEP sont constants sur l'année. Ce phénomène de dilution par les eaux de pluie a également été observé par (Kolpin et al., 2004). En France, dans une étude prospective menée en 2012 (Botta and Dulio, 2014) pour étudier la présence des contaminants émergents dans les eaux de surface, le TCS et le TCC ont été quantifiés à des concentrations allant de sous la limite de quantification à 210 ng.L^{-1} . Le TCS a été observé dans seulement 10 % des échantillons ($n=331$).

Les concentrations en TCC varient de sous la limite de quantification à environ $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tableau 48). En Espagne, le TCC n'a jamais été quantifié ($n=32$) (Gonzalez-Marino et al., 2009) alors qu'en Chine il a été mesuré à des concentrations de plusieurs centaines de ng.L^{-1} (Zhao et al., 2010). (Sapkota et al., 2007) ont confirmé que les rejets de STEP sont des sources majeures de TCC pour le milieu récepteur. Les niveaux observés dans les eaux de surface en aval d'une STEP ($2\text{-}250 \text{ ng.L}^{-1}$) sont plus élevés que ceux observés à l'amont ($< \text{LOQ} - 45 \text{ ng.L}^{-1}$). De plus, le TCC a été observé dans 100 % des échantillons à l'aval de cette STEP contre seulement 56 % à l'amont. Les plus fortes concentrations ont été observées par (Halden and Paull, 2004) aux États-Unis avec des concentrations allant de 33 à 5600 ng.L^{-1} et une fréquence d'observation de 100 % ($n=26$).

Concernant les sédiments, le TCS a été identifié à des teneurs allant de 0,27 à $130,7 \text{ ng/g.ms}$ en Espagne (Aguera et al., 2003) et de 1,84 à $53,8 \text{ ng/g.ms}$ en Chine (Y. Yu et al., 2011). En France, (Botta and Dulio, 2014) ont quantifié le TCS dans seulement 4 % des échantillons de sédiment ($n=111$) avec une teneur maximale de 65 ng/g.ms . Dans la même étude, le TCC a été quantifié dans 26 % des échantillons avec une teneur maximale de 35 ng/g.ms . En Chine, la teneur maximale mesurée en TCC était de $113,1 \text{ ng/g.ms}$ (Y. Yu et al., 2011).

Une fois le TCS dans le milieu récepteur, il peut se dégrader par photodégradation. Plusieurs études se sont intéressées à la photodégradation du triclosan dont les principaux produits de photodégradation sont donnés Figure 34. Certaines montrent qu'elle se fait seulement à des pH supérieurs au pKa du TCS (Lindstrom et al., 2002), d'autres affirment qu'elle se produit mais plus lentement à un $\text{pH} < \text{pKa}_{\text{TCS}}$ (Tixier et al., 2002). Enfin d'autres comme (Sanchez-Prado et al., 2006) montrent que la photodégradation du triclosan se produit facilement sous l'action des rayons solaires et des rayons UV.

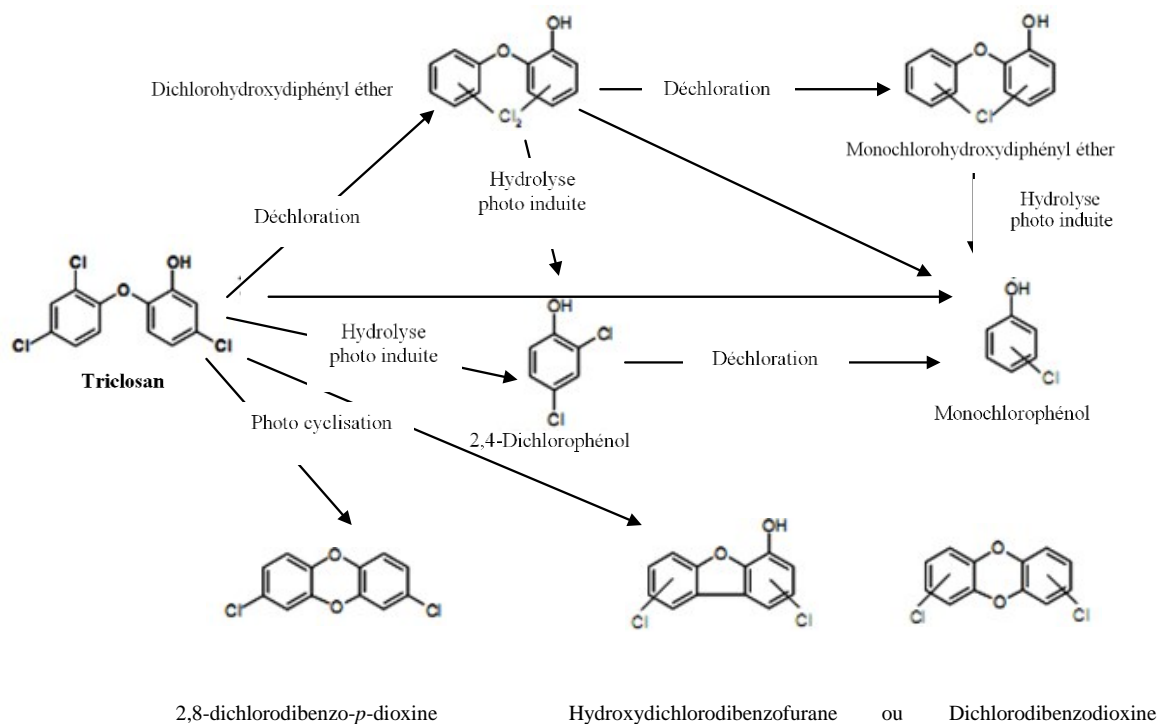


Figure 34 : Mécanismes supposés de dégradation du triclosan (Sanchez-Prado et al., 2006)

Tableau 48 : Concentrations en triclosan et triclocarban dans les eaux de surface

	Phase	Pays	min	max	n	n > LOQ	Référence
TCS	D	France	< LOQ	210	331	34	(Botta and Dulio, 2014)
	D	Espagne (amont ville)	< LOQ	10	5	1	(Rodil et al., 2012)
	T	Chine	< LOQ	478	X	X	(Zhao et al., 2010)
	T	Royaume-Uni	< 5	24	X	x	(Kasprzyk-Hordern et al., 2009)
	D	Espagne	< LOQ	< LOQ	32	0	(Gonzalez-Marino et al., 2009)
	D	Japon (aval direct STEP)	55	134	7	x	(Nishi et al., 2008)
	D	Japon (aval STEP)	11	31	9	9	
	T	Japon	0,16	205	X	x	(Nabeshima et al., 2007)
	D	Chine	35	1023	18	18	(Peng et al., 2008)
	T	Chine	26,0	37,6	3	3	(Wu et al., 2007)
	T	Allemagne	< 3	10	X	x	(Bester, 2005)
	D	Allemagne	< LOQ	x	X	x	(Quintana and Reemtsma, 2004)
	T	États-Unis	< 1	5	9	x	(Vanderford et al., 2003)
TCC	T	Chine	< LOQ	338	X	X	(Zhao et al., 2010)
	D	Espagne	< LOQ	< LOQ	32	0	(Gonzalez-Marino et al., 2009)
	T	États-Unis (amont STEP)	< LOD	45	18	10	(Sapkota et al., 2007)
	T	États-Unis (aval STEP)	2	250	18	18	(Sapkota et al., 2007)
	T	États-Unis	33	5600	26	26	(Halden and Paull, 2004)

1.1.2. Contamination des eaux de surface par les parabènes

Les concentrations en PB mesurées par de récentes études dans le monde sont présentées Tableau 49. Les plus faibles niveaux de contamination ont été observés en Espagne, au Royaume-Uni et en Suisse avec des concentrations allant de sous la LOQ à quelques dizaines de ng.L^{-1} (Gonzalez-Marino et al., 2009; Jonkers et al., 2009; Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Au Royaume-Uni, le MeP atteint une concentration maximale de 150 ng.L^{-1} (Kasprzyk-Hordern et al., 2008). En Espagne, le MeP ($1,8 - 17,3 \text{ ng.L}^{-1}$) et le PrP ($< \text{LOQ} - 69 \text{ ng.L}^{-1}$) ont été les PB les plus fréquemment quantifiés avec, respectivement, des fréquences de quantification de 100 et 88 % (Gonzalez-Marino et al., 2009). On retrouve ensuite le BuP ($< \text{LOQ} - 7 \text{ ng.L}^{-1}$), l'isoBuP ($< \text{LOQ} - 4,6 \text{ ng.L}^{-1}$) et l'EtP ($< \text{LOQ} - 3 \text{ ng.L}^{-1}$) avec, respectivement, des fréquences de quantification de 50, 38 et 38 %. Le BzP n'a jamais été quantifié dans les eaux de surface de cette étude.

Les études menées par (Kimura et al., 2014) et (Carmona et al., 2014) présentent les concentrations en PB les plus élevées. En Espagne, le composé le plus fréquemment quantifié (82 %) et présentant la concentration maximale la plus élevée (1255 ng.L^{-1}) est le PrP (Carmona et al., 2014). Après le PrP, les congénères les plus souvent quantifiés sont le MeP (78 %) et l'EtP (59 %) avec des concentrations maximales respectives de 510 et 114 ng.L^{-1} . Au Japon, une concentration en MeP (525 ng.L^{-1}) similaire à celle de (Carmona et al., 2014) est rapportée mais avec une fréquence de quantification plus faible (42 %) (Kimura et al., 2014). On retrouve ensuite le PrP ($< \text{LOQ} - 181 \text{ ng.L}^{-1}$) puis l'EtP ($< \text{LOQ} - 73,6 \text{ ng.L}^{-1}$) avec des fréquences de quantification de 34 % pour le PrP et de 13 % pour l'EtP. Le BuP n'a jamais été quantifié dans cette étude (Kimura et al., 2014).

En France (Botta and Dulio, 2014), les PB à chaîne courte ont été quantifiés avec des fréquences de quantification proches de 100 %. Les concentrations respectives du MeP, de l'EtP et du PrP étaient en moyenne de 70, 76,3 et $19,7 \text{ ng.L}^{-1}$ dans les cours d'eau, et de 76, 196,8 et $28,8 \text{ ng.L}^{-1}$ dans les plans d'eau. Présents de façon ubiquiste, même dans les stations de référence (station considérée comme ne subissant aucune pression anthropique), ils s'avèrent n'être associés à aucune typologie de pression particulière. Dans cette étude, le seuil de préoccupation établi à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été dépassé dans moins de 0,5 % des mesures.

Dans des sédiments échantillonnés en Espagne, (Nunez et al., 2008) rapportent des teneurs entre 0,84 et $6,35 \text{ ng/g.ms}$ pour le MeP, entre 0,54 et $5,1 \text{ ng/g.ms}$ pour l'EtP, entre 0,59 et $4,03 \text{ ng/g.ms}$ pour le PrP, entre 0,28 et $0,71 \text{ ng/g.ms}$ pour le BuP et $< \text{LOQ}$ pour le BzP. Toujours en Espagne, (Carmona et al., 2014) rapportent des teneurs plus élevées dans les sédiments (jusqu'à vingt-quatre fois plus dans le cas du MeP). Les teneurs moyennes (ainsi que les fréquences de quantification ; $n=22$) observées

par (Carmona et al., 2014) sont : 152 ng/g.ms pour le MeP (22 %), 23 ng/g.ms pour l'EtP (19 %), 9 ng/g.ms pour le PrP (14 %) et 3 ng/g.ms pour le BuP (4 %).

1.1.3. Risques environnementaux associés à ces substances

(Brausch and Rand, 2011) considèrent qu'en dépit des effets œstrogéniques des PrP, BuP et BzP, les risques écotoxicologiques des parabènes sont minimales compte-tenu du facteur 1000 séparant les concentrations généralement retrouvées dans l'environnement de celles induisant une toxicité. De même, (Yamamoto et al., 2011) qui ont effectué une évaluation du risque environnemental pour les PB, pris individuellement ou groupés, en comparant les concentrations mesurées dans l'environnement (MEC) à des concentrations dans l'environnement prédites sans effet (PNEC) concluent à l'absence de risque. De plus, les milieux environnementaux comportent un grand nombre de substances aux effets parfois additifs voire synergiques. Une évaluation du risque plus juste devrait donc inclure les principaux autres micropolluants possédant un effet sur le système endocrinien. Selon (Haman et al., 2015), la préoccupation majeure tient au manque d'information concernant l'occurrence et la toxicité des dérivés chlorés de PB qui sont moins facilement dégradables (Haman et al., 2015).

Deux études (Botta and Dulio, 2014; Zhao et al., 2010) déterminent le risque que représentent le TCS et le TCC pour les milieux aquatiques en se basant sur les PNEC. (Botta and Dulio, 2014) trouvent un risque supérieur à 1 dans le cas du TCS que l'on considère la MEC95 (pire cas, 760 ng.L⁻¹) ou la concentration moyenne. De plus, le TCS est la troisième substance avec la fréquence de dépassement la plus importante dans le cas de cette étude. La concentration en TCS dépasse la PNEC (4,7 ng.L⁻¹) dans plus de 30 % des stations. Même si le TCS n'est quantifié que dans 10 % des mesures, il présente un risque pour les organismes aquatiques dans les cours d'eau français. Le TCC n'a pas été mesuré dans les cours d'eau alors qu'il a été mesuré dans les sédiments. (Zhao et al., 2010) ont mesuré le risque dans trois cours d'eau et ont évalué un risque supérieur à 3 dans une des rivières chinoises étudiées, les deux autres rivières ne présentant pas de risque. De plus, le fait que le TCS agisse de façon avérée sur la résistance de pathogènes humains aux antibiotiques est préoccupant (Halden, 2014b). Enfin, même si le TCS n'est pas considéré comme persistant, son produit de dégradation, le MeTCS, qui a également un potentiel écotoxique, l'est (Lindstrom et al., 2002).

Bilan

Il existe une variabilité importante des concentrations en TCS et TCC dans les eaux de surface rapportées par la littérature. Concernant le TCS, elles varient de sous la LOQ (Gonzalez-Marino et al., 2009) à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Peng et al., 2008). En France, dans une étude prospective menée en 2012 (Botta and Dulio, 2014), le TCS et le TCC ont été quantifiés à des concentrations allant de sous la limite de quantification à 210 ng.L^{-1} . Le TCS a été observé dans seulement 10 % des échantillons ($n=331$).

Les concentrations en TCC varient de sous la limite de quantification (Gonzalez-Marino et al., 2009) à environ $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Halden and Paull, 2004).

Pour les PB, les plus faibles niveaux de contamination ont été observés en Espagne, au Royaume-Uni et en Suisse avec des concentrations allant de sous la LOQ à quelques dizaines de ng.L^{-1} (Gonzalez-Marino et al., 2009; Jonkers et al., 2009; Kasprzyk-Hordern et al., 2008). D'autres études menées au Japon (Kimura et al., 2014) et en Espagne (Carmona et al., 2014) rapportent des niveaux de contamination plus élevés avec des concentrations en PB à chaîne courte pouvant atteindre plusieurs centaines à plusieurs milliers de ng.L^{-1} . En France (Botta and Dulio, 2014), les PB à chaîne courte ont été quantifiés avec des fréquences de quantification proches de 100 %. Les concentrations respectives du MeP, de l'EtP et du PrP étaient en moyenne de 70, 76,3 et $19,7 \text{ ng.L}^{-1}$ dans les cours d'eau, et de 76, 196,8 et $28,8 \text{ ng.L}^{-1}$ dans les plans d'eau.

Tableau 49 : Concentrations en parabènes dans les eaux de surface (en ng.L⁻¹)

Phase	Pays	Composés	min	max	n	n > LOQ	Référence
D	France	MeP	-	1030	336	333	(Botta and Dulio, 2014)
		EtP	-	400	336	336	
		PrP	-	400	336	335	
D	Espagne	MeP	< 1	510	22	17	(Carmona et al., 2014)
		EtP	< 1,1	114	22	13	
		PrP	< 0,3	1255	22	18	
		BuP	< 0,5	181	22		
D	Japon	MeP	< 0,8	525	24	10	(Kimura et al., 2014)
		EtP	< 1	73,6	24	3	
		PrP	< 0,6	181	24	8	
		BuP	< 0,1		24	0	
D	Espagne	MeP	1,8	17,3	32	32	(Gonzalez-Marino et al., 2009)
		EtP	< LOQ	3	32	12	
		PrP	< LOQ	69	32	28	
		BuP	< LOQ	7	32	16	
		isoBuP	< LOQ	4,6	32	12	
D	Suisse	BzP	< LOQ	< LOQ	32	0	(Jonkers et al., 2009)
		MeP	3,1	17	3	x	
		EtP	< 0,3	1,6	3	x	
		PrP	< 0,5	5,8	3	x	
		BuP	< 0,2	2,8	3	x	
		BzP	< 0,2	4,4	3	x	

Phase	Pays	Composés	min	max	n	n > LOQ	Référence
D	Royaume-Uni	MeP	< 0,3	150	x	x	(Kasprzyk-Hordern et al., 2008)
		EtP	< 0,5	12	x	x	
		PrP	< 0,2	11	x	x	
		BuP	< 0,3	< 0,3	x	x	

1.2. Contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes - Mesure par échantillonnage passif

La majorité des études sur l'occurrence des TCS, TCC et PB dans l'environnement a été réalisée au moyen d'un échantillonnage ponctuel ou moyen 24h (Botta and Dulio, 2014; Carmona et al., 2014; Kimura et al., 2014; Rodil et al., 2012). Ce type d'échantillonnage requiert un grand volume d'eau et ne reflète le niveau de la contamination qu'au moment où l'échantillon a été prélevé. Ainsi, des événements ponctuels tels que des rejets accidentels, des épisodes pluvieux ou des rejets urbains de temps de pluie (RUTP) peuvent ne pas être pris en compte alors qu'ils influent sur la concentration de ces composés dans l'eau. Des problèmes liés à la collecte, au transport, au stockage ou encore à l'extraction des échantillons sont également à prendre en compte (Huckins et al., 2002). De plus, comme nous l'avons rapporté précédemment sur la base des mesures ponctuelles, les polluants ciblés sont souvent à l'état de traces et donc présentent régulièrement des niveaux sous les limites de quantification des techniques utilisées. Afin de pallier à ces problèmes, la solution consiste soit à augmenter le nombre de mesures (en mettant en place des échantillonneurs automatiques par exemple), soit à augmenter le volume échantillonné. Cependant, cette solution reste très coûteuse à mettre en œuvre. Une autre approche est le suivi d'organismes bio-accumulant les polluants comme les daphnies (Terasaki et al., 2009) ou les poissons (Dobbins et al., 2009). Cependant le métabolisme peut varier selon l'individu rendant difficile l'exploitation des résultats (Vrana et al., 2005). Ces vingt dernières années, des techniques ont été mises au point afin de s'affranchir des problèmes inhérents à l'échantillonnage ponctuel. L'une d'elle est l'échantillonnage passif (Emestox, 2010; Esteve-Turrillas et al., 2007; Vrana et al., 2005).

1.2.1. Généralités sur l'échantillonnage passif

Un échantillonneur passif est un outil capable d'accumuler de façon passive, c'est-à-dire sans apport d'énergie, des composés présents dans le milieu durant une période de temps définie. Il va capter les molécules du milieu dans lequel il est exposé et les retenir sur une phase absorbante ou adsorbante. La quantité de composés retenus dans l'échantillonneur est reliée à la concentration moyenne sur la durée totale de l'exposition, appelée TWA (*Time Weighted Average*).

Le recours à l'échantillonnage passif présente plusieurs avantages. Il permet d'avoir un échantillonnage sur une durée plus ou moins longue (quelques jours à un mois) conduisant à une meilleure représentativité de la variabilité temporelle de la contamination (Figure 35). L'échantillonnage passif présente également l'avantage de pouvoir extraire le polluant *in situ*. Cette technique limite donc les problèmes de conservation des échantillons mais aussi la contamination lors du transport par exemple. Enfin, un échantillonnage passif permet de pré-concentrer *in situ* le polluant afin de pouvoir évaluer la concentration de polluants à l'état de traces. L'extraction des composés (la

dialyse) est également plus simple dans le cas d'échantillonneur passif (Vrana et al., 2005). De plus, cette technique permet de déterminer la fraction labile d'un composé et d'approximer la fraction biodisponible²⁴ pour les organismes aquatiques.

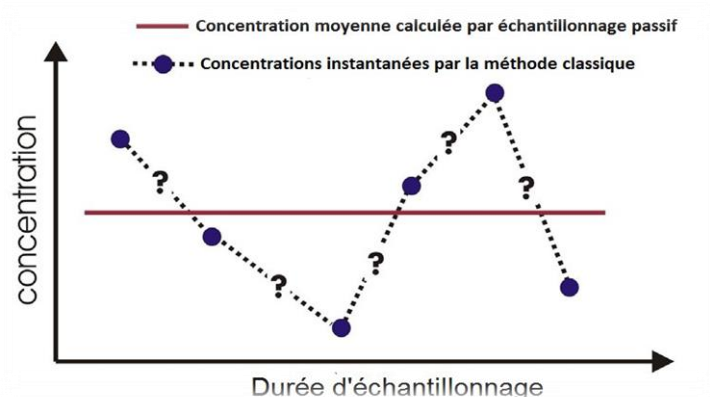


Figure 35 : Intégration des évolutions de concentration dans le temps avec l'échantillonnage passif

L'échantillonnage passif est basé sur le flux des molécules (transfert de masse) du milieu aqueux vers la phase réceptrice de l'échantillonneur. La différence de potentiel chimique du composé (propre à chaque composé) entre les deux milieux est calculée. Le transfert de masse est plus ou moins rapide et cesse quand l'équilibre chimique s'établit entre les deux phases ou quand on stoppe l'exposition.

L'échantillonnage passif est basé sur la diffusion (1^{ère} loi de Fick) des molécules présentes dans le milieu échantillonné vers une phase réceptrice (Vrana et al., 2005). L'absorption du polluant de l'eau vers l'échantillonneur passif se fait suivant l'Équation 20. Après le déploiement de l'échantillonneur passif, un échange cinétique du premier ordre a lieu entre le milieu et l'échantillonneur passif.

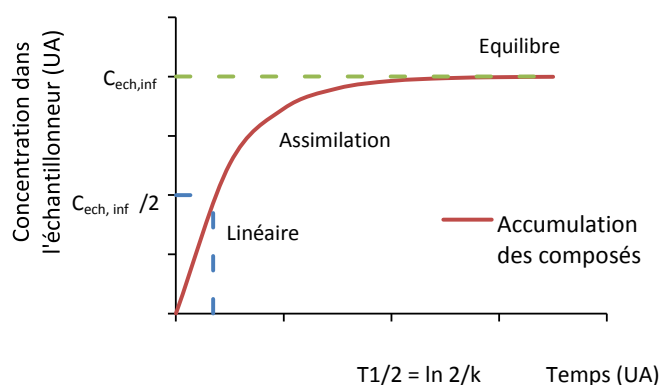


Figure 36 : Échange cinétique du premier ordre pour un échantillonneur passif

En supposant que les constantes de vitesse sont indépendantes de la concentration en composés dans l'eau et que le milieu aquatique se comporte comme un réservoir infini, de concentration moyenne

²⁴ Fraction pouvant être absorbée ou utilisée par le métabolisme d'un organisme.

C_w, vis-à-vis de l'échantillonneur, la concentration dans l'échantillonneur après une durée d'exposition t peut s'écrire, d'après (Huckins, 2006) :

$$\text{Équation 20} \quad C_s = C_w K_{sw} (1 - \exp(-k_e t))$$

Avec K_{sw} étant égal à :

$$\text{Équation 21} \quad K_{sw} = \frac{k_u}{k_e}$$

Où C_s est la concentration en composé dans l'échantillonneur en ng.L⁻¹, C_w la concentration en composé dans l'eau disponible pour l'accumulation en ng.L⁻¹, k_u la constante d'accumulation en j⁻¹, k_e la constante d'élimination en j⁻¹, K_{sw} le coefficient de partage du contaminant entre l'échantillonneur et l'eau, et t la durée de l'exposition en j.

La vitesse d'accumulation est souvent exprimée par le taux d'échantillonnage R_s (en L.j⁻¹) qui représente le volume d'eau extrait par l'échantillonneur par unité de temps d'exposition. Ce paramètre couramment appelé coefficient d'échantillonnage est donné par la relation suivante :

$$\text{Équation 22} \quad R_s = V_s k_u = V_s K_{sw} k_e$$

Où V_s est le volume de l'échantillonneur en L.

Les constantes K_{sw} et k_e sont propres au composé ciblé (famille, K_{ow}), à l'échantillonneur (nature, rapport surface/volume) et aux conditions environnementales (température, hydrodynamique, présence de biofilm...). Elles doivent être déterminées par des calibrations au laboratoire et corrigées *in situ* pour tenir compte des conditions d'exposition. Pour cela, des traceurs internes appelés PRC (*performance reference compound*) sont injectés dans l'échantillonneur avant exposition pour évaluer l'influence des conditions d'exposition (Booij et al., 2002; Huckins et al., 2002). Ils permettent de corriger le k_e du PRC utilisé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Équation 23} \quad k_{e\text{ PRC}}^{\text{field}} = -\frac{\ln(C_{\text{PRC}}(t)/C_{\text{PRC}}(0))}{t}$$

Avec C_{PRC} la concentration en PRC au début ou à la fin de l'exposition (ng.L⁻¹), t étant la durée de l'exposition (j).

Il existe plusieurs types d'échantillonneurs passifs pour les composés organiques hydrophobes comme c'est le cas du triclosan et du triclocarban : les membranes semi-perméables (SPMD) (Huckins, 2006), les membranes polymériques (Emestox, 2013) comme la membrane de polyéthylène basse densité (LDPE), les membranes POM (polyoxyméthylène), PES (polyéthersulfone), PDMS

(polydiméthylsiloxane). Pour les composés hydrophiles, les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) sont les plus souvent utilisés.

1.2.2. Échantillonneurs passifs dédiés au suivi des triclosan, triclocarban et parabènes dans la littérature

Aucune publication ou étude n'a été recensée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour les parabènes. Le rapport du réseau européen Norman sur les échantillonneurs passifs les classe comme molécules ayant un potentiel intéressant pour être surveillées par échantillonneur passif, de préférence les échantillonneurs de type polaire.

Peu d'études ont utilisé l'échantillonnage passif pour le TCS et une seule pour le TCC (Gautam et al., 2014). Elles concernent majoritairement l'échantillonnage en rivière (Gautam et al., 2014; Grabic et al., 2010; Hoque et al., 2014; Sabaliunas et al., 2003), en lac (M. E. Balmer et al., 2004; Helm et al., 2012; Li et al., 2010; Lindstrom et al., 2002; MacLeod et al., 2007) ou dans une baie (Perron et al., 2013; Sacks and Lohmann, 2011). Les seules études concernant les eaux usées sont celles de (Grabic et al., 2010) en entrée et sortie de STEP et (Hoque et al., 2014) qui ont exposé des SPMD dans un bassin de traitement des eaux usées au Canada.

Le Tableau 50 résume les protocoles utilisés par les différents auteurs. En ce qui concerne l'outil utilisé, les SPMD et les POCIS sont les échantillonneurs qui ont été le plus mis en œuvre. Les membranes polymériques (en LDPE ou en polyoxyméthylène (POM)) et les *chemcatchers* ont également été testés mais plus rarement. L'utilisation des POCIS semble pourtant peu indiquée car ils sont surtout adaptés pour les molécules hydrophiles ce qui n'est pas le cas du triclosan ($\log K_{ow} > 4$). Moins de la moitié des études utilisent des PRC dont une seule qui a choisi des molécules ayant des propriétés physico-chimiques proches des molécules visées. Les solvants de dialyse sont majoritairement de l'hexane et du dichlorométhane, solvants toxiques. Pour les membranes polymériques, la durée de dopage paraît très longue (21 à 28 jours) et le solvant proposé composé à 80 % de méthanol et à 20 d'eau par (Perron et al., 2013) semble peu efficace du fait de la forte proportion de méthanol dans lequel les substances sont solubles.

Si les méthodes de mise en œuvre ne sont pas harmonisées, le calcul des concentrations dans l'eau à partir des concentrations dans les échantillonneurs l'est encore moins. En particulier beaucoup d'articles utilisent les échantillonneurs à l'équilibre, ce qui est en désaccord avec leur propriété intégrative, ou ne calibrent pas l'échantillonneur pour les molécules d'intérêt et ne tiennent pas compte des variations de conditions d'exposition (par les PRC).

Tableau 50 : Protocoles utilisés pour les échantillonneurs passifs dans la littérature

Outil / molécules	PRC	Condition nettoyage / dialyse	Condition dopage	Durée d'exposition	Régime d'utilisation et modèle mathématique	Référence
SPMD TCS, MeTCS	-	cyclopentane	-	21 à 24 jours	régime linéaire avec $R_s=4 \text{ L.j}^{-1}$ choisi arbitrairement par rapport à d'autres molécules	(Marianne E. Balmer et al., 2004; Lindstrom et al., 2002)
SPMD TCS	-	hexane	-		pas de calcul de C_w	(Sabaliunas et al., 2003)
pharmaceutique- POCIS TCS	-		-		calibration de R_s en pilote fermé sous plusieurs conditions hydrodynamiques et correction <i>in situ</i> en fonction de l'hydrodynamique	(MacLeod et al., 2007)
SPMD TCS, MeTCS	HAP et PCB deutérés	hexane	injection directe	21 jours	modèle de la couche limite de l'eau d'Huckins et al. 2006. Pas de calibration	(Grabic et al., 2010)
pharmaceutique- POCIS TCS	-	hexane	-	26 à 29 jours		(Li et al., 2010)
LDPE TCS, MeTCS	OPd ₁₇ NPd ₄	dichlorométhane 24h puis hexane 24h	eau/méthanol 80/20 pendant 21 jours	28 jours	utilisation à l'équilibre avec facteur correctif si C_{PRC} n'est pas nulle	(Sacks and Lohmann, 2011)
SPMD TCS	-	hexane	-	28 jours	calibration en laboratoire par exposition statique. Utilisation d'un modèle linéaire	(Helm et al., 2012)
LDPE, POM, fibres PDMS de SPME TCS	¹³ C-MeTCS	acétone 24h, dichlorométhane 24h	méthanol/eau 80/20 (28 jours)	21 jours	modèle accumulation, calibration K_{sw} en laboratoire (correction de la salinité) et estimation de k_e avec des PRC	(Perron et al., 2013)
pesticide-POCIS TCS, TCC	-		-	28 jours	calibration en laboratoire	(Gautam et al., 2014)
SPMD TCS	fluorène d ₁₀ , PCB 14, PCB 32	hexane	injection directe	14 jours	modèle linéaire, calibration de k_e au laboratoire pour les PRC	(Hoque et al., 2014)
PDMS TCS	Analyse non destructive des PDMS par spectrophotométrie UV, pas d'application dans le milieu					(Kibbey et al., 2010, 2009)

1.2.2.1. Concentrations en triclosan et triclocarban mesurées dans la littérature

Le Tableau 51 présente les paramètres cinétiques et thermodynamiques utilisés dans la littérature pour calibrer les échantillonneurs passifs et le Tableau 52 résume les concentrations mesurées par les différents échantillonneurs passifs.

L'utilisation des POCIS a permis de mesurer les concentrations en TCS et TCC dans des eaux de rivière sous forte pression urbaine (Tableau 52), parfois lorsque les concentrations dans le ponctuel étaient en dessous des limites de quantification (Gautam et al., 2014; Li et al., 2010; MacLeod et al., 2007). L'impact des rejets urbains a pu être montré par comparaison des concentrations accumulées par les membranes exposées dans le milieu. Les concentrations mesurées par POCIS sont cependant difficilement quantifiables étant donné qu'il n'y a pas de corrections des conditions d'exposition et que les R_s utilisés dépendent du mode de calibration comme le montre le Tableau 51. Les concentrations mesurées par (Gautam et al., 2014) ne sont, par exemple, pas toujours comparables aux concentrations évaluées par échantillonnage ponctuel.

Les SPMD ont permis d'évaluer l'évolution de la concentration en TCS (entre $< \text{LOQ}$ et $1,7 \text{ ng.L}^{-1}$) et MeTCS ($0,14$ et $5,4 \text{ ng.L}^{-1}$) sur des rivières tchèques impactées par des rejets urbains (Grabic et al., 2010). Mais dans cette étude, aucun échantillon ponctuel n'a été réalisé pour comparaison. Il a été mis en évidence une augmentation des concentrations en aval de rejets de STEP ainsi que l'apparition du MeTCS absent des eaux usées, prouvant la métabolisation du TCS en MeTCS (Grabic et al., 2010).

Les membranes polymériques semblent également être un outil pertinent pour ces molécules (Perron et al., 2013; Sacks and Lohmann, 2011). Avec des membranes en LDPE, (Sacks and Lohmann, 2011) n'ont pas détecté de TCS mais quantifié le MeTCS entre 40 et 225 ng.L^{-1} dans la baie de Narrangansett. (Perron et al., 2013) ont comparé le POM et le LDPE comme polymère et il semble que le POM accumule mieux le TCS.

Il est important de noter que pour ces molécules aucun protocole harmonisé n'a été utilisé et que les concentrations sont donc « outils dépendantes ».

Tableau 51 : Paramètres cinétiques et thermodynamiques des échantillonneurs passifs utilisés dans la littérature pour les TCS, TCC et MeTCS

	Rs (L.j ⁻¹)	logKsw LDPE	logKsw POM	logKsw SPME	Type d'échantillonneur passif	Référence
TCS		2,44 ± 0,40	3,79 ± 0,26	4,06 ± 0,13	Membranes polymériques	(Perron et al., 2013)
MeTCS		4,41 ± 0,10	5,27 ± 0,18	4,90 ± 0,15		
TCS		3,34 ± 0,40			Membranes polymériques	(Sacks and Lohmann, 2011)
MeTCS		4,54 ± 0,10				
	0,184 ± 0,132				POCIS, calibration en laboratoire hydrodynamique calme	(MacLeod et al., 2007)
TCS	1,92 ± 0,62					
TCS	0,015				POCIS, calibration en laboratoire	(Gautam et al., 2014)
TCC	0,005					

Tableau 52 : Concentrations en TCS et TCC mesurées par échantillonneurs passifs dans la littérature

Type d'échantillon	Caractéristiques	Concentration (ng/L)	Échantillonneur passif	Pays	Référence	
Entrée de STEP	STEP classique	33 – 84	SPMD	République Tchèque	(Grabic et al., 2010)	
	Bassins	0,83 – 30	SPMD	Canada	(Hoque et al., 2014)	
Sortie de STEP	STEP classique	9,5 – 23	SPMD	République Tchèque	(Grabic et al., 2010)	
	Bassins	0,29 – 2,6	SPMD	Canada	(Hoque et al., 2014)	
	Moyenne des concentrations en aval de 3 STEP	1,7 – 18 8,8 – 13	POM LDPE	USA	(Perron et al., 2013)	
	Influence STEP, agriculture et urbain	0,01 – 1,5	SPMD	Canada	(Helm et al., 2012)	
TCS	Milieu naturel influencé par activité anthropique	Riv 1 : Amont ville	0,22 – 0,58	SPMD	République Tchèque	(Grabic et al., 2010)
		Riv 1 : Aval ville	0,13 – 0,46			
		Aval STEP	<LQ – 0,63			
		Aval	1,4 – 1,7			
	Lac Greifensee	1,4 – 14	SPMD	Suisse	(Lindstrom et al., 2002)	
	Rivière Glatt Source	11				
	Rivière Glatt estuaire	74				
Lac Zürichsee	2,3 – 3,1	POCIS	États-Unis	(Gautam et al., 2014)		
Aval direct STEP	10 – 28					
Aval	3,9 – 13					
TCC	Milieu naturel influencé par activité anthropique	Aval direct STEP	7,6 – 47	POCIS	États-Unis	(Gautam et al., 2014)
		Aval	4,5 – 18			

1.2.2.2. Influence du pH

Le pKa du TCS (8,14 d'après (SCCS, 2010)) se situe dans la gamme de pH des cours d'eau. Le pH joue donc un rôle sur la spéciation du TCS sous forme neutre ou ionisée. Or les SPMD et les membranes polymériques ne sont pas adaptés pour accumuler les composés organiques ionisés (Esteve-Turrillas et al., 2007; Huckins, 2006). Le pH va donc impacter directement la capacité d'accumulation des échantillonneurs passifs. La forme ionisée (négative) du TCS est susceptible d'avoir un coefficient de partage plus faible que celui de la forme neutre (Kibbey et al., 2010).

(Sacks and Lohmann, 2011) ont déterminé l'effet du pH sur le coefficient de partage LDPE-eau. Ils ont montré que ce dernier diminue lorsque le pH augmente. Le log K_{SW} (dans le LDPE) du TCS sous forme neutre est supérieur d'environ deux unités à celui du TCS sous forme chargée.

Il est possible de tenir compte de l'effet du pH en reliant la concentration totale de TCS (C_{WTOT}) à la concentration intégrée par l'échantillonneur (TCS sous forme neutre $C_{WNeutre}$) selon l'équation proposée par (Kibbey et al., 2010) :

Équation 24
$$C_{WTOT} = C_{WNeutre} \cdot (10^{pH-pKa} + 1)$$

Bilan

Il n'existe à ce jour aucune publication ou étude ayant utilisée des échantillonneurs passifs dédiés au suivi des PB. Peu d'études ont utilisé l'échantillonnage passif pour le TCS (M. E. Balmer et al., 2004; Gautam et al., 2014; Grabic et al., 2010; Helm et al., 2012; Hoque et al., 2014; Li et al., 2010; Lindstrom et al., 2002; MacLeod et al., 2007; Perron et al., 2013; Sabaliunas et al., 2003; Sacks and Lohmann, 2011) et une seule pour le TCC (Gautam et al., 2014).

À la lecture de l'ensemble de ces publications, il est apparu qu'il n'existait aucune harmonisation des protocoles utilisés (outil, utilisation ou non de PRC, solvant de dialyse, durée d'exposition) ainsi que des méthodes de calcul des concentrations dans l'eau à partir des concentrations dans l'échantillonneur. Ainsi, les concentrations rapportées par ces études sont « outils dépendantes ».

2. Matériel et méthode

L'état de l'art a montré que la contamination des milieux aquatiques récepteurs par nos molécules d'intérêt était mal connue, en particulier en France. L'état de l'art a également montré l'intérêt de leur suivi par une méthode passive qui permet d'étudier la spéciation des molécules. Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodes employées pour étudier la Seine, d'abord par des échantillonnages ponctuels (paragraphe 2.1 et 3.1), puis par des échantillonnages passifs (paragraphe 2.2 et 3.2).

2.1.Échantillonnage ponctuel des eaux de surface

2.1.1. Description des sites et campagnes d'échantillonnage ponctuel

L'échantillonnage ponctuel de l'eau de la Seine a été effectué sur deux sites. Le premier site est à Ablon-sur-Seine en amont de Paris et l'autre est à Andrésy en aval de Paris et en particulier en aval des rejets des STEP Seine-Aval et Seine-Centre, et des confluences avec la Marne et l'Oise. Ces points d'échantillonnage sont indiqués sur la Figure 37.

Chaque prélèvement a été effectué au moyen d'une bouteille en verre ambrée de 1 L (préalablement grillée). Au moyen d'un support métallique qui permettait d'accrocher la bouteille à une corde, la bouteille était jetée à un ou deux mètres des berges. Une fois la bouteille remplie, elle était récupérée et placée dans une glacière réfrigérée. Cette action était répétée plusieurs fois jusqu'à obtenir un volume suffisant pour l'analyse des paramètres généraux et des micropolluants.

Quatre campagnes ont été réalisées dont deux en 2015 (septembre et novembre) et deux en 2016 (février et mai).

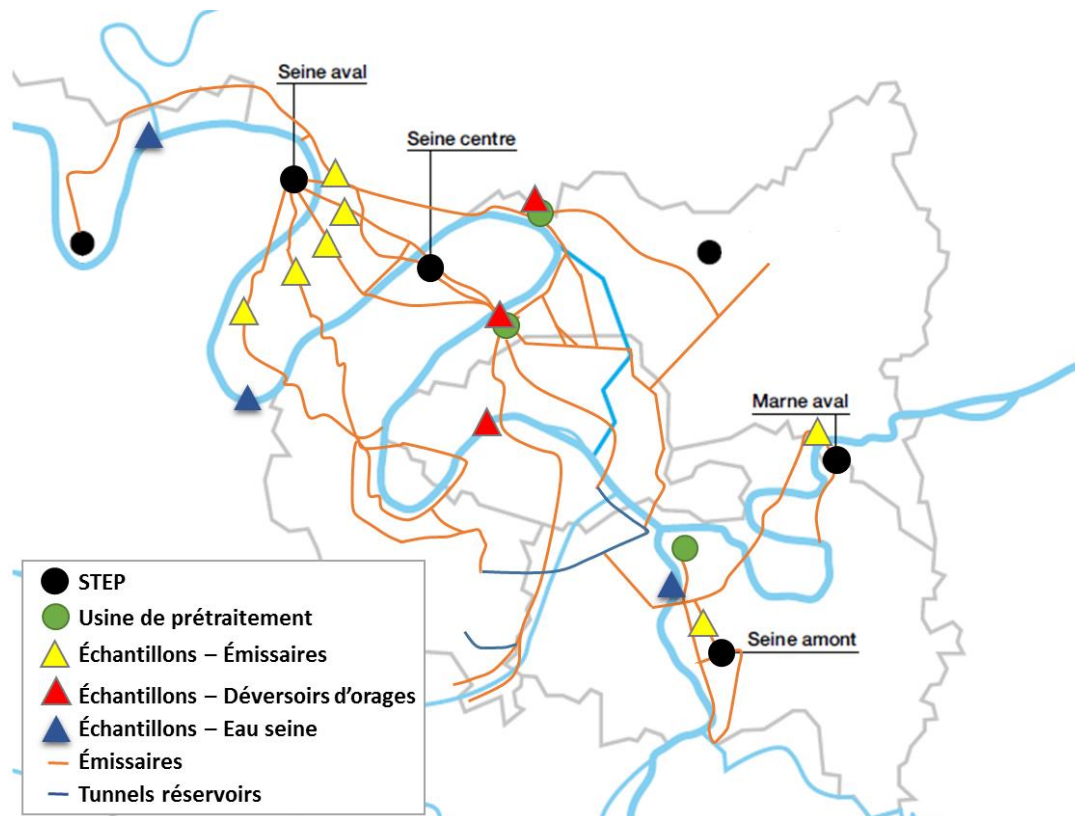


Figure 37 : Emplacement des sites d'échantillonnage en Seine (triangle bleu)

2.1.2. Méthode d'analyse

Les TCS, TCC et PB ont été analysés par UPLC-MSMS selon la méthode précédemment détaillée dans la partie 2.1.2. On notera que pour l'étape d'extraction des micropolluants en phase dissoute, le volume extrait sur cartouche Oasis HLB® varie selon le type d'eau considéré. Pour les eaux de surface, le volume extrait est de 1 L.

Pour chaque échantillon étudié, deux concentrations ont été déterminées : la concentration dans la phase dissoute [D] en ng.L^{-1} et la teneur [P*] en $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans les MES. La concentration totale [T] est ensuite calculée en additionnant les concentrations dans les phases dissoute [D] et particulaire [P] (Équation 6 et Équation 7). Lorsqu'un composé donné a été quantifié dans une seule des deux phases, on a utilisé la valeur de la limite de quantification pour le calcul de la concentration totale (Équation 8 et Équation 9). De plus, lorsqu'un composé n'a été quantifié dans aucune des deux phases, alors la concentration totale n'a pas été calculée.

2.2.Échantillonnage passif des eaux de surface pour le TCS et le TCC

Dans le cadre de cette thèse, il a été décidé d'utiliser les membranes polymériques comme échantillonneur passif en raison de l'expérience du Leesu avec cet outil (Emestox, 2013). Étant donnée la différence d'hydrophobicité entre les parabènes d'une part, et les triclosan et triclocarban d'autre part, un seul type d'échantillonneur passif ne peut pas être utilisé pour toutes les molécules et nous nous sommes donc focalisés sur le suivi du TCS et du TCC. Les membranes polymériques (Booij et al., 2002) sont des films de polymères découpés à la taille voulue, nettoyés par dialyse dans du solvant, dopés en PRC par exposition dans un solvant dopé, et exposés directement dans le milieu. Après exposition les membranes sont dialysées au solvant avant analyse. Les conditions d'utilisation des membranes (matériau de la membrane, taille de la membrane, traceurs internes et conditions de nettoyage, de dopage et d'extraction) ont été optimisées dans le cadre du stage de Master 2 de Bertille Bonnaud. La calibration de l'outil a été réalisée dans le cadre du projet Cosmet'eau. Les résultats de ces développements seront brièvement décrits dans le paragraphe suivant.

2.2.1. Optimisation du protocole d'échantillonnage passif

Les traceurs internes, ou PRC (Huckins et al., 2002), ont été sélectionnés pour avoir des propriétés physico-chimiques proches des molécules d'intérêt mais sans être présents dans l'environnement. Il s'agit de molécules deutérées qui jouent le rôle d'étalons d'extraction dans la méthode d'analyse des échantillons classiques ponctuels : le propylparabène- d_4 (PrPd₄) et le triclosan- d_3 (TCSd₃).

Différentes conditions ont été testées sur les molécules d'intérêt et sur les traceurs choisis : deux matériaux différents (Low Density Polyéthylène (LDPE) et polydiméthylsiloxane (PDMS)), plusieurs solvants (méthanol (MeOH), dichlorométhane (DCM), acétone (Ac)) et deux durées de rinçage/dialyse (24h et 48h), plusieurs solvants (MeOH ou eau) et durées de dopage. L'optimisation du protocole s'est fait sur le pourcentage de récupération des substances après dopage, appelé rendement de dopage.

2.2.1.1. Choix du type de membrane utilisé

Afin de choisir le meilleur matériau, le pourcentage de récupération après dopage a été comparé entre LDPE et PDMS (avec un dopage pendant 24h dans du MeOH/eau 20/80 et une dialyse au MeOH

pendant 24h). Les résultats sont représentés Figure 38. Les pourcentages de récupération dans le PDMS sont supérieurs d'environ 30 % aux pourcentages de récupération dans le LDPE : c'est donc ce matériau qui a été sélectionné pour la suite.

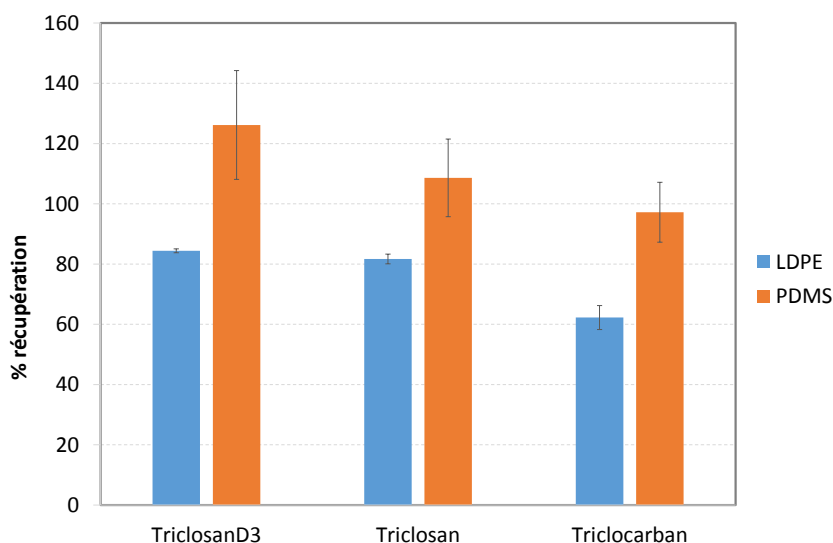


Figure 38 : Comparaison de la capacité d'accumulation entre membranes LDPE et PDMS (dopage pendant 24h dans un mélange MeOH/eau - 20/80)

2.2.1.2. Choix du solvant et de la durée de dopage

La littérature proposait deux solvants de dopage : MeOH/eau 80/20 (Sacks and Lohmann, 2011) et MeOH/eau 20/80 (Perron et al., 2013) avec des durées longues de dopage (21 à 28 jours). Notre expérience avec les HAP (Emestox, 2013) montrait que quelques heures de dopage suffisaient pour obtenir des rendements de dopage importants et qu'une faible proportion de solvant organique était plus efficace qu'une proportion importante. Nous avons donc testé plusieurs durées de dopage (24h, 48h et 21 jours) et plusieurs proportions de MeOH/Eau (80/20, 50/50 et 20/80). Les rendements de dopage sont comparés Figure 39.

A l'instar des résultats obtenus dans le cadre du projet Emestox et contrairement à la publication de (Sacks and Lohmann, 2011), la proportion 80/20 de solvant Eau/MeOH est beaucoup plus efficace (rendement entre 70 et 100 %) que les proportions 50/50 et 20/80 (moins de 10 % de rendement). D'autre part, comme le montre la Figure 39, 24h suffisent pour obtenir autour de quasiment 100 % de rendement de dopage.

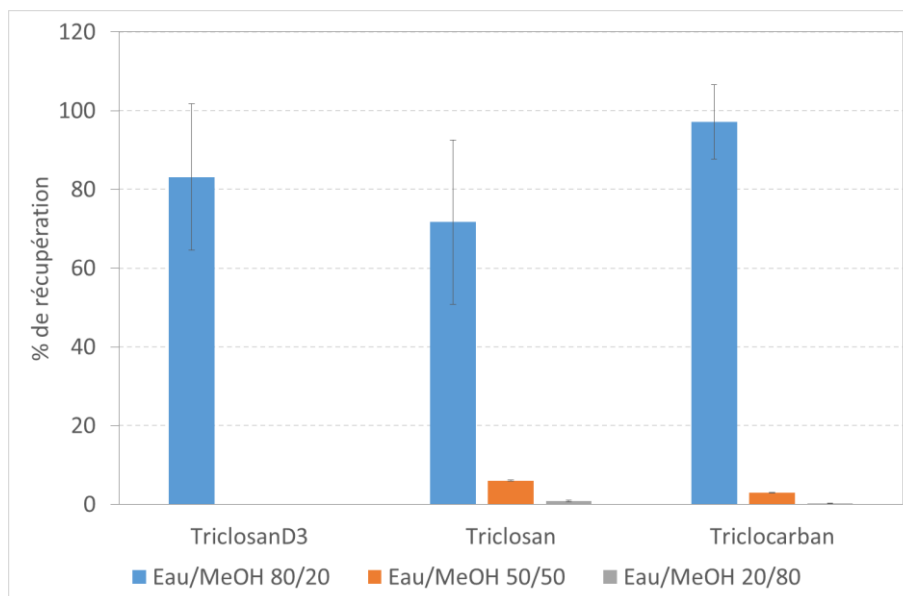


Figure 39 : Comparaison des rendements de dopage en fonction du solvant de dopage (dopage pendant 24h)

2.2.1.3. Choix du solvant et de la durée de la dialyse

La Figure 40 compare les pourcentages de récupération en fonction du solvant de dialyse (MeOH ou DCM/Ac) et de sa durée (24h ou 48h). Indépendamment des conditions opératoires, les taux de récupération sont équivalents et voisins de 100 %. Nous avons retenu dans un premier temps une dialyse au MeOH pendant 24h. Toutefois, des suspicions de colmatage de la colonne chromatographique, par des débris de membrane, nous ont ensuite orientés vers le mélange DCM/Ac (50/50, v/v) moins « agressif » pour le PDMS.

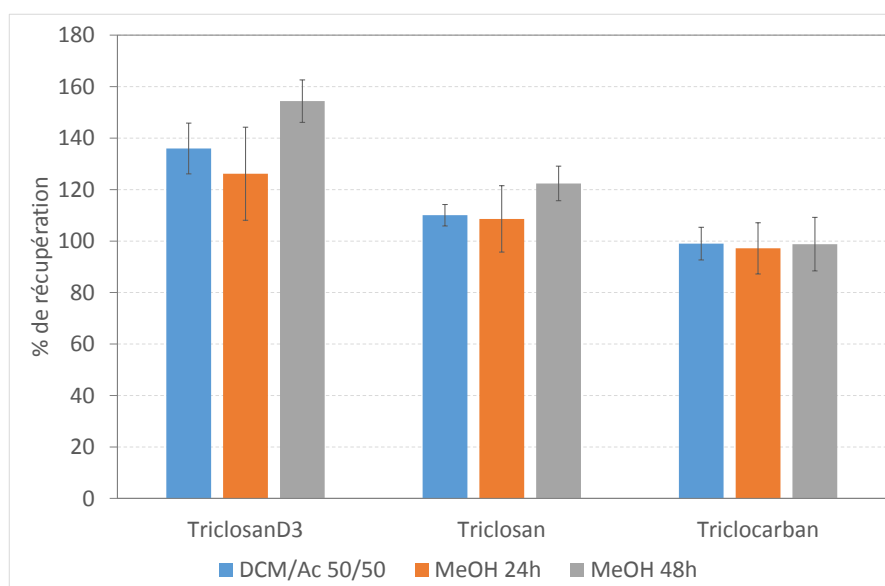


Figure 40 : Comparaison des pourcentages de récupération en fonction du solvant et du temps de dialyse

2.2.1.4. Protocole en routine

À la suite de ce développement, les membranes en PDMS ont été choisies. Les PRC sont le TCSD₃ et le PrPd₄. Chaque étape de préparation et de dialyse sont effectuées sur table d'agitation à 175 rpm dans un volume de solvant correspondant à 1 mL/cm² de membrane. Après découpage des membranes à la taille souhaitée, ces dernières sont rincées dans du méthanol pendant 24h puis dans de l'eau ultra-pure trois fois pendant 24h. Les membranes sont ensuite dopées en PRC dans un mélange eau/MeOH 80/20 pendant 24h. Elles sont enfin rincées trois fois 1h dans de l'eau ultra-pure et conservées au congélateur. Après exposition en laboratoire ou sur le terrain, la dialyse des membranes est effectuée dans un mélange DCM/Ac 50/50 pendant 24h (10 mL par membrane). Après ajout des étalons internes de quantification, les dialysats sont évaporés à sec sous flux d'azote, repris dans 1 mL de phase mobile, filtrés sur filtres seringue de porosité 0,2 µm avant analyse par LC/MSMS.

Les rendements de la méthode dopage/dialyse sont compris entre 75 et 120 %, les blancs protocoles sont blancs (< LOQ) et les répétabilités réalisées ont un coefficient de variation inférieur à 20 %.

2.2.2. Calcul de la concentration moyenne dans l'eau à partir de la quantité accumulée

Les concentrations moyennes dans l'eau pendant la durée d'exposition sont estimées à partir des concentrations de contaminants accumulées dans les membranes. Les constantes cinétiques et thermodynamiques d'échange entre les membranes et l'eau ont été estimées dans le cadre du projet Cosmet'eau à l'aide de la méthode développée dans le projet Emestox (2013). Brièvement, le principe est de suivre les cinétiques d'accumulation et de désorption des substances entre des membranes dopées qui servent de source et des membranes propres exposées en même temps dans l'eau d'un pilote fermé. Pour chaque temps de la cinétique, une membrane propre et une membrane dopée sont retirées du pilote et analysées. Les constantes déterminées en laboratoire sont données dans le Tableau 53 et sont ensuite corrigées à partir de l'élimination des PRC *in situ* au cours du temps. L'élimination des PRC pendant la durée d'exposition t permet d'estimer les constantes d'élimination des PRC *in situ* k_{ePRC}^{field} :

Équation 25
$$k_{ePRC}^{field} = -\frac{\ln(C_{PRC}(t)/C_{PRC}(0))}{t}$$

Où $C_{PRC}(t)$ est la concentration en PRC dans la membrane au temps t en ng.L⁻¹.

Les taux d'échantillonnage évalués en laboratoire sont corrigés par l'équation suivante :

Équation 26
$$\frac{R_{sPRC}^{field}}{R_{scomp}^{field}} = \frac{R_{sPRC}^{lab}}{R_{scomp}^{lab}}$$

Après avoir corrigé le taux d'échantillonnage du composé d'intérêt par l'Équation 26, la concentration moyenne dans l'eau pendant la durée d'exposition peut alors être estimée selon l'équation :

Équation 27

$$C_w = \frac{C_s}{K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_{s,comp}^{field} \cdot t}{K_{sw} V_s}\right) \right]}$$

Tableau 53 : Constantes cinétiques et thermodynamiques (\pm écart-type) d'échange entre l'eau et le PDMS calibrées en laboratoire (Cosmet'eau, 2016)

	k_u (j^{-1})	k_e (j^{-1})	K_{sw}
TCSd3	2737 \pm 226	0.777 \pm 0.055	3521 \pm 244
TCS	3263 \pm 239	0.756 \pm 0.046	4315 \pm 261
TCC	3370 \pm 157	0.307 \pm 0.031	10970 \pm 190

2.2.3. Application *in situ* de l'échantillonnage passif

Après rinçage et dopage, des membranes en PDMS de 10 cm² sont accrochées sur un portoir en inox (Figure 41) et exposées dans l'eau à environ 1 m de profondeur. Après 7 jours d'exposition, les membranes sont récupérées et plongées dans le MeOH dans des bouteilles en verre ambré pour la dialyse.



Figure 41 : Portoir en inox pour échantillonneurs passifs

Les échantillonneurs ont été déployés sur les mêmes sites que pour l'échantillonnage ponctuel (Figure 37). Une seule campagne a été réalisée en février 2016 : elle comprenait en parallèle le déploiement des échantillonneurs passifs et des mesures ponctuelles. D'autres campagnes seront réalisées en 2017 dans le cadre du projet Cosmet'eau.

3. Résultats et discussion

3.1.Évaluation de la contamination des eaux de surface par les triclosan, triclocarban et parabènes – Échantillonnage ponctuel

3.1.1. Fréquences d'observation

Les fréquences d'observation obtenues pour chacun des huit composés dans les eaux de Seine sont compilées dans le Tableau 54. En phase dissoute, les MeP, EtP, PrP, TCS et TCC sont systématiquement quantifiés à des concentrations supérieures à la LOQ. Le BuP et le BzP ont été plus rarement quantifiés avec des fréquences d'observation de 12 et 25 % respectivement. L'isoBuP n'a jamais été quantifié.

Pour la phase particulaire, le MeP, PrP et le TCS ont été quantifiés dans 100% des échantillons, tandis que le TCC a été quantifié dans 87 % des échantillons, l'EtP dans 62 %, le BzP dans 25 % et le BuP dans 12 %. L'isoBuP n'a jamais été quantifié. En raison de leurs faibles fréquences d'observation à la fois dans la phase dissoute et dans la phase particulaire, l'isoBuP, le BuP et le BzP ne seront pas abordés dans la suite de ce chapitre. Ainsi, les concentrations totales en BuP et BzP seront données à titre indicatif mais elles ne seront pas commentées.

En France, dans l'étude prospective réalisée pour étudier la présence des contaminants émergents dans les eaux de surface (Botta and Dulio, 2014), le TCS a été quantifié dans seulement 10 % des échantillons en phase dissoute (n=331). La fréquence d'observation rapportée par (Botta and Dulio, 2014) est donc dix fois inférieure à celle que nous avons calculé (100 %). Néanmoins, d'autres études rapportent des fréquences d'observation de 100 % telles que (Nishi et al., 2008) à l'aval d'une STEP au Japon ou encore (Peng et al., 2008) en Chine.

Le TCC a fréquemment été quantifié dans les eaux de surface aux États-Unis avec des fréquences d'observation allant de 56 à 100 % (Halden and Paull, 2004; Sapkota et al., 2007). Nous avons quantifié le TCC dans 92 % des échantillons, ce qui est accord avec les fréquences rapportées par (Halden and Paull, 2004; Sapkota et al., 2007). En Espagne (n=32), (Gonzalez-Marino et al., 2009) n'ont jamais quantifié le TCC dans les eaux de surface.

Les PB à chaîne courte ont été quantifiés dans le dissous avec des fréquences de quantification proches de 100 % en France (Botta and Dulio, 2014). Nos données sont cohérentes pour le MeP, EtP et le PrP dont les fréquences d'observation sont de 100 %. En Espagne, une étude récente menée par (Carmona et al., 2014) rapporte des fréquences d'observation similaires à notre étude. En effet, le MeP et le PrP ont été fréquemment quantifiés dans 78 et 82 % des échantillons respectivement tandis que l'EtP a été quantifié dans 59 % des échantillons.

Tableau 54 : Fréquences d'observation (en %) des composés dans les phases dissoute (D) et particulaire (P*) sur l'ensemble des eaux de surface

n = 8	D > LOQ	P* > LOQ	P et D > LOQ
MeP	100	100	100
EtP	100	62	62
PrP	100	100	100
isoBuP	0	0	0
BuP	12	12	12
BzP	25	25	25
TCS	100	100	100
TCC	100	87	87

3.1.2. Concentrations totales entre l'amont et l'aval de Paris

Les concentrations totales moyennes en TCS, TCC et PB dans les eaux de Seine sont compilées Tableau 55. Le TCS présente la concentration moyenne la plus élevée avec 41 ng.L⁻¹. Le TCC apparaît environ quinze fois moins concentré que le TCS avec une concentration moyenne de 2,6 ng.L⁻¹. Concernant les PB, le MeP est le congénère le plus abondant avec une concentration moyenne de 13 ng.L⁻¹, suivi par l'EtP (3,9 ng.L⁻¹) et le PrP (3,2 ng.L⁻¹).

L'étude menée par (Botta and Dulio, 2014) rapporte une concentration moyenne en TCS en phase dissoute de l'ordre de 14 ng.L⁻¹. Si l'on considère uniquement la phase dissoute, la concentration moyenne en TCS dans nos échantillons de Seine est de 38 ng.L⁻¹, ce qui est du même ordre de grandeur que la concentration mesurée par (Botta and Dulio, 2014) en France. Les valeurs que nous avons mesurées sont également similaires à plusieurs autres études qui ont rapporté des concentrations en TCS allant de sous la LOQ à une centaine de ng.L⁻¹ (Bester, 2005; Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Nabeshima et al., 2007; Quintana and Reemtsma, 2004; Vanderford et al., 2003; Wu et al., 2007; Zhao et al., 2010).

Seule l'étude de (Sapkota et al., 2007) menée aux États-Unis en amont d'une STEP a mesuré des concentrations totales en TCC similaires à celles que nous avons mesurées en Seine. En effet, cette étude rapporte des concentrations totales en TCC allant de < LOQ à 45 ng.L⁻¹. Toutes les autres études rapportent des concentrations maximales de quelques centaines à quelques milliers de ng.L⁻¹ (Gonzalez-Marino et al., 2009; Halden and Paull, 2004; Zhao et al., 2010).

Concernant les PB, (Botta and Dulio, 2014) rapportent des concentrations moyennes en MeP, EtP et PrP de l'ordre de respectivement 70, 76,3 et 19,7 ng.L⁻¹ dans les cours d'eau français. Ces valeurs, bien que du même ordre de grandeur que nos mesures, apparaissent plus élevées d'au moins un facteur 3. Il est surprenant d'observer dans l'étude de (Botta and Dulio, 2014) que le niveau de contamination

des eaux de surface par l'EtP est similaire à celui du MeP. En effet, que ce soit dans les émissaires de l'agglomération parisienne (n=25), dans les rejets des STEP Seine Aval et Seine Centre (n=11) ou bien dans les eaux grises (n=46) que nous avons échantillonnés, le MeP a toujours été le congénère majoritaire tandis que l'EtP et le PrP présentaient des concentrations identiques plus faibles. Enfin, les concentrations en PB que nous avons mesurées sont similaires à celles rapportées dans la littérature avec des concentrations allant de sous la LOQ à quelques dizaines de ng.L⁻¹ (Gonzalez-Marino et al., 2009; Jonkers et al., 2009; Kasprzyk-Hordern et al., 2008).

Tableau 55 : Concentrations totales en triclosan, triclocarban et parabènes (ng.L⁻¹) dans les eaux de surface

Sites	Campagne	MeP	EtP	PrP	TCS	TCC
Ablon-sur-Seine Andrézy	Septembre 2015	4.5 6.3	2.8 4.1	1.8 2.7	90 113	2.1 2.5
Ablon-sur-Seine Andrézy	Novembre 2015	3.7 10	3.0 3.2	1.5 2.6	11.0 34	2.0 4.4
Ablon-sur-Seine Andrézy	Février 2016	13 32	3.0 6.8	3.4 6.0	23 32	2.1 3.5
Ablon-sur-Seine Andrézy	Mai 2016	5.2 26	1.5 6.6	2.3 5.0	17 9.4	1.7 2.3
Ablon-sur-Seine Andrézy	Moyenne n=4	6.5 19	2.6 5.2	2.2 4.1	35 47	2.0 3.2
Seine	Moyenne n=8	13	3.9	3.2	41	2.6

Dans le but d'étudier l'impact de la ville de Paris sur la contamination de la Seine par les TCS, TCC et PB, les concentrations totales en ces substances sont comparées Figure 42 entre l'amont et l'aval de l'agglomération. Une augmentation des concentrations est observée entre l'amont et l'aval de Paris d'un facteur compris entre 1,1 et 5,0, sauf pour le triclosan pour la campagne du 9 mai 2016. La diminution de la concentration en TCS s'est accompagnée d'une diminution de la concentration en MES pour cette campagne entre l'amont et l'aval (Figure 42). Il y a donc un impact de la ville et de ses rejets pour les substances étudiées mais il n'est pas élevé, il est en moyenne d'un facteur 2 sur l'ensemble des substances.

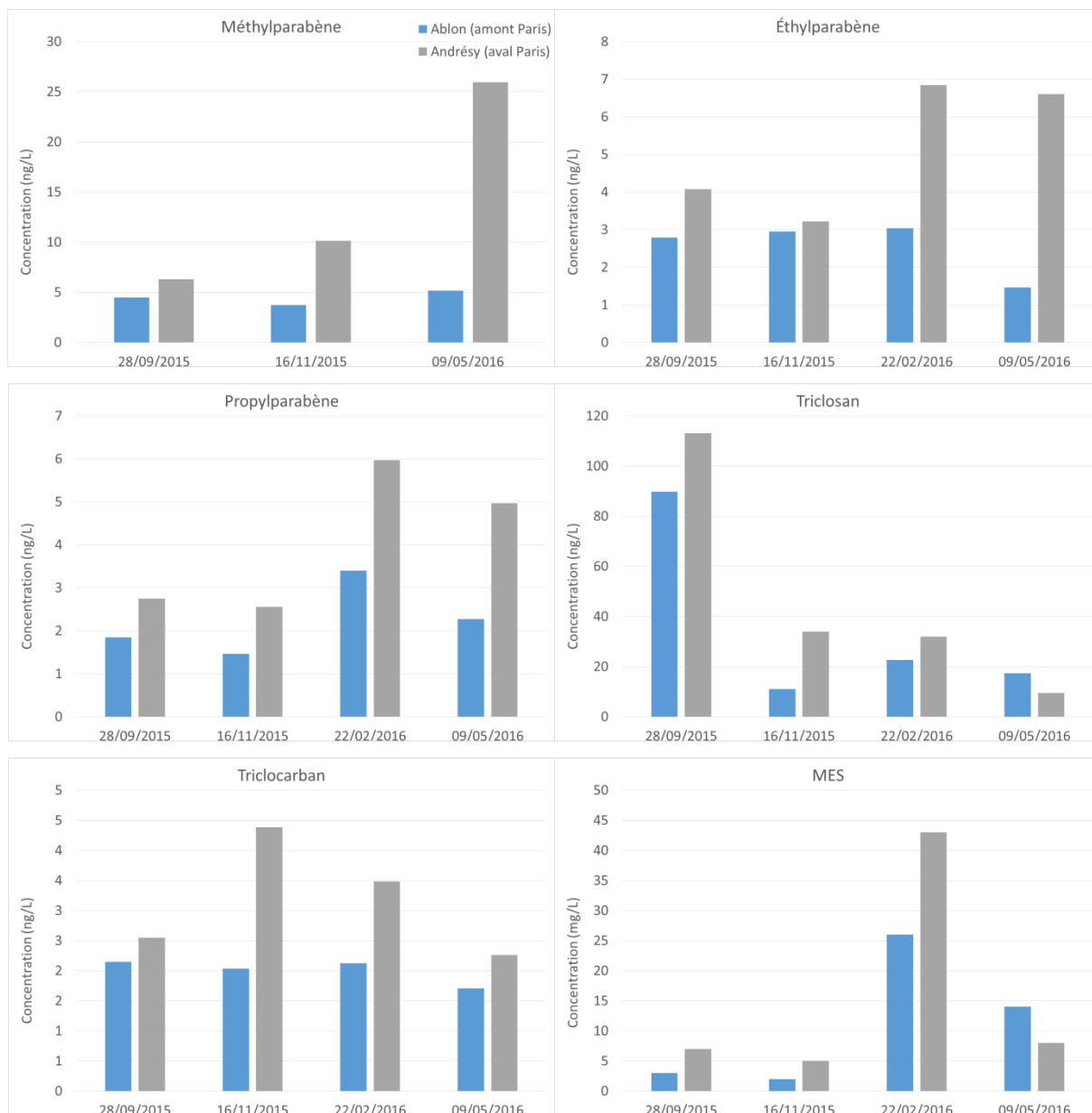


Figure 42 : Comparaison des concentrations totales mesurées entre l'amont (en bleu) et l'aval (en gris) de Paris pour les 4 campagnes d'échantillonnage

La Figure 43 permet de comparer les concentrations dans la phase dissoute (les concentrations totales n'étant pas accessibles pour tous les types d'eau) pour les principaux rejets en Seine (STEP et RUTP) et pour les deux points amont et aval échantillonnés dans la Seine. Les concentrations en parabènes en Seine (amont) sont environ 10 fois moins élevées que dans les rejets de STEP parisiennes et entre environ 400 (MeP) et 200 fois (PrP) moins élevées que dans les RUTP. Pour le TCS (TCC), les différences sont moins grandes entre 2 (6) fois pour les rejets de STEP et 6 (17) fois pour les RUTP.

Cette comparaison serait plus pertinente en flux dont le calcul est une des perspectives envisagées à la suite de ce travail.

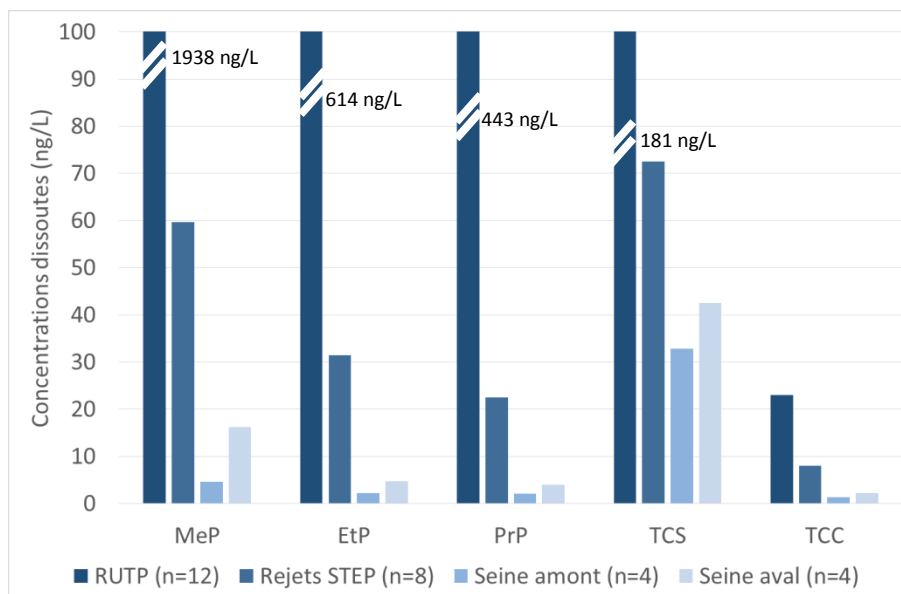


Figure 43 : Concentrations moyennes dissoutes dans les différents rejets en Seine (STEP et RUTP) et dans la Seine

3.1.3. Répartition dissous - particulaire

Les proportions dans les phases dissoute (D%) et particulaire (P%) ont été calculées. Comme pour les eaux grises et les eaux usées, lorsque la concentration en contaminant était inférieure à la LOQ dans une des deux phases, nous avons utilisé la valeur de la LOQ pour le calcul de la répartition dissous - particulaire. Le Tableau 56 synthétise la proportion moyenne (%) en PB retrouvée en phase dissoute dans les eaux de Seine.

Les PB se trouvent majoritairement en phase dissoute avec des proportions allant de 79 % (MeP) à 95 %. Le TCS et le TCC se trouvent respectivement à 85 % et 69 % dans le dissous. Une légère augmentation de la fraction dissoute est observée entre l'amont et l'aval.

Tableau 56 : Proportion moyenne des triclosan, triclocarban et parabènes en phase dissoute pour les eaux de Seine

Composé	Proportion en phase dissoute (%)	
	Ablon	Andrésy
MeP	79	86
EtP	86	93
PrP	95	99
TCS	88	88
TCC	65	72

3.2.Évaluation de la contamination des eaux de surface par les triclosan et triclocarban par échantillonnage passif

L'exposition des membranes pendant 7 jours a permis d'évaluer des concentrations moyennes sur la durée d'exposition. Les taux de récupération des PRC varient entre 13 et 16 % et les blancs « laboratoire » et « terrain » n'étaient pas contaminés. Les concentrations obtenues par échantillonnage passif ainsi que les concentrations dissoutes obtenues par échantillonnage ponctuel sont comparées en Figure 44 pour le TCS et en Figure 45 pour le TCC. La fraction de substance dissoute captée par l'échantillonneur passif varie entre 12 et 35 % pour le TCS et entre 7 et 22 % pour le TCC. La valeur la plus faible de cette fraction a été mesurée à Ablon, le point en amont de Paris, pour les deux substances. Les concentrations en MES et en COD ne permettent pas d'expliquer cette tendance. Cette campagne *in situ* a donc permis de tester l'outil développé dans le cadre du projet Cosmet'eau et de valider son utilisation dans les conditions de la Seine et sur une durée d'exposition de 7 jours. Les membranes polymériques en PDMS ont permis d'estimer une concentration moyenne pendant 7 jours qui est du même ordre de grandeur que la concentration dans le dissous mesurée ponctuellement. Une légère augmentation de la concentration libre dissoute mesurée par échantillonneur passif a été mise en évidence entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Afin de compléter ces premières observations, d'autres campagnes sont nécessaires et sont programmées en 2017.

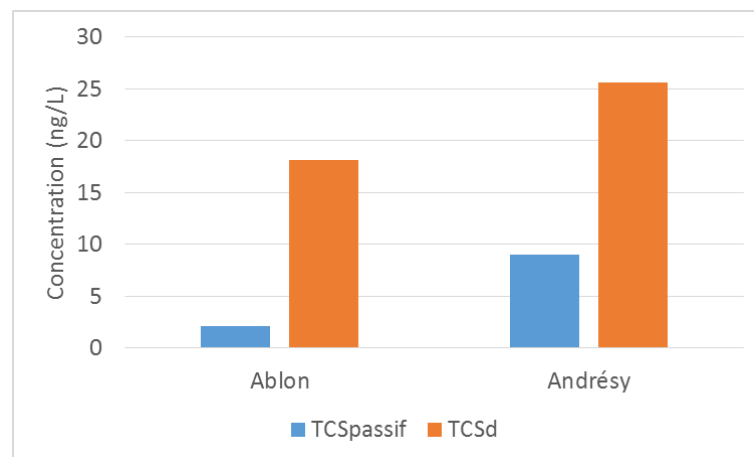


Figure 44 : Comparaison des concentrations en triclosan obtenues par échantillonnage passif et ponctuel, campagne de février 2016 (TCSpassif : concentration moyenne en TCS sur le temps d'exposition mesurée par échantillonneur passif ; TCSd : concentration dissoute en TCS mesurée par échantillonnage ponctuel)

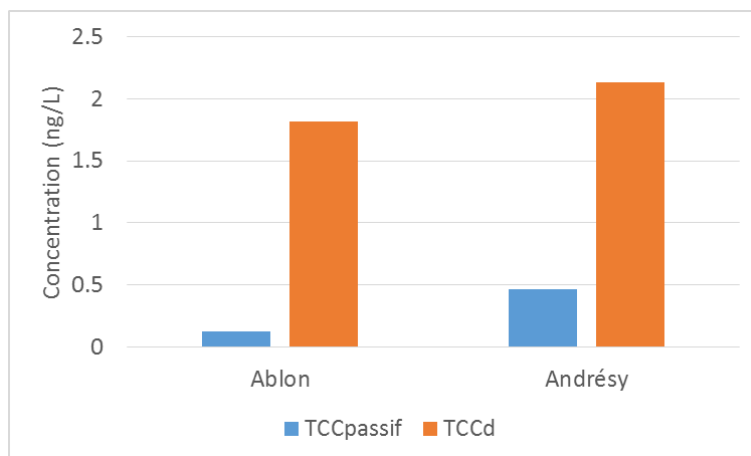


Figure 45 : Comparaison des concentrations en triclocarban obtenues par échantillonnage passif et ponctuel, campagne de février 2016 (TCCpassif : concentration moyenne en TCC sur le temps d'exposition mesurée par échantillonneur passif ; TCCd : concentration dissoute en TCC mesurée par échantillonnage ponctuel)

4. Conclusion sur la contamination de la Seine

Ce travail sur la Seine était un travail exploratoire sur un nombre limité de points et de campagnes. Il visait à évaluer la contamination du milieu récepteur et l'impact des rejets urbains. Un deuxième objectif était de valider l'utilisation des membranes polymériques comme échantillonneur passif pour les TCS et TCC.

Nous avons montré que la Seine est contaminée en parabènes à des concentrations de 13 ng.L⁻¹ (MeP) et 2,2 ng.L⁻¹ (PrP), en TCS (41 ng.L⁻¹) et en TCC (2,6 ng.L⁻¹). Ces concentrations augmentent entre l'amont et l'aval de Paris d'un facteur environ 2. Cette augmentation est liée (i) aux rejets de STEP dont les moyennes des concentrations sont 10 fois plus élevées que dans la Seine pour les parabènes, 2 fois plus élevées pour le TCS et 6 fois plus élevées pour le TCC ; et (ii) aux RUTP dont les concentrations moyennes comparées à celles dans la Seine sont plus de 100 fois plus élevées pour les parabènes, 6 fois plus élevées pour le TCS et 17 fois plus élevées pour le TCC. Une des perspectives de ce travail est d'évaluer les flux annuels de ces rejets de STEP et de RUTP afin de les comparer aux flux transitant en amont et en aval de Paris dans la Seine. Mieux connaître l'importance des différents flux peut permettre aux opérationnels de jouer sur les leviers d'action les plus adaptés.

En ce qui concerne les échantillonneurs passifs, la méthode développée dans le cadre du projet Cosmet'eau a été appliquée avec succès à la Seine pour mesurer la fraction « échantillonneur passif disponible » du TCS et du TCC. Cette fraction est comprise entre 7 % (TCC) et 12 % (TCS) en amont de Paris, et entre 22 % (TCC) et 35 % en aval de Paris. Ces données doivent être complétées par d'autres campagnes.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

1. Conclusions

Cette thèse, intégrée dans le projet Cosmet'eau et la phase 4 (2012-2018) du programme OPUR – plus spécifiquement dans les thèmes 3 sur les *Émissions dans les eaux usées domestiques et industrielles* et 10.2 sur la *Caractérisation des eaux urbaines – vers de nouvelles méthodes chimiques de caractérisation*, apporte de nouveaux éclairages sur la dynamique des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieu urbain sous forte pression anthropique.

Les parabènes, le triclosan et le triclocarban sont des biocides couramment utilisés en tant que conservateur dans de très nombreux produits de consommation courante comme les cosmétiques, les produits alimentaires ou pharmaceutiques, les textiles, les produits d'entretien (Bedoux et al., 2012; Eriksson et al., 2008). Ces produits sont utilisés, comme l'indique leur étymologie « qui tue la vie », dans le but d'éliminer ou d'empêcher le développement de microorganismes dans un produit donné. Cependant, l'effet toxique de ces contaminants ne s'arrête pas aux microorganismes. C'est d'ailleurs ce qu'ont pu mettre en évidence de très nombreuses études avec des effets néfastes (perturbation endocrinienne, effets sur la reproduction, effets génotoxiques et cytotoxiques, toxicité aiguë et chronique, etc.) sur l'Homme, les animaux ou encore les organismes aquatiques (Bedoux et al., 2012; Blair et al., 2000; Byford et al., 2002; Coogan et al., 2007; Coogan and La Point, 2008; Flaherty and Dodson, 2005; Giudice and Young, 2010; Higgins et al., 2009; Kang et al., 2002; Oishi, 2002a, 2002b, 2001; Okubo et al., 2001; Orvos et al., 2002; Raut and Angus, 2010; Routledge et al., 1998; Schettgen, 1999; Snyder et al., 2011; Tamura et al., 2013; TCC-Consortium, 2002). De plus, ces contaminants peuvent se transformer en des composés potentiellement plus toxiques et persistants (Adolfsson-Erici et al., 2002; Bazin et al., 2010; Dobbins et al., 2009; Gomez et al., 2005; Haman, 2014; Lindstrom et al., 2002; Yamamoto et al., 2011).

En dépit de la toxicité des TCS, TCC et PB, et bien que la législation sur l'utilisation de ces composés se soit durcie récemment (règlements n°1004/2014 et n° 358/2014 de la Commission Européenne, Décision d'exécution (UE) 2016/110 de la commission du 27 janvier 2016), ils demeurent autorisés dans l'Union Européenne dans de nombreux produits. De plus, ils ne font l'objet d'aucun suivi réglementaire dans l'environnement.

En France, peu de données sont disponibles sur l'occurrence de ces composés dans l'environnement que ce soit en terme d'origine (eaux grises et eaux vannes), de contamination des eaux usées (Gasperi et al., 2014) ou des eaux de surface (Botta and Dulio, 2014; Gasperi et al., 2014). L'étude menée par (Geara-Matta, 2012) sur les eaux usées dans les émissaires et dans les STEP constituait la référence en France pour 2010.

Au regard de la bibliographie et des manques que nous avons pu identifier mais également pour fournir aux collectivités et pouvoirs publics des éléments leur permettant de déterminer à quels niveaux ils pourraient agir pour diminuer les rejets de TCS, TCC et PB dans l'environnement (diminution à la source ou amélioration des traitements en STEP), ces trois années de thèse ont été consacrées : (i) à la détermination de l'origine de la contamination dans les eaux domestiques, (ii) au suivi de ces micropolluants dans le réseau d'assainissement et à l'étude de leur dynamique lors de l'épuration des eaux usées et (iii) à l'évaluation de la contamination du milieu récepteur par échantillonnage ponctuel et passif.

L'état de l'art a montré que la contamination des eaux grises par les TCS, TCC et PB est peu étudiée. Les rares études (Andersen et al., 2007; Eriksson et al., 2009, 2003; Leal et al., 2010; Palmquist and Hanaeus, 2005) qui s'y sont intéressées ont pour point faible d'avoir échantillonné un mélange d'eaux grises, ce qui ne permet donc pas d'identifier précisément l'origine de la contamination. Pour atteindre cet objectif, nous avons étudié en collaboration avec (Deshayes, 2015) la contamination de plusieurs types d'eau grise pris séparément : eaux de douche (n=19), de lavabo (n=5), de lave-linge (n=11), de lave-vaisselle (n=6) et de vaisselle manuelle (n=5).

Grâce à un protocole d'échantillonnage original faisant appel à des volontaires, nous avons pu identifier trois contributeurs majeurs à la contamination des eaux grises par les PB et TCS : les eaux de douche, lave-linge et lave-vaisselle. À la suite de ces premiers résultats, nous avons voulu identifier de manière précise quelle était l'origine de la contamination des eaux de lave-linge et douche. Les échantillonnages supplémentaires (décomposition) effectués ont permis d'identifier le linge comme la source majoritaire de contamination des eaux de lave-linge par les PB avec des contributions allant de 79 % pour l'isoBuP à 98 % pour le MeP et le PrP. Dans le cas des eaux de douche, les volontaires et les produits apparaissent comme les principales sources de contamination en PB. Pour le TCS, les contributeurs majoritaires sont la baignoire (59 %) et le volontaire (29 %) alors que pour le TCC ce sont la baignoire (36 %) et les produits (61 %).

L'étude exploratoire sur les eaux vannes a montré qu'elles sont contaminées par les TCS, TCC et PB à des concentrations plus faibles que dans les eaux grises, de quelques dizaines de ng.L^{-1} (EtP, PrP et TCC) à quelques centaines de ng.L^{-1} (MeP et TCS). Le flux de PB émis dans les eaux vannes est négligeable comparé à celui émis dans les eaux grises (< 4 %) tandis que le flux de TCS émis dans les eaux vannes représente près de 35 % du flux des eaux grises.

L'étude de l'ensemble des émissaires de l'agglomération parisienne confirme la contamination des eaux usées par les TCS, TCC et PB avec des flux journaliers moyens allant de $1064 \mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le MeP à $13 \mu\text{g.EH}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le TCC. La comparaison des flux journaliers moyens émis en 2010 (Geara-Matta, 2012) et ceux que nous avons obtenus en 2015/2016 montre une diminution des flux émis vers

le réseau d'assainissement d'un facteur compris entre 2 et 3 pour le MeP, l'EtP, le PrP et le TCC et d'un facteur 6-7 pour le BuP et le TCS. Les changements de formulation des produits cosmétiques ainsi que l'apparition de nouvelles réglementations expliquent en partie cette diminution.

Ensuite, nous nous sommes concentrés sur le devenir en STEP à l'échelle de l'ouvrage. Pour cela, nous avons effectué un suivi (N=3 campagnes) des concentrations en TCS et PB au cours de chaque étape du traitement de la STEP Seine Centre. Dans le cas du TCS, aucune diminution n'est observée après le prétraitement tandis que le traitement primaire (décantation physico-chimique lamellaire) contribue majoritairement à son abattement. Pour les PB, c'est au cours du premier étage du traitement biologique (Biofor 1) que les PB sont abattus avec en sortie du Biofor 1 toutes les concentrations sous la LOQ ou très proches de cette dernière. La majorité des PB dissous est donc abattue au cours du traitement secondaire.

L'efficacité épuratoire des STEP de Seine Centre et Seine Aval a été comparée. Les traitements appliqués dans les deux STEP permettent un abattement élevé des PB (> 95 % dans le cas des PB à chaîne courte). L'abattement du TCS est quant à lui plus faible compris entre 54 et 75 %. Ces abattements contribuent aux rejets de TCS, TCC et PB dans le milieu récepteur. En effet, dans les rejets des STEP Seine Centre et Seine Aval, le TCS et le MeP ont été mesurés à des concentrations moyennes de 138 ng.L⁻¹ (TCS) et 70 ng.L⁻¹ (MeP). Quant à l'EtP et au PrP, ils présentent des niveaux moyens de 39 ng.L⁻¹ et 34 ng.L⁻¹, respectivement. Néanmoins la mise en place de traitement tertiaire tel que le pilote Carboplus[®] que nous avons étudié est une solution envisageable pour limiter le transfert des PB, TCS et TCC en Seine. En effet, dans le cas où Carboplus[®] fonctionnait avec du charbon actif en poudre, les PB étaient abattus à plus de 70 % par rapport à la qualité du rejet actuel, tandis que le TCS présentait des abattements compris entre 18 et 29 %. Dans le cas du charbon actif micro-grain, des abattements plus faibles ont été observés pour les PB : 28-77 % (MeP), 20-85 % (EtP) et le TCS (30-38 %). Le TCC est mieux abattu par ce procédé avec des rendements épuratoires de 63 à 86 %.

L'étude des rejets urbains par temps de pluie (déversoirs d'orage) a permis de confirmer qu'ils constituaient une source importante de contamination pour le milieu. L'étude que nous avons menée sur les déversoirs d'orage de Clichy, La Briche et Alma a mis en évidence des concentrations importantes en PB (jusqu'à quelques µg.L⁻¹) et en TCS (jusqu'à quelques centaines de ng.L⁻¹). La combinaison des rejets de STEP, par temps sec et par temps de pluie, et des déversoirs d'orage contribue à augmenter les niveaux en PB, TCS et TCC de la Seine. Cela a été mis en évidence lors du suivi de stations de mesure en amont et aval de Paris.

Ainsi la Seine est contaminée par les PB avec des concentrations entre 13 ng.L⁻¹ (MeP) et 2,2 ng.L⁻¹ (PrP), en TCS (41 ng.L⁻¹) et en TCC (2,6 ng.L⁻¹). Ces concentrations augmentent entre l'amont et l'aval de Paris d'un facteur environ 2. Cette augmentation est liée (i) aux rejets de STEP dont les moyennes des concentrations sont 10 fois plus élevées que dans la Seine pour les parabènes, 2 fois plus élevées

pour le TCS et 6 fois plus élevées pour le TCC, et (ii) aux RUTP dont les concentrations moyennes comparées à celles dans la Seine sont plus de 100 fois plus élevées pour les parabènes, 6 fois plus élevées pour le TCS et 17 fois plus élevées pour le TCC.

En ce qui concerne les échantillonneurs passifs, la méthode développée dans le cadre du projet Cosmet'eau a été appliquée avec succès à la Seine pour mesurer la fraction « échantillonneur passif disponible » du TCS et du TCC. Cette fraction est comprise entre 7 % (TCC) et 12 % (TCS) en amont de Paris, et entre 22 % (TCC) et 35 % en aval de Paris.

2. Perspectives

Suite à la réalisation de ce travail sur la dynamique des parabènes, triclosan et triclocarban dans le continuum eaux grises - milieu récepteur, plusieurs points restent à approfondir.

La contamination des eaux grises a été étudiée sur un panel de 46 échantillons. Néanmoins, nous avons constaté une variabilité importante des concentrations que ce soit entre les différents types d'eau grise ou au sein d'une même eau grise. Cette variabilité provient du fait que à chaque personne est associée des pratiques de consommation différentes, que ce soit sur la quantité de produit ou bien encore la nature des produits utilisés (avec ou sans parabène, bio...). Afin de pouvoir intégrer au mieux cette variabilité, un nombre plus important d'échantillons permettrait d'obtenir une meilleure estimation de la contamination des eaux grises.

Concernant la décomposition des eaux de lave-linge, le linge est apparu comme étant la source majoritaire de contamination des eaux de lave-linge. La question qui se pose à nous maintenant est : d'où vient la contamination du linge par les PB. Est-ce un transfert depuis la peau du volontaire ou bien un dépôt atmosphérique qui se produirait en journée lorsque les vêtements sont portés ? Le linge contiendrait-il des PB ? Des expérimentations supplémentaires permettraient de répondre à ces interrogations. On pourrait envisager de laver des vêtements neufs et déjà portés plusieurs fois à la suite sans lessive afin de suivre le niveau rejeté lavage après lavage.

Les eaux de lave-vaisselle font parties, avec les eaux de lave-linge et douche, des contributeurs majoritaires à la contamination des eaux grises. De la même manière que les décompositions effectuées pour les eaux de douche et lave-linge, décomposer les eaux de lave-vaisselle permettrait de connaître l'origine de la contamination (nourriture, produits nettoyants ou encore le lave-vaisselle).

L'étude sur la contamination des eaux usées a été effectuée par temps sec. Il serait intéressant de voir l'impact de la pluie sur les niveaux de contamination dans le cas où le réseau d'assainissement est de type unitaire. De même, par temps de pluie, les STEP « dégradent » volontairement le niveau de

traitement des eaux usées afin de pouvoir traiter un plus gros volume d'eau. Là encore, il serait intéressant d'étudier les abattements en TCS, TCC et PB dans ces conditions.

Une autre perspective de ce travail est d'évaluer les flux annuels des rejets de STEP et de RUTP afin de les comparer aux flux transitant en amont et en aval de Paris dans la Seine. Mieux connaître l'importance des différents flux permettrait aux opérationnels de déterminer des leviers d'action adaptés. Enfin, effectuer un bilan des flux à l'échelle de l'agglomération en partant des eaux domestiques pour arriver au milieu récepteur est également une perspective de ce travail.

Les échantillonneurs passifs dédiés au suivi du TCS et du TCC étant désormais opérationnels, il convient de continuer les campagnes d'échantillonnage pour pouvoir avoir une meilleure représentativité de la contamination de la Seine.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adolfsson-Erici, M., Pettersson, M., Parkkonen, J., Sturve, J., 2002. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere* 46, 1485–1489. doi:10.1016/s0045-6535(01)00255-7
- Aguera, A., Fernandez-Alba, A., Piedra, L., Mezcua, M., Gomez, M., 2003. Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *Anal. Chim. ACTA* 480, 193–205. doi:10.1016/S0003-2670(03)00040-0
- Akomeah, F., Nazir, T., Martin, G.P., Brown, M.B., 2004. Effect of heat on the percutaneous absorption and skin retention of three model penetrants. *Eur. J. Pharm. Sci.* 21, 337–345. doi:10.1016/j.ejps.2003.10.025
- Albero, B., Pérez, R.A., Sánchez-Brunete, C., Tadeo, J.L., 2012. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). *J. Hazard. Mater.* 239-240, 48–55. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.017
- Alslev, B., Korsgaard, B., Bjerregaard, P., 2005. Estrogenicity of butylparaben in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* exposed via food and water. *Aquat. Toxicol.* 72, 295–304. doi:10.1016/j.aquatox.2005.01.005
- Andersen, F.A., 2008. Final Amended Report on the Safety Assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Isopropylparaben, Butylparaben, Isobutylparaben, and Benzylparaben as used in Cosmetic Products. *Int. J. Toxicol.* 27, 1–82. doi:10.1080/10915810802548359
- Andersen, H.R., Lundsbye, M., Wedel, H.V., Eriksson, E., Ledin, A., 2007. Estrogenic personal care products in a greywater reuse system. *Water Sci. Technol.* 56, 45–49. doi:10.2166/wst.2007.821
- ANSES, 2015. Analyse des risques sanitaires liés à la réutilisation d’eaux grises pour des usages domestiques, Avis de l’Anses Rapport d’expertise collective. Édition scientifique.
- Antonopoulou, G., Kirkou, A., Stasinakis, A.S., 2013. Quantitative and qualitative greywater characterization in Greek households and investigation of their treatment using physicochemical methods. *Sci. Total Environ.* 454, 426–432. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.045
- Asimakopoulos, A.G., Thomaidis, N.S., Kannan, K., 2014. Widespread occurrence of bisphenol A diglycidyl ethers, p-hydroxybenzoic acid esters (parabens), benzophenone type-UV filters, triclosan, and triclocarban in human urine from Athens, Greece. *Sci. Total Environ.* 470, 1243–1249. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.089
- Balmer, M.E., Poiger, T., Droz, C., Romanin, K., Bergqvist, P.A., Müller, M.D., Buser, H.R., 2004. Occurrence of methyl triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan, in fish from various lakes in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 38, 390–395. doi:10.1021/es030068p
- Balmer, M.E., Poiger, T., Droz, C., Romanin, K., Bergqvist, P.-A., Müller, M.D., Buser, H.-R., 2004. Occurrence of methyl triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan, in fish from various lakes in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 38, 390–395.
- Bazin, I., Gadal, A., Touraud, E., Roig, B., 2010. Hydroxy Benzoate Preservatives (Parabens) in the Environment: Data for Environmental Toxicity Assessment, in: Fatta-Kassinos, D., Bester, K., Kümmerer, K. (Eds.), *Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 245–257.
- Bedoux, G., Roig, B., Thomas, O., Dupont, V., Le Bot, B., 2012. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1044–1065. doi:10.1007/s11356-011-0632-z

- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.E., Park, H.S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Sci. Total Environ.* 409, 4351–4360. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.015
- Benjamin, E., James, T., Bailey, B.L., Watkins, K., Shelton, J., Saito, C., Lack, J., Love, E., Benjamin, E., 2009. Computational evaluation of Triclosan (R) derivatives. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 238.
- Bester, K., 2005. Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 49, 9–17. doi:10.1007/s00244-004-0155-4
- Bester, K., 2003. Triclosan in a sewage treatment process - balances and monitoring data. *Water Res.* 37, 3891–3896. doi:10.1016/s0043-1354(03)00335-x
- Bjerregaard, P., Andersen, D.N., Pedersen, K.L., Pedersen, S.N., Korsgaard, B., 2003. Estrogenic effect of propylparaben (propylhydroxybenzoate) in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* after exposure via food and water. *Comp. Biochem. Physiol. C-Toxicol. Pharmacol.* 136, 309–317. doi:10.1016/j.cca.2003.10.004
- Blair, R.M., Fang, H., Branham, W.S., Hass, B.S., Dial, S.L., Moland, C.L., Tong, W.D., Shi, L.M., Perkins, R., Sheehan, D.M., 2000. The estrogen receptor relative binding affinities of 188 natural and xenochemicals: Structural diversity of ligands. *Toxicol. Sci.* 54, 138–153. doi:10.1093/toxsci/54.1.138
- Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 46, 1157–1161. doi:10.1016/s0045-6535(01)00200-4
- Botta, F., Alliot, F., Dulio, V., Lestremau, F., Chevreuril, M., 2014. Parabens in water and sediment: occurrence in river and lakes in different rural and urban environments. Presented at the 24. SETAC Europe annual meeting “Science across bridges, borders and boundaries,” Bâle, SUISSE.
- Botta, F., Dulio, V., 2014. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la Métropole et des DOM (Convention Onema - Ineris No. DRC-13-136939-12927A).
- Brausch, J.M., Rand, G.M., 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82, 1518–1532. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.018
- Bressy, A., Bonnaud, B., Garrigue-Antar, L., Gomez, E., Marconi, A., Morin, C., Paulic, L., Rocher, V., Waldman, P., Zedek, S., Moilleron, R., 2016a. Méthodologies chimiques et écotoxicologiques pour évaluer l'impact des changements de pratiques dans les cosmétiques sur la qualité des milieux aquatiques (Livrable 2.1 du projet Comset'eau).
- Bressy, A., Carré, C., Caupos, É., de Gouvello, B., Deroubaix, J.-F., Deutsch, J.-C., Mailler, R., Marconi, A., Neveu, P., Paulic, L., Pichon, S., Rocher, V., Severin, I., Soyer, M., Moilleron, R., 2016b. Cosmet'eau—Changes in the personal care product consumption practices: from whistle-blowers to impacts on aquatic environments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 13581–13584. doi:10.1007/s11356-016-6794-y
- Bullermann M., L.F.K., Mehlhart G., Klaus U., 2001. Grau- und regenwassernutzung kassel-hasenhecke hygienische und betriebstechnische begleituntersuchungen.
- Byford, J.R., Shaw, L.E., Drew, M.G.B., Pope, G.S., Sauer, M.J., Darbre, P.D., 2002. Oestrogenic activity of parabens in MCF7 human breast cancer cells. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 80, 49–60. doi:10.1016/s0960-0760(01)00174-1
- Calafat, A.M., Ye, X., Wong, L.-Y., Bishop, A.M., Needham, L.L., 2010. Urinary Concentrations of Four Parabens in the US Population: NHANES 2005-2006. *Environ. Health Perspect.* 118, 679–685. doi:10.1289/ehp.0901560
- Calafat, A.M., Ye, X., Wong, L.Y., Reidy, J.A., Needham, L.L., 2008. Urinary concentrations of Triclosan in the US population: 2003-2004. *Environ. Health Perspect.* 116, 303–307. doi:10.1289/ehp.10768
- Canada., G. du, 2012. Rapport d'évaluation préliminaire pour TCS - No CAS : 3390-34-5 -, Environnement Canada.

- Canosa, P., Rodriguez, I., Rubi, E., Bollain, M.H., Cela, R., 2006. Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level. *J. Chromatogr. A* 1124, 3–10. doi:10.1016/j.chroma.2006.03.045
- Carballa, M., Omil, F., Alder, A.C., Lema, J.M., 2006. Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products. *WATER Sci. Technol.* 53, 109–117. doi:10.2166/wst.2006.241
- Carey, D.E., McNamara, P.J., 2015. The impact of triclosan on the spread of antibiotic resistance in the environment. *Front. Microbiol.* 5. doi:10.3389/fmicb.2014.00780
- Carmona, E., Andreu, V., Picó, Y., 2014. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Sci. Total Environ.* 484, 53–63. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.085
- Casanova, L., Gerba, C., Karpiscak, M., 2001. Chemical and microbial characterization of household graywater. *J. Environ. Sci. Health PART -TOXICHAZARDOUS Subst. Environ. Eng.* 36, 395–401. doi:10.1081/ESE-100103471
- CEAEQ, 2009. Recherche et dénombrement simultané des coliformes fécaux et d'Escherichia coli dans l'eau potable avec le milieu de culture MI; méthode par filtration sur membrane. Gouvernement du Québec.
- Chen, Z.F., Ying, G.G., Lai, H.J., Chen, F., Su, H.C., Liu, Y.S., Peng, F.Q., Zhao, J.L., 2012. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 3175–3188. doi:10.1007/s00216-012-6444-2
- Chew, B.H., Cadieux, P.A., Knudsen, B.E., DeJong, K., Rowe, E., Reid, G., Denstedt, J.D., 2005. Triclosan loaded ureteral stents reduce *Proteus mirabilis* 296 infection in a rabbit UTI model. *J. Urol.* 173, 426–426.
- Chiaia-Hernandez, A.C., Krauss, M., Hollender, J., 2013. Screening of Lake Sediments for Emerging Contaminants by Liquid Chromatography Atmospheric Pressure Photoionization and Electrospray Ionization Coupled to High Resolution Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 47, 976–986. doi:10.1021/es303888v
- Clara, M., Gans, O., Windhofer, G., Krenn, U., Hartl, W., Braun, K., Scharf, S., Scheffknecht, C., 2011. Occurrence of polycyclic musks in wastewater and receiving water bodies and fate during wastewater treatment. *CHEMOSPHERE* 82, 1116–1123. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.041
- Clariant, 2007. Your choice for Product Safety Personal Care Preservatives.
- Coogan, M.A., Edziyie, R.E., La Point, T.W., Venables, B.J., 2007. Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater, treatment plant receiving stream. *Chemosphere* 67, 1911–1918. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.027
- Coogan, M.A., La Point, T.W., 2008. Snail bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyltriclosan in a North Texas, USA, stream affected by wastewater treatment plant runoff. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1788–1793. doi:10.1897/07-374.1
- Coquery, M., 2009. Le contrôle et la réduction des apports de substances chimiques vers les milieux aquatiques: Panorama des programmes en cours, en France et en Europe. *Echniques Sci. Méthodes* 18–32.
- Coquery, M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., BUDZINSKI, H., MIÈGE, C., ESPERANZA, M., SOULIER, C., CHOUBERT, J., 2011. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. *Tech. Sci. Méthodes* 19.
- Darbre, P.D., Aljarrah, A., Miller, W.R., Coldham, N.G., Sauer, M.J., Pope, G.S., 2004. Concentrations of parabens in human breast tumours. *J. Appl. Toxicol.* 24, 5–13. doi:10.1002/jat.958
- DeLeo, P.C., Sedlak, R.I., 2014. Comment on “On the Need and Speed of Regulating Triclosan and Triclocarban in the United States.” *Environ. Sci. Technol.* 48, 11021–11022. doi:10.1021/es503494j

- Deshayes, S., 2015. Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination. University of Paris-Est.
- Deshayes, S., Bigourie, M., Eudes, V., Droguet, C., Moilleron, R., 2015. Caractérisation des eaux grises (I). Cas des paramètres généraux. S. Deshayes, M. Bigourie, V. Eudes, C. Droguet, R. Moilleron. *Tech. Sci. Méthodes* 41–66. doi:<http://dx.doi.org/10.1051/tsm/201512041>
- Dobbins, L.L., Usenko, S., Brain, R.A., Brooks, B.W., 2009. PROBABILISTIC ECOLOGICAL HAZARD ASSESSMENT OF PARABENS USING DAPHNIA MAGNA AND PIMEPHALES PROMELAS. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2744–2753.
- Dodson, R.E., Nishioka, M., Standley, L.J., Perovich, L.J., Brody, J.G., Rudel, R.A., 2012. Endocrine Disruptors and Asthma-Associated Chemicals in Consumer Products. *Environ. Health Perspect.* 120, 935–943. doi:10.1289/ehp.1104052
- EFSA, E.F.S.A., 2004. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the Commission related to a 3rd list of substances for food contact materials. *EFSA J.* 37, 7.
- El Hussein, S., Muret, P., Berard, M., Makki, S., Humbert, P., 2007. Assessment of principal parabens used in cosmetics after their passage through human epidermis-dermis layers (ex-vivo study). *Exp. Dermatol.* 16, 830–836. doi:10.1111/j.1600-0625.2007.00625.x
- El-Shafai, S.A., El-Gohary, F.A., Nasr, F.A., van der Steen, N.P., Gijzen, H.J., 2007. Nutrient recovery from domestic wastewater using a UASB-duckweed ponds system. *Bioresour. Technol.* 98, 798–807. doi:10.1016/j.biortech.2006.03.011
- Emestox, 2013. Livrable D 4.5 - Utilisation et performances des membranes polymériques pour l'échantillonnage passif de composés organiques hydrophobes : paramètres cinétiques, méthodes pour la quantification des concentrations dans le milieu.
- Emestox, 2010. Livrable D1.3 - Échantillonnage passif des contaminants dans l'eau: bilans des méthodes et des applications in situ.
- Eriksson, E., Andersen, H.R., Ledin, A., 2008. Substance flow analysis of parabens in Denmark complemented with a survey of presence and frequency in various commodities. *J Hazard Mater* 156, 240–59. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.022
- Eriksson, E., Andersen, H.R., Madsen, T.S., Ledin, A., 2009. Greywater pollution variability and loadings. *Ecol. Eng.* 35, 661–669. doi:10.1016/j.ecoleng.2008.10.015
- Eriksson, E., Auffarth, K., Eilersen, A.M., Henze, M., Ledin, A., 2003. Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. *Water Sa* 29, 135–146.
- Eriksson, E.A., Karina Pipaluk Solvejg; Henze, Mogens; Ledin, Anna, 2002. Characteristics of grey wastewater. *Urban Water Vol 4 No 1 2002 P 85-104* 4, 85–104.
- Escalada, M.G., Russell, A.D., Maillard, J.Y., Ochs, D., 2005. Triclosan-bacteria interactions: single or multiple target sites? *Lett. Appl. Microbiol.* 41, 476–481. doi:10.1111/j.1472-765X.2005.01790.x
- Esteve-Turrillas, F.A., Pastor, A., Yusa, V., de la Guardia, M., 2007. Using semi-permeable membrane devices as passive samplers. *Trac-Trends Anal. Chem.* 26, 703–712. doi:10.1016/j.trac.2007.05.006
- Fernandez, X., Merck, Florence, Kerdudo, A., 2012. Conservateurs pour cosmétiques - Généralités et conservateurs antimicrobiens. *Tech. Ing.* 1–21.
- Ficheux, A.S., Wesolek, N., Chevillotte, G., Roudot, A.C., 2015. Consumption of cosmetic products by the French population. First part: Frequency data. *Food Chem. Toxicol.* 78, 159–169. doi:10.1016/j.fct.2015.01.016
- Fiss, E.M., Rule, K.L., Vikesland, P.J., 2007. Formation of chloroform and other chlorinated byproducts by chlorination of triclosan-containing antibacterial products. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2387–2394. doi:10.1021/es0622271
- Flaherty, C.M., Dodson, S.I., 2005. Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival, growth, and reproduction. *Chemosphere* 61, 200–207. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.016

- Frederiksen, H., Jorgensen, N., Andersson, A.-M., 2011. Parabens in urine, serum and seminal plasma from healthy Danish men determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 21, 262–271. doi:10.1038/jes.2010.6
- Friedler, E., 2004. Quality of individual domestic greywater streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities. *Environ. Technol.* 25, 997–1008.
- Fu, W.J., Franco, A., Trapp, S., 2009. METHODS FOR ESTIMATING THE BIOCONCENTRATION FACTOR OF IONIZABLE ORGANIC CHEMICALS. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1372–1379.
- Gao, Y.P., Ji, Y.M., Li, G.Y., An, T.C., 2016. Theoretical investigation on the kinetics and mechanisms of hydroxyl radical-induced transformation of parabens and its consequences for toxicity: Influence of alkyl-chain length. *Water Res.* 91, 77–85. doi:10.1016/j.watres.2015.12.056
- Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G., Moilleron, R., 2014. First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). *Sci. Total Environ.* 493, 854–861. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.079
- Gatidou, G., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., Lekkas, T.D., 2007. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1138, 32–41. doi:10.1016/j.chroma.2006.10.037
- Gautam, P., Carsella, J.S., Kinney, C.A., 2014. Presence and transport of the antimicrobials triclocarban and triclosan in a wastewater-dominated stream and freshwater environment. *Water Res.* 48, 247–256. doi:10.1016/j.watres.2013.09.032
- Geara-Matta, D., 2012. Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth. Université Paris-Est, Champs-sur-Marne.
- Gilbert Pawlik, S., 2011. Devenir des polybromodiphényléthers 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.
- Giudice, B.D., Young, T.M., 2010. THE ANTIMICROBIAL TRICLOCARBAN STIMULATES EMBRYO PRODUCTION IN THE FRESHWATER MUDSNAIL POTAMOPYRGUS ANTIPODARUM. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 966–970. doi:10.1002/etc.105
- Gomez, E., Pillon, A., Fenet, H., Rosain, D., Duchesne, M.J., Nicolas, J.C., Balaguer, P., Casellas, C., 2005. Estrogenic Activity of Cosmetic Components in Reporter Cell Lines: Parabens, UV Screens, and Musks. *J. Toxicol. Environ. Health A* 68, 239–251. doi:10.1080/15287390590895054
- Gonzalez-Marino, I., Benito Quintana, J., Rodriguez, I., Cela, R., 2009. Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *RAPID Commun. MASS Spectrom.* 23, 1756–1766. doi:10.1002/rcm.4069
- González-Mariño, I., Quintana, J.B., Rodríguez, I., Cela, R., 2011a. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). *Water Res.* 45, 6770–6780. doi:10.1016/j.watres.2011.10.027
- González-Mariño, I., Quintana, J.B., Rodríguez, I., Schrader, S., Moeder, M., 2011b. Fully automated determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in wastewater by microextraction by packed sorbents and gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 684, 59–66. doi:10.1016/j.aca.2010.10.049
- Grabic, R., Jurcikova, J., Tomsejova, S., Ocelka, T., Halirova, J., Hypr, D., Kodes, V., 2010. Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svatka and Svitava rivers in the Czech Republic. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 550–555. doi:10.1002/etc.85
- Gross, A., Azulai, N., Oron, G., Ronen, Z., Arnold, M., Nejidat, A., 2005. Environmental impact and health risks associated with greywater irrigation: a case study. *Water Sci. Technol.* 52, 161–169.
- Guillen, J., Bernabeu, A., Shapiro, S., Villalain, J., 2004. Location and orientation of Triclosan in phospholipid model membranes. *Eur. Biophys. J. Biophys. Lett.* 33, 448–453. doi:10.1007/s00249-003-0378-8

- Halalsheh, M., Dalahmeh, S., Sayed, M., Suleiman, W., Shareef, M., Mansour, M., Safi, M., 2008. Grey water characteristics and treatment options for rural areas in Jordan. *Bioresour. Technol.* 99, 6635–6641. doi:10.1016/j.biortech.2007.12.029
- Halden, R.U., 2014a. Response to Comment on “On the Need and Speed of Regulating Triclosan and Triclocarban in the United States.” *Environ. Sci. Technol.* doi:10.1021/es5041333
- Halden, R.U., 2014b. On the Need and Speed of Regulating Triclosan and Triclocarban in the United States. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3603–3611. doi:10.1021/es500495p
- Halden, R.U., Paull, D.H., 2005. Co-Occurrence of Triclocarban and Triclosan in U.S. Water Resources. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1420–1426. doi:10.1021/es049071e
- Halden, R.U., Paull, D.H., 2004. Analysis of Triclocarban in Aquatic Samples by Liquid Chromatography Electro-spray Ionization Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4849–4855. doi:10.1021/es049524f
- Haman, C., 2014. Les parabènes dans l’eau : introduction dans l’environnement, occurrence et toxicité. Université de Lorraine.
- Haman, C., Dauchy, X., Rosin, C., Munoz, J.F., 2015. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Res.* 68, 1–11. doi:10.1016/j.watres.2014.09.030
- Hassine, A.I.H., 2014. Evaluation de l’activité oestrogénique de contaminants et développement d’un bio-récepteur d’affinité pour la détection d’une xéno-hormone. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Heidler, J., Halden, R.U., 2007. Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere* 66, 362–369. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.066
- Heidler, J., Sapkota, A., Halden, R.U., 2006. Partitioning, Persistence, and Accumulation in Digested Sludge of the Topical Antiseptic Triclocarban during Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3634–3639. doi:10.1021/es052245n
- Helm, P.A., Howell, E.T., Li, H., L. Metcalfe, T., M. Chomicki, K., D. Metcalfe, C., 2012. Influence of nearshore dynamics on the distribution of organic wastewater-associated chemicals in Lake Ontario determined using passive samplers. *J. Great Lakes Res.* 38, 105–115. doi:10.1016/j.jglr.2012.01.005
- Henze, M., Loosdrecht, M.C.M. van, Ekama, G.A., Brdjanovic, D. (Eds.), 2008. Biological wastewater treatment: principles, modelling and design - Chapter 3. IWA Publishing, London.
- Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C.J.N., 2011. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Res.* 45, 2887–2896. doi:10.1016/j.watres.2011.03.009
- Higgins, C.P., Paesani, Z.J., Chalew, T.E.A., Halden, R.U., 2009. BIOACCUMULATION OF TRICLOCARBAN IN LUMBRICULUS VARIEGATUS. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2580–2586.
- Hoque, M.E., Cloutier, F., Arcieri, C., McInnes, M., Sultana, T., Murray, C., Vanrolleghem, P.A., Metcalfe, C.D., 2014. Removal of selected pharmaceuticals, personal care products and artificial sweetener in an aerated sewage lagoon. *Sci. Total Environ.* 487, 801–812. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.063
- Hua, W.Y., Bennett, E.R., Letcher, R.J., 2005. Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. *Environ. Int.* 31, 621–630. doi:10.1016/j.envint.2004.10.019
- Huckins et al., 2002. Monitor of organic chemicals in the environment. Semipermeable membrane devices.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices. Springer, New York.
- INERIS, 2012. INERIS : NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE TRICLOSAN– n° CAS : 3380-34-5.
- Inui, M., Adachi, T., Takenaka, S., Inui, H., Nakazawa, M., Ueda, M., Watanabe, H., Mori, C., Iguchi, T., Miyatake, K., 2003. Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*). *Toxicology* 194, 43–50. doi:10.1016/s0300-483x(03)00340-8

- Jamrah, A., Al-Futaisi, A., Prathapar, S., Al Harrasi, A., 2008. Evaluating greywater reuse potential for sustainable water resources management in Oman. *Environ. Monit. Assess.* 137, 315–327. doi:10.1007/s10661-007-9767-2
- Janjua, N.R., Mortensen, G.K., Andersson, A.-M., Kongshoj, B., Wulf, H.C., 2007. Systemic Uptake of Diethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate, and Butyl Paraben Following Whole-Body Topical Application and Reproductive and Thyroid Hormone Levels in Humans. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5564–5570. doi:10.1021/es0628755
- Jefferson, B., Palmer, A., Jeffrey, P., Stuetz, R., Judd, S., 2004. Grey water characterisation and its impact on the selection and operation of technologies for urban reuse. *Water Sci. Technol.* 50, 157–164.
- Jiawkok, S., Ittisupornrat, S., Charudacha, C., Nakajima, J., 2013. The potential for decentralized reclamation and reuse of household greywater in peri-urban areas of Bangkok. *Water Environ. J.* 27, 229–237. doi:10.1111/j.1747-6593.2012.00355.x
- Jonkers, N., Kohler, H.P.E., Dammshausen, A., Giger, W., 2009. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. *Environ. Pollut.* 157, 714–723. doi:10.1016/j.envpol.2008.11.029
- Justinger, C., Moussavian, M.R., Schlueter, C., Kopp, B., Kollmar, O., Schilling, M.K., 2009. Antibiotic coating of abdominal closure sutures and wound infection. *Surgery* 145, 330–334. doi:10.1016/j.surg.2008.11.007
- Kafi-Benyahia, M., 2006. Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines des polluants de temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Ecole nationale des ponts et chaussées.
- Kang, K.S., Che, J.H., Ryu, D.Y., Kim, T.W., Li, G.X., Lee, Y.S., 2002. Decreased sperm number and motile activity on the F1 offspring maternally exposed to butyl p-hydroxybenzoic acid (butyl paraben). *J. Vet. Med. Sci.* 64, 227–235. doi:10.1292/jvms.64.227
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *WATER Res.* 43, 363–380. doi:10.1016/j.watres.2008.10.047
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2008. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 1293–1308. doi:10.1007/s00216-008-1854-x
- Kibbey, T.C.G., Chen, L., Sabatini, D.A., Mills, M.A., Nietch, C., 2010. Model stream channel testing of a UV-transparent polymer-based passive sampler for ultra-low-cost water screening applications. *Chemosphere* 80, 908–913. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.06.035
- Kibbey, T.C.G., Chen, L., Singhaputtangkul, N., Sabatini, D.A., 2009. A UV-transparent passive concentrator/spectrum deconvolution method for simultaneous detection of endocrine disrupting chemicals (EDCs) and related contaminants in natural waters. *Chemosphere* 76, 1249–1257. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.05.016
- Kim, J., Song, I., Oh, H., Jong, J., Park, J., Choung, Y., 2009. A laboratory-scale graywater treatment system based on a membrane filtration and oxidation process - characteristics of graywater from a residential complex. *Desalination* 238, 347–357. doi:10.1016/j.desal.2008.08.001
- Kimura, K., Kameda, Y., Yamamoto, H., Nakada, N., Tamura, I., Miyazaki, M., Masunaga, S., 2014. Occurrence of preservatives and antimicrobials in Japanese rivers. *Chemosphere* 107, 393–399. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.008
- Klamerth, N., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Application of photo-fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1792–1798.
- Kolpin, D., Skopec, M., Meyer, M., Furlong, E., Zaugg, S., 2004. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Sci. TOTAL Environ.* 328, 119–130. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.01.015

- Kookana, R.S., Ying, G.-G., Waller, N.J., 2011. Triclosan: its occurrence, fate and effects in the Australian environment. *WATER Sci. Technol.* 63, 598–604. doi:10.2166/wst.2011.205
- Kupper, T., Plagellat, C., Braendli, R.C., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2006. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *WATER Res.* 40, 2603–2612. doi:10.1016/j.watres.2006.04.012
- Leal, L.H., Vieno, N., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C.J.N., 2010. Occurrence of Xenobiotics in Gray Water and Removal in Three Biological Treatment Systems. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6835–6842. doi:10.1021/es101509e
- Lee, D.G., Cho, K.-C., Chu, K.-H., 2015. Removal of triclosan in nitrifying activated sludge: Effects of ammonia amendment and bioaugmentation. *CHEMOSPHERE* 125, 9–15. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.085
- Lee, H.B., Peart, T.E., Svoboda, M.L., 2005. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1094, 122–129. doi:10.1016/j.chroma.2005.07.070
- Liao, C., Chen, L., Kannan, K., 2013. Occurrence of parabens in foodstuffs from China and its implications for human dietary exposure. *Environ. Int.* 57–58, 68–74. doi:10.1016/j.envint.2013.04.001
- Li, F., Wichmann, K., Otterpohl, R., 2009. Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses. *Sci. TOTAL Environ.* 407, 3439–3449. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.02.004
- Li, H., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., 2010. Sampling in the Great Lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 751–762. doi:10.1002/etc.104
- Lindstrom, A., Buerge, I.J., Poiger, T., Bergqvist, P.A., Muller, M.D., Buser, H.R., 2002. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2322–2329. doi:10.1021/es0114254
- Lin, Y.X., Ferronato, C., Deng, N.S., Chovelon, J.M., 2011. Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂. *Appl. Catal. B-Environ.* 104, 353–360. doi:10.1016/j.apcatb.2011.03.006
- Lores, M., Llompart, M., Sanchez-Prado, L., Garcia-Jares, C., Cela, R., 2005. Confirmation of the formation of dichlorodibenzo-p-dioxin in the photodegradation of triclosan by photo-SPME. *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 1294–1298. doi:10.1007/s00216-004-3047-6
- Lozano, N., Rice, C.P., Ramirez, M., Torrents, A., 2013. Fate of Triclocarban, Triclosan and Methyltriclosan during wastewater and biosolids treatment processes. *Water Res.* 47, 4519–4527. doi:10.1016/j.watres.2013.05.015
- MacLeod, S.L., McClure, E.L., Wong, C.S., 2007. Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 2517–2529.
- Maillard, J.-Y., 2005. Antimicrobial biocides in the healthcare environment: efficacy, usage, policies, and perceived problems. *Ther. Clin. Risk Manag.* 1, 307–20.
- Mailler, R., 2015. Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines (files eau et boues), et au cours du traitement tertiaire par charbon actif. Paris-Est, École des Ponts ParisTech.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Bulete, A., Vulliet, E., Deshayes, S., Zedek, S., Mirande-Bret, C., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2016. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. *Sci Total Env.* 542, 983–96. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.153
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants

- from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 72, 315–330. doi:10.1016/j.watres.2014.10.047
- Marescaux, 2015. Rapport d'essai sur la comparaison interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau - Campagnes 2015 : "Parabènes". No. DRC-15-136908-10539A. INERIS.
- Matamoros, V., Salvadó, V., 2013. Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain. *J. Environ. Manage.* 117, 96–102. doi:10.1016/j.jenvman.2012.12.021
- McAvoy, D., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A., Eckhoff, W., 2002. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 1323–1329. doi:0730-7268/02
- McDonnell, G., Russell, A.D., 1999. Antiseptics and disinfectants: Activity, action, and resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* 12, 147–+.
- McMurry, L.M., Oethinger, M., Levy, S.B., 1998. Triclosan targets lipid synthesis. *Nature* 394, 531–532. doi:10.1038/28970
- Mezcua, M., Gomez, M.J., Ferrer, I., Aguera, A., Hernando, M.D., Fernandez-Alba, A.R., 2004. Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Anal. Chim. Acta* 524, 241–247. doi:10.1016/j.aca.2004.05.050
- Miller, T.R., Colquhoun, D.R., Halden, R.U., 2010. Identification of wastewater bacteria involved in the degradation of triclocarban and its non-chlorinated congener. *J. Hazard. Mater.* 183, 766–772. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.092
- Miller, T.R., Heidler, J., Chillrud, S.N., Delaquil, A., Ritchie, J.C., Mihalic, J.N., Bopp, R., Halden, R.U., 2008. Fate of triclosan and evidence for reductive dechlorination of triclocarban in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4570–4576. doi:10.1021/es702882g
- Mintel database, 2015. Global market research and market insight.
- Moss, T., Howes, D., Williams, F.M., 2000. Percutaneous penetration and dermal metabolism of triclosan (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether). *Food Chem. Toxicol.* 38, 361–370. doi:10.1016/S0278-6915(99)00164-7
- Nabeshima, Y., Hasegawa, J., Matsuda, M., Kawano, M., Wakimoto, T., Morita, M., 2007. Determination of triclosan and its related compounds in aquatic environment. *Organohalogen Compd.* 1503-1506.
- Nguyen, T., Clare, B., Guo, W., Martinac, B., 2005. The effects of parabens on the mechanosensitive channels of *E. coli*. *Eur. Biophys. J. Biophys. Lett.* 34, 389–395. doi:10.1007/s00249-005-0468-x
- Nieto, A., Borrull, F., Marcé, R.M., Pocurull, E., 2009. Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216, 5619–5625. doi:10.1016/j.chroma.2009.05.061
- Nishi, I., Kawakami, T., Onodera, S., 2008. Monitoring of Triclosan in the Surface Water of the Tone Canal, Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80, 163–166. doi:10.1007/s00128-007-9338-9
- Nolde, 1995. Betriebswassernutzung im Haushalt durch Aufbereitung von Grauwasser. *Wasserwirtsch. Wassertech.* 8.
- Nunez, L., Tadeo, J.L., Garcia-Valcarcel, A.I., Turiel, E., 2008. Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1214, 178–182. doi:10.1016/j.chroma.2008.10.105
- Oishi, S., 2002a. Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice. *Arch. Toxicol.* 76, 423–429. doi:10.1007/s00204-002-0360-8
- Oishi, S., 2002b. Effects of propyl paraben on the male reproductive system. *Food Chem. Toxicol.* 40, 1807–1813. doi:10.1016/s0278-6915(02)00204-1
- Oishi, S., 2001. Effects of butylparaben on the male reproductive system in rats. *Toxicol. Ind. Health* 17, 31–39. doi:10.1191/0748233701th093oa

- Okubo, T., Yokoyama, Y., Kano, K., Kano, I., 2001. ER-dependent estrogenic activity of parabens assessed by proliferation of human breast cancer MCF-7 cells and expression of ER alpha and PR. *Food Chem. Toxicol.* 39, 1225–1232. doi:10.1016/s0278-6915(01)00073-4
- Orvos, D.R., Versteeg, D.J., Inauen, J., Capdevielle, M., Rothenstein, A., Cunningham, V., 2002. Aquatic toxicity of triclosan. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 1338–1349. doi:10.1897/1551-5028(2002)021<1338:atot>2.0.co;2
- Palmquist, H., Hanaeus, J., 2005. Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. *Sci. Total Environ.* 348, 151–163. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.052
- Pedersen, K.L., Pedersen, S.N., Christiansen, L.B., Korsgaard, B., Bjerregaard, P., 2000. The preservatives ethyl-, propyl- and butylparaben are oestrogenic in an in vivo fish assay. *Pharmacol. Toxicol.* 86, 110–113. doi:10.1034/j.1600-0773.2000.d01-20.x
- Pedrouzo, M., Borrull, F., Marce, R.M., Pocurull, E., 2009. Ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters. *J. Chromatogr. A* 1216, 6994–7000. doi:10.1016/j.chroma.2009.08.039
- Peng, X., Adachi, K., Chen, C., Kasai, H., Kanoh, K., Shizuri, Y., Misawa, N., 2006. Discovery of a marine bacterium producing 4-hydroxybenzoate and its alkyl esters, parabens. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 5556–5561. doi:10.1128/aem.00494-06
- Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q., Wang, Z., 2008. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Sci. TOTAL Environ.* 397, 158–166. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.02.059
- Perron, M.M., Burgess, R.M., Suuberg, E.M., Cantwell, M.G., Pennell, K.G., 2013. Performance of passive samplers for monitoring estuarine water column concentrations: 2. Emerging contaminants: Passive sampler performance for emerging contaminants. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 2190–2196. doi:10.1002/etc.2248
- Queensland, 2002. Guidelines for the use and disposal of greywater in unsewered areas. Queensland Government.
- Quintana, J., Reemtsma, T., 2004. Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *RAPID Commun. MASS Spectrom.* 18, 765–774. doi:10.1002/rcm.1403
- Ramírez, N., Borrull, F., Marcé, R.M., 2012. Simultaneous determination of parabens and synthetic musks in water by stir-bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Sep. Sci.* 35, 580–588. doi:10.1002/jssc.201100887
- Raut, S.A., Angus, R.A., 2010. Triclosan has endocrine-disrupting effects in male western mosquitofish, *Gambusia affinis*. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 1287–1291. doi:10.1002/etc.150
- Reiss, R., Mackay, N., Habig, C., Griffin, J., 2002. An ecological risk assessment for triclosan in lotic systems following discharge from wastewater treatment plants in the United States. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2483–2492. doi:10.1897/1551-5028(2002)021<2483:aeraft>2.0.co;2
- Ricart, M., Guasch, H., Alberch, M., Barcelo, D., Bonninaeu, C., Geiszinger, A., Farre, M., Ferrer, J., Ricciardi, F., Romani, A.M., Morin, S., Proia, L., Sala, L., Sureda, D., Sabater, S., 2010. Triclosan persistence through wastewater treatment plants and its potential toxic effects on river biofilms. *Aquat. Toxicol.* 100, 346–353. doi:10.1016/j.aquatox.2010.08.010
- Rodil, R., Quintana, J.B., Concha-Graña, E., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., 2012. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 86, 1040–1049. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.053
- Routledge, E.J., Parker, J., Odum, J., Ashby, J., Sumpter, J.P., 1998. Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 153, 12–19. doi:10.1006/taap.1998.8544
- Rule, K.L., Ebbett, V.R., Vikesland, P.J., 2005. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3176–3185. doi:10.1021/es048943+

- Sabaliunas, D., Webb, S.F., Hauk, A., Jacob, M., Eckhoff, W.S., 2003. Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK. *Water Res.* 37, 3145–3154. doi:10.1016/s0043-1354(03)00164-7
- Sacks, V.P., Lohmann, R., 2011. Development and use of polyethylene passive samplers to detect triclosans and alkylphenols in an Urban estuary. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2270–2277.
- Samaras, V.G., Stasinakis, A.S., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Lekkas, T.D., 2013. Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *J. Hazard. Mater.* 244, 259–267. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.039
- Samaras, V., Thomaidis, N., Stasinakis, A., Lekkas, T., 2011. An analytical method for the simultaneous trace determination of acidic pharmaceuticals and phenolic endocrine disrupting chemicals in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 2549–2561. doi:10.1007/s00216-010-4607-6
- Sanchez-Prado, L., Llombart, M., Lores, M., Garcia-Jares, C., Bayona, J.M., Cela, R., 2006. Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. *CHEMOSPHERE* 65, 1338–1347. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.025
- Sandborgh-Englund, G., Adolfsson-Erici, M., Odham, G., Ekstrand, J., 2006. Pharmacokinetics of Triclosan Following Oral Ingestion in Humans. *J. Toxicol. Environ. Health A* 69, 1861–1873. doi:10.1080/15287390600631706
- Sapkota, A., Heidler, J., Halden, R.U., 2007. Detection of triclocarban and two co-contaminating chlorocarbanilides in US aquatic environments using isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Environ. Res.* 103, 21–29. doi:10.1016/j.envres.2006.03.006
- SCCP, 2005. Opinion on triclocarban For other uses than as preservative 39.
- SCCS, 2010. Opinion on triclosan Antimicrobial Resistance 56.
- Schettgen, C., Schmidt, A. and Butte, W., 1999. Variation of accumulation and clearance of the peredioxin 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol (Irgasan DP 300, triclosan) with the pH of water. *Organohalogen Compd.* 43, 49–52.
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* 313, 1072. doi:10.1126/science.1127291
- Singer, H., Muller, S., Tixier, C., Pillonel, L., 2002. Triclosan: Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: Field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4998–5004. doi:10.1021/es025750i
- Snyder, E.H., O'Connor, G.A., McAvoy, D.C., 2011. Toxicity and bioaccumulation of biosolids-borne triclocarban (TCC) in terrestrial organisms. *Chemosphere* 82, 460–467. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.09.054
- Soni, M.G., Carabin, I.G., Burdock, G.A., 2005. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food Chem. Toxicol.* 43, 985–1015. doi:10.1016/j.fct.2005.01.020
- Stasinakis, A.S., Petalas, A.V., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Gatidou, G., Lekkas, T.D., 2007. Investigation of triclosan fate and toxicity in continuous-flow activated sludge systems. *CHEMOSPHERE* 68, 375–381. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.01.047
- Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D., Lekkas, T.D., 2013. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Sci. Total Environ.* 463, 1067–1075. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.087
- Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X., Yu, C.-P., 2014. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. *J. Hazard. Mater.* 277, 69–75. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.056
- Tamura, I., Kagota, K., Yasuda, Y., Yoneda, S., Morita, J., Nakada, N., Kameda, Y., Kimura, K., Tatarazako, N., Yamamoto, H., 2013. Ecotoxicity and screening level ecotoxicological risk assessment of

- five antimicrobial agents: triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and p-thymol. *J. Appl. Toxicol.* 33, 1222–1229. doi:10.1002/jat.2771
- Tavares, R.S., Martins, F.C., Oliveira, P.J., Ramalho-Santos, J., Peixoto, F.P., 2009. Parabens in male infertility-Is there a mitochondrial connection? *Reprod. Toxicol.* 27, 1–7. doi:10.1016/j.reprotox.2008.10.002
- TCC-Consortium, 2002. High production volume (HPV) chemical challenge program data availability and screening level assessment for triclocarban.
- Terasaki, M., Makino, M., Tatarazako, N., 2009. Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays. *J. Appl. Toxicol.* 29, 242–247. doi:10.1002/jat.1402
- Tixier, C., Singer, H.P., Canonica, S., Muller, S.R., 2002. Phototransformation of triclosan in surface waters: A relevant elimination process for this widely used biocide - Laboratory studies, field measurements, and modeling. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3482–3489. doi:10.1021/es025647t
- US Environmental Protection Agency, 2009. Targeted National Sewage Sludge Survey Sampling and Analysis Technical Report. (No. EPA-822-R-08-014). Washington, D.C.
- Vanderford, B.J., Pearson, R.A., Rexing, D.J., Snyder, S.A., 2003. Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 75, 6265–6274. doi:10.1021/ac034210g
- Venkatesan, A.K., Pycke, B.F.G., Barber, L.B., Lee, K.E., Halden, R.U., 2012. Occurrence of triclosan, triclocarban, and its lesser chlorinated congeners in Minnesota freshwater sediments collected near wastewater treatment plants. *J. Hazard. Mater.* 229, 29–35. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.049
- Villalain, J., Mateo, C.R., Aranda, F.J., Shapiro, S., Micol, V., 2001. Membranotropic effects of the antibacterial agent triclosan. *Arch. Biochem. Biophys.* 390, 128–136. doi:10.1006/abbi.2001.2356
- Von Woedtke, T., Schluter, B., Pfliegel, P., Lindequist, U., Julich, W.D., 1999. Aspects of the antimicrobial efficacy of grapefruit seed extract and its relation to preservative substances contained. *Pharmazie* 54, 452–456.
- Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends Anal. Chem.* 24, 845–868. doi:10.1016/j.trac.2005.06.006
- Wang, W., Kannan, K., 2016. Fate of Parabens and Their Metabolites in Two Wastewater Treatment Plants in New York State, United States. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1174–1181. doi:10.1021/acs.est.5b05516
- Wilcox, M.H., Hall, J., Pike, H., Templeton, P.A., Fawley, W.N., Parnell, P., Verity, P., 2003. Use of perioperative mupirocin to prevent methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) orthopaedic surgical site infections. *J. Hosp. Infect.* 54, 196–201. doi:10.1016/s0195-6701(03)00147-6
- Wind, T., Werner, U., Jacob, M., Hauk, A., 2004. Environmental concentrations of boron, LAS, EDTA, {NTA} and Triclosan simulated with GREAT-ER in the river Itter. *Chemosphere* 54, 1145 – 1154. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.09.036
- Wu, J.L., Lam, N.P., Martens, D., Kettrup, A., Cai, Z.W., 2007. Triclosan determination in water related to wastewater treatment. *Talanta* 72, 1650–1654. doi:10.1016/j.talanta.2007.03.024
- Xue, J.C., Sasaki, N., Elangovan, M., Diamond, G., Kannan, K., 2015. Elevated Accumulation of Parabens and their Metabolites in Marine Mammals from the United States Coastal Waters. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12071–12079. doi:10.1021/acs.est.5b03601
- Yamamoto, H., Tamura, I., Hirata, Y., Kato, J., Kagota, K., Katsuki, S., Yamamoto, A., Kagami, Y., Tatarazako, N., 2011. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. *Sci. Total Environ.* 410, 102–111. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.09.040

- Yamamoto, H., Watanabe, M., Katsuki, S., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Sekizawa, J., 2007. Preliminary ecological risk assessment of butylparaben and benzylparaben -2. Fate and partitioning in aquatic environments. *Env. Sci* 14 Suppl, 97–105.
- Yang, B., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Liu, S., Zhou, L.-J., Chen, F., 2012. Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents. *Water Res.* 46, 2194–2204. doi:10.1016/j.watres.2012.01.047
- Yang, B., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Zhang, L.-J., Fang, Y.-X., Nghiem, L.D., 2011. Oxidation of triclosan by ferrate: Reaction kinetics, products identification and toxicity evaluation. *J. Hazard. Mater.* 186, 227–235. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.106
- Yang, L.H., Ying, G.G., Su, H.C., Stauber, J.L., Adams, M.S., Binet, M.T., 2008. Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1201–1208. doi:10.1897/07-471.1
- Ye, X., Bishop, A.M., Reidy, J.A., Needham, L.L., Calafat, A.M., 2006. Parabens as Urinary Biomarkers of Exposure in Humans. *Environ. Health Perspect.* 114, 1843–1846. doi:10.1289/ehp.9413
- Ying, G.-G., Kookana, R.S., 2007. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environ. Int.* 33, 199–205. doi:10.1016/j.envint.2006.09.008
- Ying, G.G., Yu, X.Y., Kookana, R.S., 2007. Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling. *Environ. Pollut.* 150, 300–305. doi:10.1016/j.envpol.2007.02.013
- Yu, K., Li, B., Zhang, T., 2012. Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration. *Anal. Chim. Acta* 738, 59–68. doi:10.1016/j.aca.2012.05.057
- Yu, Y., Huang, Q., Wang, Z., Zhang, K., Tang, C., Cui, J., Feng, J., Peng, X., 2011. Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China. *J. Environ. Monit.* 13, 871. doi:10.1039/c0em00602e
- Yu, Y., Wu, L.S., 2012. Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 89, 258–263. doi:10.1016/j.talanta.2011.12.023
- Yu, Y.Y., Huang, Q.X., Cui, J.L., Zhang, K., Tang, C.M., Peng, X.Z., 2011. Determination of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in sewage sludge by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 891–902. doi:10.1007/s00216-010-4295-2
- Zafar, A.B., Butler, R.C., Reese, D.J., Gaydos, L.A., Mennonna, P.A., 1995. Use of 0.3% triclosan (Bacti-Stat) to eradicate an outbreak of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* in a neonatal nursery. *Am. J. Infect. Control* 23, 200–208. doi:10.1016/0196-6553(95)90042-X
- Zhao, J.-L., Ying, G.-G., Liu, Y.-S., Chen, F., Yang, J.-F., Wang, L., 2010. Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. *J. Hazard. Mater.* 179, 215–222. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.082
- Zhao, J.L., Zhang, Q.Q., Chen, F., Wang, L., Ying, G.G., Liu, Y.S., Yang, B., Zhou, L.J., Liu, S., Su, H.C., Zhang, R.Q., 2013. Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: Implications for controlling of urban domestic sewage discharge. *Water Res.* 47, 395–405.



Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale



R. Mailler ^{a,*}, J. Gasperi ^{a,**}, Y. Coquet ^b, A. Buleté ^c, E. Vulliet ^c, S. Deshayes ^{a,d}, S. Zedek ^a, C. Mirande-Bret ^a, V. Eudes ^d, A. Bressy ^e, E. Caupos ^a, R. Moilleron ^a, G. Chebbo ^e, V. Rocher ^f

^a LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), Université Paris-Est Créteil, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

^b SAUR, Direction de la Recherche et du Développement, 1 rue Antoine Lavoisier, 78064 Guyancourt, France

^c Université de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR5280 CNRS, Université Lyon 1, ENS-Lyon, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

^d LCPP (Laboratoire Central de la Préfecture de Police), 39 bis rue de Dantzig, 75015 Paris, France

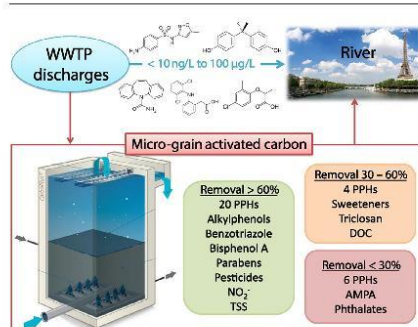
^e LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), École des Ponts ParisTech, 6-8 Avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

^f SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France

HIGHLIGHTS

- Pharmaceuticals and hormones are well removed (50 to >90%) by micro-grain activated carbon (μGAC).
- 50 to >90% removals are also achieved for alkylphenols, bisphenol A, parabens, pesticides and sweeteners.
- UV absorbance at 254 nm, dissolved organic carbon and micropollutant removals are well correlated.
- Elimination of NH₄⁺, NO₂⁻ and total suspended solids occurs with μGAC.
- Performances obtained with μGAC are similar to those with powdered activated carbon.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 September 2015

Received in revised form 29 October 2015

Accepted 29 October 2015

Available online xxxx

Editor: D. Barcelo

Keywords:

Emerging pollutants
Pharmaceuticals and hormones
Adsorption

ABSTRACT

Among the solutions to reduce micropollutant discharges into the aquatic environment, activated carbon adsorption is a promising technique and a large scale pilot has been tested at the Seine Centre (240,000 m³/d – Paris, France) wastewater treatment plant (WWTP). While most of available works studied fixed bed or contact reactors with a separated separation step, this study assesses a new type of tertiary treatment based on a fluidized bed containing a high mass of activated carbon, continuously renewed. For the first time in the literature, micro-grain activated carbon (μGAC) was studied. The aims were (1) to determine the performances of fluidized bed operating with μGAC on both emerging micropollutants and conventional wastewater quality parameters, and (2) to compare its efficiency and applicability to wastewater to former results obtained with PAC. Thus, conventional wastewater quality parameters (n = 11), pharmaceuticals and hormones (PPHs; n = 62) and other emerging pollutants (n = 57) have been monitored in μGAC configuration during 13 campaigns.

* Correspondence to: R. Mailler, SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 Avenue Kléber, 92700 Colombes, France.

** Corresponding author.

E-mail addresses: romain.mailler@siaap.fr (R. Mailler), gasperi@u-pec.fr (J. Gasperi).

Micro-grain activated carbon
Wastewater tertiary treatment

A significant correlation has been established between dissolved organic carbon (DOC), PPHs and UV absorbance at 254 nm (UV-254) removals. This confirms that UV-254 could be used as a tertiary treatment performance indicator to monitor the process. This parameter allowed identifying that the removals of UV-254 and DOC reach a plateau from a μ GAC retention time (SRT) of 90–100 days.

The μ GAC configuration substantially improves the overall quality of the WWTP discharges by reducing biological (38–45%) and chemical oxygen demands (21–48%), DOC (13–44%) and UV-254 (22–48%). In addition, total suspended solids (TSS) are retained by the μ GAC bed and a biological activity (nitration) leads to a total elimination of NO_2^- .

For micropollutants, PPHs have a good affinity for μ GAC and high (>60%) or very high (>80%) removals are observed for most of the quantified compounds ($n = 22/32$), i.e. atenolol (92–97%), carbamazepine (80–94%), ciprofloxacin (75–95%), diclofenac (71–97%), oxazepam (74–91%) or sulfamethoxazole (56–83%). In addition, alkylphenols, artificial sweeteners, benzotriazole, bisphenol A, personal care products (triclocarban and parabens) and pesticides have removals lying in the 50–>90% range.

Overall, the fluidized bed of μ GAC allows obtaining performances comparable to PAC at the same activated carbon dose. Indeed, the average removal of the 13 PPHs found at a high occurrence (>75%) in WWTP discharges is similar at 20 g/m³ of μ GAC (78–89%) and PAC (85–93%). In addition, this recycled μ GAC operation leads to several operational advantages (no FeCl_3 , reactivable, higher SRT, higher treated flow) and has a stronger impact on the overall wastewater quality compared to PAC.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The presence of a wide range of priority and emerging pollutants, such as pharmaceuticals and hormones (PPHs), preservatives from personal care products (PCPs), pesticides, phthalates or artificial sweeteners, in the aquatic environment and wastewater treatment plant (WWTP) discharges has been confirmed by many studies (Deblonde et al., 2011, Gasperi et al., 2008, Giger et al., 2003, Heberer, 2002, Jelić et al., 2012, Lange et al., 2012, Loos et al., 2013, Luo et al., 2014, Miège et al., 2009, Rogers, 1996, Verlicchi et al., 2012). These compounds are harmful for the aquatic environment and/or humans (Bolong et al., 2009, Daughton and Ternes, 1999).

45 compounds are listed in the European Union Water Framework Directive (EC, 2013) as priority substances with environmental quality standards (EQS) to respect in the aquatic environment, and 10 others are listed on the complementary watch list (Decision 2015/495, published on the 24th of March 2015). European or national regulations could evolve in the near future by adding new compounds and setting additional or lowering existing EQS. Moreover, the EAWAG Institute in Switzerland has recently proposed environmental quality criteria, similar to EQS, for several other emerging compounds such as PPHs and pesticides (Götz et al., 2010, Kase et al., 2011).

Several studies have highlighted the persistence of many compounds, including PPHs and PCPs, in conventional treatments (Choubert et al., 2011, Clara et al., 2007, Clara et al., 2005, Sipma et al., 2010). Thus, the implementation of specific tertiary treatments is seriously considered by wastewater managers and decision makers. Among them, activated carbon adsorption is promising and several recent papers have studied its application to wastewater (Altmann et al., 2014, Altmann et al., 2015a, Boehler et al., 2012, Löwenberg et al., 2014, Mailler et al., 2015b, Reungoat et al., 2012, Ruel et al., 2011) with two types of technologies: PAC contact reactors with an additional separation step (membrane or sand filtration) and fixed GAC beds.

Other techniques were developed such as processes based on a high mass fluidized bed of activated carbon continuously renewed, but have never been studied, especially at large scale. In addition to operational considerations, high mass fluidized beds theoretically allow optimizing the contact between water and adsorbent, as well as its saturation (high solid retention time), while the continuous injection of a fresh activated carbon dose ensure the stability of treatment.

In this context, a large scale pilot based on a fluidized bed containing a high mass of activated carbon has been set up at the Seine Centre WWTP, treating wastewater from Paris conurbation and supervised by the Paris public sanitation service (SIAAP). The study of this pilot was performed by the SIAAP and the Laboratory of Water Environment and Urban Systems (LEESU) during two years (2013–2015). After

evaluating the performances and the applicability of the pilot with powdered activated carbon (PAC) (Mailler et al., 2015b), the pilot was modified to operate with a new type of adsorbent, the micro-grain activated carbon (μ GAC). This μ GAC, which has an intermediary particle size (200–600 μm – Supporting material Table S1) between PAC (<100 μm) and grain activated carbon (>800 μm), is particularly interesting as it is reactivable (carried out by the μ GAC supplier and included in the selling price) and produced from used activated carbon, in contrary to PACs. This kind of carbon was recently proposed by carbon manufacturers and could be extended to other processes. In addition to the novelty of using fluidized bed technology, this is the first time that this carbon is studied at large pilot scale. This carbon has various operational advantages compared to PAC, such as the reduction of the solid wastes to handle, the non-necessity to inject FeCl_3 to prevent activated carbon leakages, or the overall higher simplicity of operation, for a similar costs (≈ 1000 – 1200 €/ton; constructor source).

This article aims at synthesizing the performances of this innovative wastewater tertiary treatment operating with μ GAC on 119 emerging micropollutants of various types. First, the quality of the pilot influents (WWTP discharges) is discussed regarding both the conventional wastewater quality parameters and the micropollutant concentrations. Then, the micropollutant removals at two μ GAC doses (10 and 20 g _{μ GAC}/m³) are presented, as well as those of conventional wastewater quality parameters. The choice of both μ GAC doses have been made based on the PAC doses tested in a previous study of this pilot (Mailler et al., 2015b), and considering the knowledge about the high efficiency of such low doses of PAC to remove micropollutants in wastewater (Boehler et al., 2012, Margot et al., 2013, Snyder et al., 2007). In addition, the influence of the μ GAC dose on performances and the μ GAC residence time (SRT) are also discussed, as well as the use of UV absorbance at 254 nm (UV-254) as a performance indicator. Finally, a comparison of the performances between μ GAC and PAC fluidized beds is performed.

Such results are of high interest and very relevant since the study of this large scale pilot is the first about fluidized activated carbon treatment in wastewater and μ GAC.

2. Materials and methods

2.1. WWTP description

The tertiary treatment pilot has been set up at the Seine Centre WWTP (Colombes, France), supervised by the Paris public sanitation service (SIAAP). This plant treats 240,000 m³/day (900,000 population equivalent) of mainly domestic wastewater from Paris conurbation. The treatment is ensured by three major steps: pre, primary and biological treatment. After the pretreatment (screening, grit and oil removal

units), a physico-chemical lamellar settling unit (Densadeg®) removes a great part of the particulate and colloidal pollution thanks to the addition of ferric chloride and anionic polymer. Finally, the removal of nutrients (carbon–nitrogen–phosphorus) is performed by a three stages biofiltration treatment. The first stage (Biofor® filters – biolite media) performs the carbon removal in aerobic conditions, the second stage (Biostyr® filters – biostyrene media) ensures a total nitrification in aerobic conditions and the third stage (Biofor® filters – biolite media) allows the denitrification of water in anoxic conditions (Rocher et al., 2012). The layout of the Seine Centre WWTP is given in Supporting material – Fig. S1.

2.2. The CarboPlus® process

The studied tertiary treatment pilot is based on the CarboPlus® process, developed by the company SAUR. This process allows operating with different kinds of activated carbons such as PAC (Mailler et al., 2015b), or μ GAC as in this study. The μ GAC is a new material with an intermediary size between PAC (<100 μ m) and granular activated carbon (>800 μ m). The selected μ GAC is the Cyclecarb 305® from Chemviron Carbon, which is produced from recycled activated carbon and is reactivable. This mesoporous product is characterized by a bulk density of 0.53 kg/m³, a median particle size of 423.5 μ m (uniformity coefficient = 2.1) and a specific BET surface of 860 \pm 20 m²/g (Supporting material – Table S1), which is close to those of products tested in the PAC study (Mailler et al., 2015b). In addition, the pore size distribution of the surface is similar for both activated carbons (Supporting material – Fig. S3).

The CarboPlus® process consists in a reactor where water flows upstream through a high mass fluidized bed of μ GAC. A continuous dose of fresh μ GAC is injected into the system to ensure the renewal of adsorbent. At steady state, a similar quantity of used μ GAC is extracted from the reactor to keep the total mass of the bed constant. Moreover, the total mass of the bed can be adjusted by regulating the μ GAC extraction. In contrary to the same process in PAC configuration, no coagulant and flocculant are needed to maintain the bed shape. A layout of the CarboPlus® process is given in Supporting material – Fig. S2.

The studied pilot is a 5 m high reactor with a surface of about 4 m², and is fed with the WWTP discharges (third biofiltration stage effluents) at a fixed flow rate of 1400 m³/day. The hydraulic velocity inside the reactor is 15 m/h. At steady state, the concentration of μ GAC in the bed reaches 300 g/L with a μ GAC bed depth of 1.5–2.5 m depending on the μ GAC dose. The contact time between μ GAC and water can then be estimated between 10 and 20 min. In this case, the extraction of μ GAC started after 120 days of operation, while it is after 5–7 days in PAC configuration.

2.3. Structure of the study and sampling strategy

The performances of the pilot have been assessed for two μ GAC doses (10 and 20 g _{μ GAC}/m³). In order to follow the ramp-up of the process and to determine the μ GAC retention time (SRT) from which the removals have reached a plateau, the choice has been made for both doses to start with an empty reactor and to inject the continuous fresh dose normally without extracting any μ GAC until reaching the optimal performances on dissolved organic matter (DOC) and UV absorbance at 254 nm (UV-254). This corresponds to the ramp-up phase. Thus, the μ GAC extraction started after a stabilization of both DOC and UV-254 removals. After reaching this point, the pilot was operated normally, corresponding to the stabilized phase and the ramp-up phase duration corresponds to the average SRT.

To determine the process performances, a total of 13 campaigns have been performed. 8 campaigns were carried out at a fresh μ GAC dose of 20 g _{μ GAC}/m³ – 3 during the ramp-up phase and 5 during the stabilized phase – and 5 campaigns were performed at 10 g _{μ GAC}/m³ – all during the stabilized phase.

24 h composite samples of 20 L were collected in glass bottles, properly cleaned, by automatic refrigerated (4 °C) samplers. These samplers were equipped with Teflon® pipes to avoid any contamination or sorption. When samples were completed, glass bottles were collected, carefully homogenized, filtered on 0.7 μ m GF/F filters (Whatman®) and subsamples were conditioned for analyses. Analyses were performed on dissolved phase. All samples were analyzed within 48 h after sampling, due to transport time to the laboratories involved, except for sweeteners. As recommended by the laboratory performing the artificial sweeteners analyses (internal tests), these samples were acidified (1% volumetric HCl) and stored in fridge (4 °C) until analyses.

2.4. Pollutants and analytical procedures

In all samples, conventional wastewater quality parameters were analyzed by the SIAAP laboratory, which is accredited by the French authorities (COFRAC), to characterize the overall quality of the water. The monitored parameters are the dissolved organic carbon (DOC), chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand in 5 days (BOD₅), UV absorbance at 254 nm (UV-254), total Kjeldahl nitrogen (TKN), NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, total phosphorus (TP), PO₄³⁻ and total suspended solids (TSS). The limits of quantification (LQ) and the analytical standards are given in Supporting material – Table S2. In addition, UV-254 and DOC were used to calculate the SUVA (specific UV absorbance = 100 × UV-254/DOC) for every sample to assess the evolution of the organic matter aromaticity.

A total of 119 priority and emerging pollutants were monitored in the dissolved phase (Table 1). The detailed list of the studied compounds is given in Supporting material – Table S3 with their LQ. The analyses were performed by the Institute of Analytical Sciences (ISA – Villeurbanne, France) of CNRS (n = 83; n for the number of compounds), the Laboratory of Water Environment and Urban Systems (LEESU – Créteil, France) (n = 15), the Laboratory CARSO (Poitiers, France) (n = 13), the Central Laboratory of the Police Prefecture (LCPP) (n = 4) and the Water Technology Center (TZW – Karlsruhe, Germany) (n = 4).

The 83 compounds from ISA were analyzed in all samples and include 5 analgesics, 31 antibiotics, 2 beta blockers, 1 diuretic, 10 hormones, 2 hypolipemians, 4 psychoactive drugs, 3 chlorinated solvents, 2 perfluorinated acids (PFAs) and 23 pesticides (Table 1). The remaining compounds (n = 36) were analyzed for 6 to 8 campaigns during the stabilized phase (Supporting material – Table S3). The detail of the campaigns performed for each compound is given in Supporting material – Table S3.

For ISA, analytical methods were adapted from Vulliet et al. (2011) for PPHs and PFAs, and from Barrek et al. (2009) for the others. These analytical methods were revalidated with the Seine Centre discharges matrix, resulting in updated LD and LQ. For the other substances (LEESU, LCPP and TZW), the detailed methods are given in Gasperi et al. (2014) for PCPs, in Bergé et al. (2014) for phthalates, in Cladière et al. (2013) for alkylphenols and bisphenol A, and in Scheurer et al. (2009) for artificial sweeteners.

2.5. Data treatment and presentation

For the evaluation of the pilot efficiency to remove micropollutants, only the campaigns sampled in stabilized phase were considered. Removals were calculated only when the compounds were quantified in the pilot influents. Thus, two cases were encountered regarding the pilot effluent concentrations: (i) the compound was also quantified in the pilot effluents and (ii) the compound concentration in the pilot effluents was below LQ. In the first case, removals were normally calculated. In the second case, the removal was estimated by considering a concentration of LQ/2 in the pilot effluents. This approach of the removal estimation/calculation has already been adopted and validated in the literature to calculate micropollutant removals from wastewater

Table 1
Studied pollutants and analytical methods.

Groups	n ^a	N ^b	Extraction method ^c	Analysis ^d	Reference	LQ ^e
Institute of Analytical Sciences – ISA (N = 83)						
Analgesics/anti-inflammatory	5	13	SPE	LC-MSMS	(Vulliet et al., 2011)	9.8–193
Antibiotics	31		StrataX® or Oasis HLB® cartridges			1–900
Beta blockers	2					3.3–23
Chlorinated solvents	3		SPE	GC-MS	(Barrek et al., 2009)	5.1–8.0
			StrataX® cartridges			
Diuretics	1		SPE	LC-MS/MS	(Vulliet et al., 2011)	414
Hormones	10		StrataX® or Oasis HLB® cartridges			1.2–700
Hypolipemiant	2					6.3–38.4
Perfluorinated acids	2		SPE			7.2–7.4
			StrataX® cartridges			
Pesticides	23		SPE	LC-MS/MS	(Barrek et al., 2009)	3.0–233
			Oasis HLB® cartridges	GC-MS		
Psychoactive drugs	4		SPE	LC-MS/MS	(Vulliet et al., 2011)	0.1–9.6
			StrataX® or Oasis HLB® cartridges			
Laboratory of Water Environment and Urban Systems – LEESU (N = 15)						
Alkylphenols	7	7	SPE	LC-MS/MS	(Cladière et al., 2013)	2–25
Other chemicals	1		Oasis HLB® cartridges			10
Personal care products	7	7			(Gasperi et al., 2014)	2.8–10
Laboratory CARSO (N = 13)						
Other chemicals	1	7	Measured performed by an external contractor			50
Pesticides	5		Analytical methods not communicated			20–50
Psychoactive drugs	2					200–500
X-ray agents	5					50–500
Central Laboratory of the Police Prefecture – LCPP (N = 4)						
Phthalates	4	8	SPE	GC-MS	(Bergé et al., 2014)	90
			Oasis HLB® cartridges			
Water Technology Center – TZW (N = 4)						
Artificial sweeteners	4	6	SPE	LC-MS/MS	(Scheurer et al., 2009)	50–250
			Bakerbond SDB1 cartridges			
Total micropollutants	119					

^a n = number of substances.

^b N = number of campaigns performed.

^c SPE = solid phase extraction.

^d Analytical methods: LC = liquid chromatography, GC = gas chromatography, GC-MS = GC with mass spectrometry, LC-MS/MS = LC with tandem mass spectrometry.

^e LQ = limit of quantification in ng/L.

(Choubert et al., 2011, Mailler et al., 2015b) as a good compromise between overestimation (effluents concentration = 0) and underestimation (effluents concentration = LQ) of the removal.

As the number of data for micropollutant concentrations in stabilized phase is relatively limited for both assessed μGAC doses ($n = 5$ for $20 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$; $n = 5$ for $10 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$), it was chosen to present all the calculated removals for a compound on the same figure.

In order to complete the evaluation of the pilot performances on PPHs, the average removal of 13 PPHs was calculated for every campaigns as a performance indicator. These PPHs were selected because (i) they are detected at high occurrence (> 75%) in the WWTP discharges, and (ii) they were also monitored in PAC configuration of the process, leading to the possibility to compare the results of μGAC with those of PAC (Mailler et al., 2015b).

3. Results and discussion

3.1. Pilot influent wastewater quality

3.1.1. Conventional wastewater parameters

The concentrations of the conventional wastewater quality parameters are given in Table 2. Only the stabilized phase was considered and average \pm standard deviation (SD) with minimum and maximum values are presented. Average \pm SD were calculated for compounds with at least 3 values. For the others, only minimum and maximum values are presented.

In the pilot influents, the quality of water is relatively good, particularly for organic matter. Low concentrations are measured for DOC

($6.9 \pm 1.6 \text{ mgC/L}$), COD ($27 \pm 16 \text{ mgO}_2/\text{L}$) and BOD₅ ($3.8 \pm 1.8 \text{ mgO}_2/\text{L}$). Organic matter is particularly important in the adsorption processes because it competes with micropollutants for adsorption sites and/or prevents them from accessing to them by pore blocking (Kilduff and Wigton, 1998; Matsui et al., 2003; Pelekani and Snoeyink, 1999). Indeed, the negative influence of DOC concentration has been highlighted in several studies (Delgado et al., 2012, Mailler et al., 2015b, Margot et al., 2013).

Levels for organic matter (DOC, UV-254 and BOD₅) are very similar to those measured in the same pilot influents during the PAC operation phase (Mailler et al., 2015b). The comparison of μGAC results with those of PAC, later presented, is then very relevant and interesting as performed on waters of similar overall quality. In addition, they are lower than those reported in other studies about activated carbon adsorption in wastewater, including those from Margot et al. (2013) (DOC = $7.3 \pm 1.9 \text{ mgC/L}$), Altmann et al. (2014) (DOC = $9.6\text{--}11.4 \text{ mgC/L}$) or Löwenberg et al. (2014) (DOC = $8.8 \pm 1.2 \text{ mgC/L}$). In contrary, Boehler et al. (2012) tested activated carbon on a wastewater with similar DOC (DOC = $5.6\text{--}8.9 \text{ mgC/L}$).

Regarding the other parameters (Table 2), TSS ($4.7 \pm 2.6 \text{ mg/L}$) are very low in the pilot influents resulting from the high removal (98%) achieved by this WWTP (Mailler et al., 2014, Rocher et al., 2012). For the same reason, nitrogen species concentrations are limited, especially for NH_4^+ ($0.5 \pm 0.4 \text{ mgN/L}$), highlighting the total nitrification performed. Low levels of NO_2^- ($1.04 \pm 0.76 \text{ mgN/L}$) and NO_3^- ($9.7 \pm 2.7 \text{ mgN/L}$) were also observed as a result of the efficient denitrification step. Finally, total phosphorus and PO_4^{3-} are most of the time found below their LQ, respectively 0.3 and 0.1 mgP/L (Table 2).

Table 2
Concentrations of conventional wastewater parameters and micropollutants in the pilot influents and effluents.

	LQ ^a	Pilot influents		Pilot effluents – 20 g _{CaCl} /m ³		Pilot effluents – 10 g _{CaCl} /m ³	
		N	Concentration Av. ± SD (min–max)	N	Concentration Av. ± SD (min–max)	N	Concentration Av. ± SD (min–max)
Conventional wastewater parameters							
BOD ₅ (mgO ₂ /L)	0.5	13/13	3.8 ± 1.8 (1.4–8.0)	5/5	2.6 ± 1.6 (0.8–5.0)	5/5	2.2 ± 0.6 (1.8–3.3)
COD (mgO ₂ /L)	4.0	13/13	27 ± 16 (16–81)	5/5	12 ± 3 (9–17)	5/5	17 ± 2 (15–19)
DOC (mgC/L)	0.5	13/13	6.9 ± 1.6 (4.4–11)	5/5	3.7 ± 0.5 (2.8–4.3)	5/5	5.8 ± 0.9 (4.2–6.7)
NH ₄ ⁺ (mgN/L)	0.3	7/13	0.5 ± 0.4 (<LQ – 1.6)	2/5	(<LQ – 1.3)	0/5	<LQ
NO ₂ ⁻ (mgN/L)	0.02	13/13	1.04 ± 0.76 (0.24–2.30)	4/5	0.06 ± 0.05 (<LQ – 0.13)	2/5	(<LQ – 0.02)
NO ₃ ⁻ (mgN/L)	0.4	13/13	9.7 ± 2.7 (5.8–15.0)	5/5	11.3 ± 2.0 (9.0–14.5)	5/5	10.1 ± 2.2 (7.8–13.1)
TKN (mgN/L)	0.5	13/13	1.3 ± 0.5 (0.7–2.7)	4/5	0.9 ± 0.7 (<LQ – 1.9)	5/5	0.9 ± 0.3 (0.6–1.3)
PO ₄ ³⁻ (mgP/L)	0.1	5/13	0.19 ± 0.08 (<LQ – 0.33)	1/5	(<LQ – 0.11)	4/5	0.24 ± 0.08 (<LQ – 0.34)
TP (mgP/L)	0.3	3/13	0.48 ± 0.04 (<LQ – 0.50)	0/5	<LQ	1/5	(<LQ – 0.40)
TSS (mg/L)	2.0	8/13	4.7 ± 2.6 (<LQ – 11)	2/5	(<LQ – 3)	0/5	<LQ
UV-254 (cm ⁻¹)	-	13/13	0.126 ± 0.012 (0.098–0.142)	5/5	0.067 ± 0.004 (0.063–0.072)	4/4	0.092 ± 0.011 (0.073–0.097)
Pharmaceuticals and hormones							
Acetaminophen	130	1/13	(<LQ – 6420)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Atenolol	23	11/13	448 ± 400 (<LQ – 1335)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Bezafibrate	38	5/13	44 ± 6 (<LQ – 56)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Carbamazepine	0.1	13/13	74 ± 65 (21–277)	5/5	4 ± 3 (2–9)	5/5	65 ± 23 (46–104)
Ciprofloxacin	28	13/13	184 ± 95 (89–395)	2/5	(<LQ – 63)	1/5	(<LQ – 74)
Diclofenac	171	13/13	1120 ± 1400 (<LQ – 4240)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Erythromycin	3.7	13/13	190 ± 88 (10–373)	5/5	40 ± 32 (11–94)	5/5	156 ± 28 (130–188)
17-α-estradiol	7.1	4/13	23 ± 11 (<LQ – 39)	2/5	(<LQ – 16)	0/5	<LQ
17-β-estradiol	7.1	4/13	14 ± 4 (<LQ – 19)	2/5	(<LQ – 14)	0/5	<LQ
Estrone	1.2	4/13	6 ± 2 (<LQ – 19)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Furosemide	414	2/13	(<LQ – 482)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Gabapentin	200	7/7	2340 ± 1360 (400–4900)	3/3	1390 (810–1760)	4/4	1830 ± 1100 (220–2700)
Ibuprofen	10	3/13	170 ± 211 (<LQ – 413)	1/5	(<LQ – 18)	1/5	(<LQ – 44)
lohexol	500	6/7	8930 ± 4840 (<LQ – 15,900)	2/3	(<LQ – 5400)	4/4	5130 ± 3520 (560–10,300)
lomeprol	500	6/7	29,900 ± 16,100 (<LQ – 50,000)	3/3	8660 (870–16,500)	4/4	15,100 ± 8310 (2200–24,300)
lopanmidol	500	5/7	1520 ± 590 (<LQ – 2390)	1/3	(<LQ – 503)	4/4	1239 ± 576 (725–2210)
lopropamide	50	7/7	5190 ± 2720 (782–9480)	3/3	1070 ± 670 (300–1500)	4/4	4003 ± 1715 (2040–6710)
lothalamic acid	500	1/7	(<LQ – 1200)	1/3	(<LQ – 1100)	0/4	<LQ
Ketoprofen	16	10/13	147 ± 87 (<LQ – 288)	0/5	<LQ	4/5	61 ± 36 (<LQ – 105)
Lorazepam	0.5	13/13	15 ± 10 (4–28)	0/5	<LQ	2/5	(<LQ – 6)
Naproxen	193	4/13	449 ± 120 (<LQ – 563)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Norfloxacin	43	12/13	98 ± 35 (<LQ – 151)	2/5	(<LQ – 64)	0/5	<LQ
Ofloxacin	4.6	13/13	953 ± 438 (363–2275)	5/5	143 ± 38 (105–189)	5/5	363 ± 109 (180–461)
Oxazepam	10	13/13	239 ± 110 (138–547)	5/5	39 ± 18 (21–68)	5/5	159 ± 91 (107–320)
Propranolol	3.3	13/13	44 ± 45 (5–142)	0/5	<LQ	1/5	(<LQ – 17)
Roxithromycin	11	11/13	464 ± 578 (<LQ – 1565)	1/5	(<LQ – 146)	0/5	<LQ
Sulfadiazine	15	10/13	83 ± 73 (<LQ – 239)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Sulfadimethoxine	5.2	3/13	79 ± 121 (<LQ – 219)	4/5	60 ± 102 (<LQ – 213)	0/5	<LQ
Sulfamethoxazole	1.0	13/13	1430 ± 1450 (320–6290)	5/5	506 ± 326 (183–1060)	5/5	596 ± 213 (281–828)
Sulfathiazole	1.3	7/13	1.8 ± 0.4 (<LQ – 2.4)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Tetracycline	10.9	6/13	47 ± 20 (<LQ – 74)	0/5	<LQ	3/5	33 ± 2 (<LQ – 34)
Trimethoprim	8.1	10/13	181 ± 254 (<LQ – 774)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Pesticides							
AMPA	50	7/7	735 ± 330 (232–1316)	3/3	753 ± 345 (352–970)	4/4	720 ± 103 (605–839)
Diuron	7.4	6/13	524 ± 623 (<LQ – 1745)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Glyphosate	50	6/7	84 ± 38 (<LQ – 151)	1/3	(<LQ – 119)	1/4	(<LQ – 88)
Mecoprop	20	6/7	37 ± 19 (<LQ – 69)	1/3	(<LQ – 21)	1/4	(<LQ – 25)
Terbutryn	20	4/7	33 ± 10 (<LQ – 46)	0/3	<LQ	0/4	<LQ
Alkylphenols							
4-NP	25	7/7	90 ± 86 (32–244)	3/4	31 ± 4 (<LQ – 35)	3/3	41 ± 3 (38–43)
NP1EO	10	7/7	183 ± 375 (10–1031)	3/4	41 ± 30 (<LQ – 74)	3/3	30 ± 9 (20–35)
NP2EO	4	7/7	79 ± 124 (13–355)	4/4	17 ± 9 (6–26)	3/3	34 ± 32 (6–71)
NP1EC	2	7/7	148 ± 99 (89–371)	4/4	54 ± 44 (21–119)	3/3	82 ± 8 (74–89)
t-OP	4.4	6/7	11 ± 7 (<LQ – 24)	3/4	6 ± 8 (<LQ – 8)	0/3	<LQ
OP1EO	12	4/7	27 ± 25 (<LQ – 65)	0/4	<LQ	0/3	<LQ
OP2EO	3	1/7	(<LQ – 15)	0/4	<LQ	0/3	<LQ
Phthalates							
DEHP	50	8/8	501 ± 379 (150–1171)	4/4	367 ± 234 (91–619)	4/4	1075 ± 922 (285–2189)
DEP	50	5/8	331 ± 227 (<LQ – 641)	4/4	342 ± 154 (196–547)	0/4	<LQ
DnBP	50	8/8	2990 ± 4060 (233–10,720)	4/4	1550 ± 1290 (245–2690)	4/4	8494 ± 4566 (5265–11,722)
Personal care products							
Butyl paraben	2.8	1/8	(<LQ – 10)	0/4	<LQ	0/4	<LQ
Ethyl paraben	3.5	5/8	36 ± 57 (<LQ – 136)	3/4	15 ± 12 (<LQ – 28)	1/4	(<LQ – 3)
Methyl paraben	2.8	8/8	43 ± 57 (15–204)	4/4	23 ± 15 (10–46)	4/4	10 ± 3 (7–13)
Propyl paraben	3.3	1/8	(<LQ – 4)	0/4	<LQ	0/4	<LQ

(continued on next page)

Table 2 (continued)

	LQ ^a	Pilot influents		Pilot effluents – 20 g _{gAC} /m ³		Pilot effluents – 10 g _{gAC} /m ³	
		N	Concentration Av. ± SD (min–max)	N	Concentration Av. ± SD (min–max)	N	Concentration Av. ± SD (min–max)
Triclocarban	3.0	7/8	6 ± 2 (4–11)	0/4	<LQ	0/4	<LQ
Triclosan	10.0	8/8	108 ± 14 (93–131)	4/4	87 ± 22 (67–120)	4/4	99 ± 12 (78–108)
Artificial sweeteners							
Acesulfame	50	6/6	2570 ± 1000 (2300–4300)	3/3	1270 ± 570 (800–1900)	3/3	1767 ± 513 (1200–2200)
Saccharin	50	6/6	231 ± 106 (170–300)	1/3	(<LQ – 100)	3/3	160 ± 75 (81–230)
Sucralose	250	6/6	8200 ± 1060 (6400–9400)	3/3	3230 ± 590 (2800–3900)	3/3	6000 ± 557 (5400–6500)
Other compounds							
Benzotriazole	100	7/7	2810 ± 480 (1600–3340)	0/3	<LQ	4/4	354 ± 52 (290–430)
Bisphenol A	10	6/7	26 ± 8 (<LQ – 35)	1/4	(<LQ – 11)	3/3	21 ± 9 (13–30)
PFOA	7.4	1/13	(<LQ – 10)	0/5	<LQ	0/4	<LQ
PFOS	7.2	2/13	(<LQ – 92)	0/5	<LQ	0/4	<LQ

Compounds never quantified (n = 15): 1,2,4-trichlorobenzene, androstenedione, atrazine, BBP, benzyl paraben, cyclamate, dicyclanil, marbofloxacin, metaldehyde, metronidazole, oxytetracycline, pentachlorophenol, primidone, progesterone, testosterone.

Compounds never detected (n = 43): alachlor, aldrin, ampicillin, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlortetracycline, danofloxacin, DDD pp, DDE pp, DDT op, DDT pp, difloxacin, econazole, endosulfan α, endosulfan β, endrin, enrofloxacin, estriol, fenofibrate, fofenicol, fluvoxamine, gestodene, HCH α, HCH β, HCH δ, HCH γ, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene, isodrin, isoproturon, levonorgestrel, monensin, narasin, norethindrone, orbifloxacin, penicillin G, simazine, sulfabenzamide, sulfadiazine, sulfameter, sulfanilamide, trifluralin and tylosin.

In bold and underlined: PPHs selected for the calculation of the average removal of 13 PPHs (performances indicator) – high occurrence (>75%) and also monitored in PAC configuration.

^a LQ: limit of quantification.

3.1.2. PPHs

32 PPHs (on 62 monitored) were quantified in the pilot influents (Table 2). Among them, 19 compounds have a high occurrence (>75%) including atenolol, carbamazepine, diclofenac, gabapentin, iopromide, lorazepam, ofloxacin, oxazepam or sulfamethoxazole. In contrary, acetaminophen, ibuprofen and iohalamic acid have a low occurrence (<25%) in the pilot influents.

The remaining compounds (n = 10) have been quantified at moderate occurrences (25–75%), including bezafibrate, estrone, iopamidol, naproxen or tetracycline. Moreover, 30 PPHs were never quantified in the pilot influents, including 20 antibiotics, 7 hormones, fenofibrate, fluvoxamine and primidone. The complete list of these molecules is given in Table 2.

Regarding concentrations in the pilot influents (Table 2), the PPH pattern in the pilot influents is similar to the one previously observed in this WWTP (Mailler et al., 2015b), except for few compounds that were more concentrated in this study such as atenolol, diclofenac or carbamazepine, probably because of seasonal variations.

14 compounds were measured at average concentrations lower than 100 ng/L. Among them, 17-β-estradiol (14 ± 4 ng/L), estrone (6 ± 2 ng/L) and lorazepam (15 ± 10 ng/L) are found at very low levels (<20 ng/L) in the pilot influents. However, carbamazepine, lorazepam, norfloxacin and propranolol are characterized by a high occurrence (>75%) despite their low concentrations.

17 compounds are measured at average concentrations higher than 100 ng/L, such as atenolol (448 ± 400 ng/L), ciprofloxacin (184 ± 95 ng/L), erythromycin (190 ± 88 ng/L), ibuprofen (170 ± 211 ng/L), ketoprofen (147 ± 87 ng/L), naproxen (449 ± 120 ng/L), ofloxacin (953 ± 438 ng/L) or oxazepam (239 ± 110 ng/L). 7 substances have particularly high concentrations (>1000 ng/L): diclofenac (1120 ± 1400 ng/L), gabapentin (2360 ± 1470 ng/L), sulfamethoxazole (1430 ± 1450 ng/L) and 4 of the 5 studied X-ray agents. Among the X-ray agents, iohexol (8600 ± 5130 ng/L) and iomeprol (28,600 ± 16,900 ng/L) concentrations are significantly higher than those observed for the other PPHs. Overall, a group of 13 compounds (Table 2) is characterized by both a high occurrence (>75%) and lies in the 100 to >1000 ng/L range in the pilot influents. These substances were carefully considered in the performances evaluation of the process.

The concentrations observed are overall consistent with those reported in the literature for WWTP effluents (Deblonde et al., 2011, Loos et al., 2013, Luo et al., 2014, Margot et al., 2013, Miège et al., 2009, Verlicchi et al., 2012). In particular, for X-ray agents, atenolol,

diclofenac, gabapentin, roxithromycin or trimethoprim, such high concentrations in WWTP effluents are not surprising as they are known to be particularly recalcitrant to conventional WWTPs (Margot et al., 2013, Radjenović et al., 2009, Sipma et al., 2010). Then, the very low occurrences as well as low concentrations of hormones, acetaminophen, bezafibrate, ibuprofen and naproxen can be explained by their relatively good biodegradability ($k_{bio} > 1$ L/gTSS/d) by biological treatments (Joss et al., 2006, Pomies et al., 2013) implying high removals by WWTP biological treatments (Margot et al., 2013, Nakada et al., 2007, Radjenović et al., 2009, Sipma et al., 2010). Moreover, the studied WWTP performs very efficient carbon removal, nitrification and denitrification by biofiltration (Mailler et al., 2014, Rocher et al., 2012), as highlighted by the overall quality of the pilot influents (Table 2), what is favorable to micropollutant removal. However, several differences were identified. For example, tetracycline was measured at much higher concentrations in the literature (Deblonde et al., 2011, Miège et al., 2009). In contrary, ofloxacin and sulfamethoxazole were measured at higher levels than in other studies (Deblonde et al., 2011, Loos et al., 2013, Margot et al., 2013). Finally, ketoprofen, oxazepam, ofloxacin and propranolol were detected at much higher occurrence than in the study of (Margot et al., 2013), which studied a tertiary PAC treatment at large scale with a high number of campaigns. These differences should result from differences of countries consumptions and practices and/or a specific behavior of these compounds within the biofiltration process.

3.1.3. Other emerging pollutants

28 compounds (in 57) were never quantified, i.e. butyl benzyl phthalate (BBP), benzyl paraben, chlorinated solvents (n = 3), cyclamate and pesticides (n = 23). This is due to (i) a good efficiency of conventional WWTP processes to remove them (BBP, benzyl paraben, chlorinated solvents) (Choubert et al., 2011, Mailler et al., 2014) and (ii) a weak or very punctual consumption in the watershed (pesticides).

29 other emerging pollutants (in 57), including 6 priority substances from (EC, 2013), were quantified in the pilot influents (Table 2). AMPA, benzotriazole, bisphenol A, DEHP, DnBP, ethyl paraben, glyphosate, methyl paraben, triclosan and triclocarban, as well as 5 alkylphenols (4-NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC and t-OP) and 3 sweeteners (acesulfame, saccharin and sucralose) were found at high occurrences (>75%), while butyl paraben, OP2EO, PFOA, PFOS and propyl paraben were quantified at low occurrences (<25%). The remaining pollutants (n = 9) have a moderate occurrence (25–75%), including diuron and terbutryn.

Most of the compounds ($n = 17/29$) were measured below 100 ng/L, including bisphenol A (26 ± 8 ng/L), ethyl paraben (36 ± 57 ng/L), glyphosate (84 ± 38 ng/L), mecoprop (37 ± 19 ng/L), methyl paraben (43 ± 57 ng/L), terbutryn (33 ± 10 ng/L), most of the alkylphenols ($n = 6/7$) and PFOS (≤ 92 ng/L). In particular, butyl paraben (≤ 10 ng/L), PFOA (≤ 10 ng/L), propyl paraben (≤ 4 ng/L), 4-NP (90 ± 86 ng/L), t-OP (11 ± 7 ng/L), OP2EO ($< \text{LQ} - 15$ ng/L) and triclocarban (7 ± 3 ng/L) were measured at very low levels (< 20 ng/L).

12 emerging pollutants were measured above 100 ng/L in average, such as DEHP (501 ± 379 ng/L), diuron (524 ± 623 ng/L), NP1EO (183 ± 375 ng/L), saccharin (231 ± 106 ng/L)

or triclosan (108 ± 14 ng/L). Acesulfame (2570 ± 1000 ng/L), benzotriazole (2810 ± 481 ng/L), DnBP (2990 ± 4060 ng/L) and sucralose (8200 ± 1060 ng/L) were found at particularly high levels in the pilot influents with average concentrations higher than 1000 ng/L. Such low occurrences and concentrations for alkylphenols, PCPs and chlorinated solvents in the pilot influents are consistent considering their very high removals by the conventional WWTPs reported in the literature (Choubert et al., 2011, Clara et al., 2007, Mailler et al., 2014). Similarly, the high concentrations found for benzotriazole, phthalates and artificial sweeteners are consistent regarding other studies (Bergé et al., 2014, Lange et al., 2012, Loos et al., 2013).

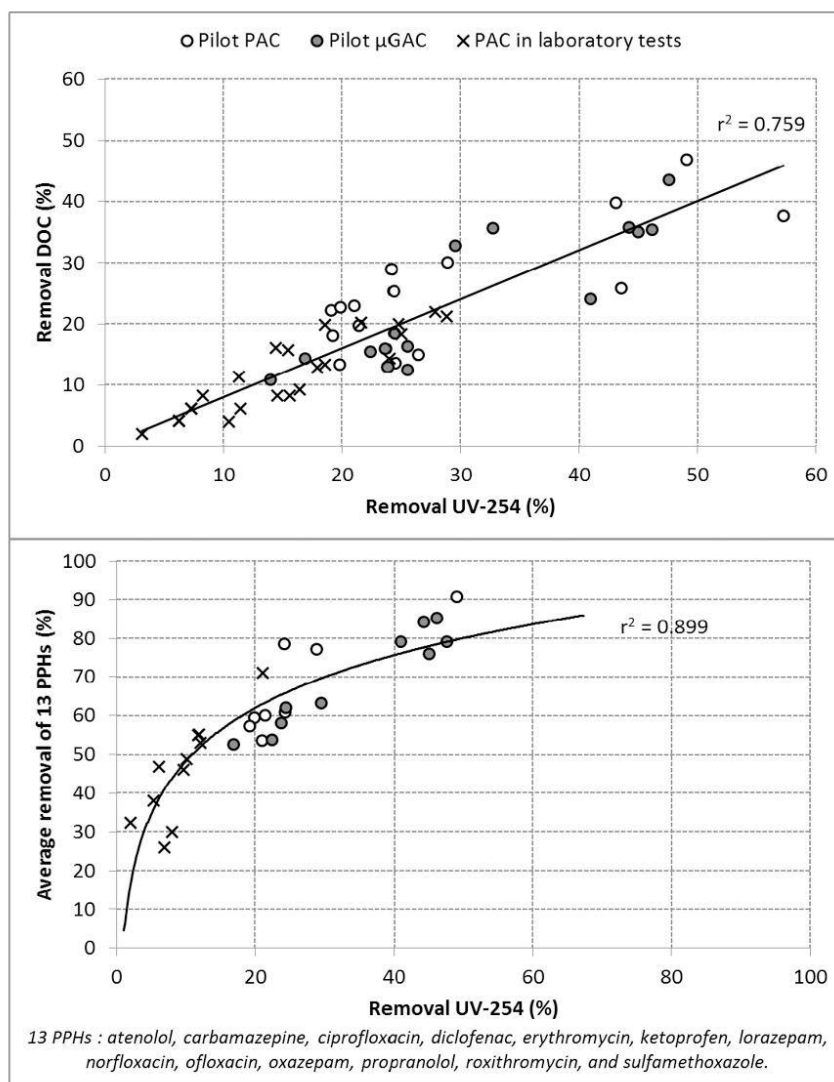


Fig. 1. Correlations between UV-254, DOC and PPHs removals in WWTP discharges.

3.2. Efficiency of the fluidized bed of μ GAC

3.2.1. Relation between UV-254, DOC and PPHs

Since a good correlation between UV-254 and several micropollutant removals has recently been highlighted in the literature at lab or small scale (Altmann et al., 2014, Anumol et al., 2015, Zietzschmann et al., 2015, Zietzschmann et al., 2014), correlations between UV-254 and DOC or between UV-254 and PPHs were also examined at large scale. These correlations are plotted in Fig. 1. The correlations have been calculated using values from the pilot operating with PAC (Mailler et al., 2015b) and μ GAC (this study), and values from batch tests (contact of various doses of PAC at different contact times with 1 L of wastewater) (Mailler et al., 2015a).

The linear correlation obtained between UV-254 and DOC removals is both significant (p-value <0.0001) and strongly positive ($r_{\text{Spearman}} = 0.871$), what is consistent since a similar correlation have recently been observed in wastewater (Zietzschmann et al., 2015). The relation suggests that both the aromatic and the non-aromatic fractions of the organic matter are adsorbed. However, the aromatic fraction is better removed than the whole organic matter, since the UV-254 removal is always higher than the DOC removal. This is confirmed by the SUVA (specific UV absorbance) which is always higher in the pilot influents ($2.0 \pm 0.4 \text{ L}/(\text{mgC}\cdot\text{m})$) than in effluents ($1.7 \pm 0.3 \text{ L}/(\text{mgC}\cdot\text{m})$). In addition, the removal increase of the aromatic fraction is similar to the removal increase of the whole organic matter, as highlighted by the linear relation.

The 13 PPHs (in bold in Table 2) found at a high occurrence (>75%) in the pilot influents in both PAC and μ GAC configurations of the pilot (Fig. 1) were selected as an indicator of the process performances. The correlation found between UV-254 and the average removal of these 13 PPHs is also significant (p-value <0.0001) and strongly positive ($r_{\text{Spearman}} = 0.948$). Similar significant (p-value <0.0001) correlations are found between UV-254 and several individual PPHs (Supporting material – Fig. S5) such as atenolol ($r_{\text{Spearman}} = 0.926$), carbamazepine ($r_{\text{Spearman}} = 0.821$), diclofenac ($r_{\text{Spearman}} = 0.900$) or trimethoprim ($r_{\text{Spearman}} = 0.766$). These correlations are not linear and PPH removals are overall higher than UV-254 removal, similarly to what was found in the literature (Altmann et al., 2014, Zietzschmann et al., 2015, Zietzschmann et al., 2014). The higher affinity observed of these PPHs for activated carbon than organic matter, especially at low UV-254 removals, can be explained by the fact that some fractions of the organic matter are poorly eliminated by activated carbon and absorb at 254 nm (Altmann et al., 2015b), decreasing the overall UV-254 removal. This indicates that UV-254 removal is a good proxy of the PPHs removal and can then be used as a performances indicator for tertiary treatments. It could be used whether to directly predict individual compounds removals by knowing the relationship for each compound (Supporting material – Fig. S5), or to predict an average removal of a selection of interesting compounds (Fig. 1), or simply as an operational tool to detect variations in the process stability allowing adapting the operational parameters to maintain the efficiency.

3.2.2. Ramp-up phase

During the ramp-up phase, the performances of the pilot were monitored using UV-254 and COD. The measure of UV-254 is very easy and quick either in continuous (sensor) or in punctual (spectrophotometer UV-Visible). In particular, online monitoring of UV-254 (sensors) was used for the determination of the μ GAC retention time (SRT) corresponding to maximum removals. As UV-254 removal is well correlated to the PPHs removal (Fig. 1), it was used to evaluate the overall performances of the pilot during the ramp-up phase. Fig. 2 displays the increase of the pilot performances during the ramp-up phase until reaching the stabilized phase. A technical problem with the UV-254 sensors at $20 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$ prevented to obtain a complete curve for this configuration. The stabilized phase starts when UV-254 removal reaches a plateau: the timing is then determined *a posteriori*.

This SRT is relatively low for PAC in general (5–7 days) but is much higher for μ GAC (Fig. 2), which is composed of particles ten times larger than those of PAC, resulting in significantly slower saturation kinetics for μ GAC.

As regards the Fig. 2, the UV-254 removal increases in time both at 10 and $20 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$. This removal reaches a maximum of 25–30% for the configuration with a continuous injection of $10 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$ against 45–55% for the $20 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$ configuration. The maximum removal of UV-254 and micropollutants are reached after a SRT of 90–100 days for both configurations and the increase of the μ GAC total mass in the bed has no effect on overall performances at higher SRT. Indeed, the UV-254 removal is stable after this period of operation with maximum temporary removal variations of 5% between 90th and 160th day for both doses. This SRT can then be considered as the optimal SRT, although the effective SRT applied during the study was 120 days (start of the used μ GAC extraction). The μ GAC shape (total mass of μ GAC, concentration and depth of the bed) at this time has to be taken as the reference. This result confirmed that the campaigns performed after the 90th day of operation are part of the stabilized phase.

3.3. Efficiency in stabilized phase

3.3.1. Conventional wastewater quality parameters

The removals of conventional wastewater quality parameters within the μ GAC tertiary treatment are given in Supporting material – Table S4. Overall, the quality of the WWTP discharges was improved by μ GAC treatments, with removals observed for most of the parameters. The impact on phosphorus pollution was not determined due to the very low levels of PO_4^{3-} and TP (<LQ).

DOC ($35 \pm 7\%$ - average removal \pm standard deviation), COD ($43 \pm 3\%$) and UV-254 ($45 \pm 3\%$) are notably eliminated at $20 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$. At $10 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$, these parameters were significantly less removed (p-value < 0.05; tests of Shapiro–Wilk, Fischer, t or Mann–Whitney), i.e. DOC ($15 \pm 2\%$), COD ($26 \pm 3\%$) and UV-254 ($24 \pm 1\%$). This can be mainly explained by a decrease of the number of adsorption site available which is linked to the fresh activated carbon dose. Such performances on these parameters were similar to those obtained with PAC treatments a similar doses (Altmann et al., 2014, Boehler et al., 2012, Mailler et al., 2015b, Margot et al., 2013). Significantly similar (p-value <0.05) removals were obtained between the both μ GAC doses for BOD_5 and TSS. In particular, TSS were reduced by the μ GAC bed with high removals ($72 \pm 30\%$, both doses considered) when calculable, indicating a capacity of the process to retain a fraction of the particulate pollution. This TSS retention capacity was similar with both doses (Supporting material – Table S4) and was confirmed in Supporting material – Fig. S4 which displays the TSS concentrations measured by sensors in both influents and effluents of the pilot during the whole study at a time interval of 1 h. As regards the nitrogen species (Supporting material – Table S4), a clear biological activity occurred in the reactor in stabilized phase. Indeed, a removal of TKN ($42 \pm 16\%$, both doses considered), NH_4^+ ($47 \pm 20\%$) and NO_2^- ($95 \pm 1\%$) was observed while NO_3^- (<3%) was rather produced. This suggests that nitrification is occurring in the reactor. This is not surprising considering the high SRT (90–100 days) leading to the formation of a biofilm in the reactor. The very high removal of NO_2^- is particularly interesting for WWTP manager since such tertiary treatment could be also used to improve the nitrite treatment and reduce the discharges in the aquatic environment of this problematic regulated parameter.

3.3.2. PPHs

The removals obtained with the μ GAC treatment in both 10 and $20 \text{ g}_{\mu\text{GAC}}/\text{m}^3$ configurations are given in Fig. 3 for all PPHs quantified and for the average of the 13 PPHs selected as performance indicator. Furosemide is not represented because it was not quantified during stabilized phases (only ramp-up phase). The compounds for which all the

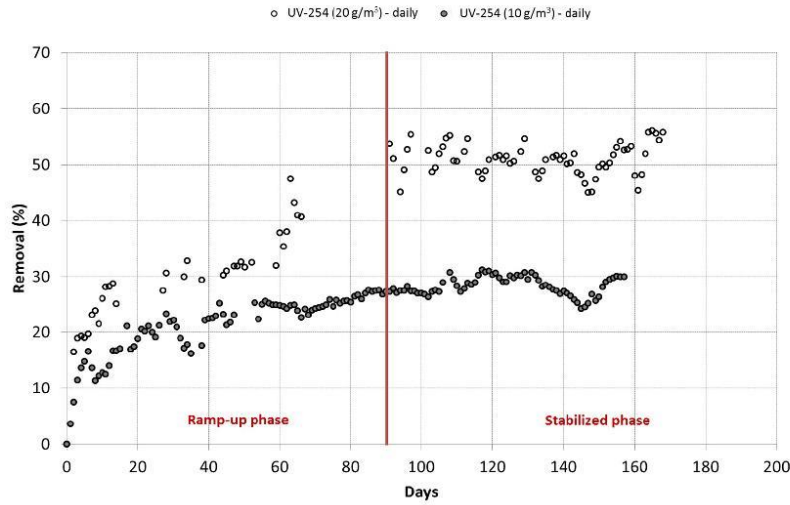


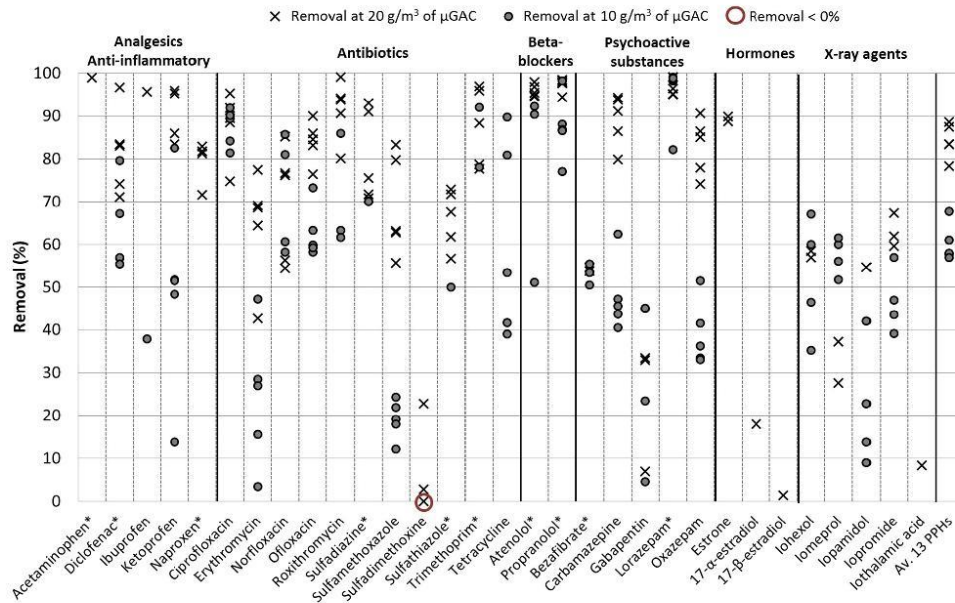
Fig. 2. Ramp-up phase of the μ GAC fluidized bed pilot for both assessed doses (10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$).

removals were estimated (<LQ in the pilot effluents) as previously explained, are marked with an asterisk (*).

Overall, while 32 PPHs were quantified in the pilot influents, only 18 were still measured quantified in the pilot effluents at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ and 16 at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$ (Table 2). Fewer compounds were quantified in the pilot effluents because fewer compounds were quantified in the pilot influents during the period at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$.

4 types of behaviors can be observed within the μ GAC treatment: very good (>80%), good (60–80%), moderate (30–60%) and low (<30%) removals.

At 20 $g_{\mu GAC}/m^3$, 5 compounds were poorly removed (<30%), particularly gabapentin (7–33%; min–max) and sulfadimethoxine (<0–23%). The presence of functional groups such as SO_2 , NH_2 or $COOH$, identified in the literature to disadvantage adsorption on activated carbon, could



*All removals were calculated with LQ/2 in the pilot effluents.

Fig. 3. Removals of PPHs (n = 31) by the μ GAC fluidized bed pilot in stabilized phase at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$.

explain their poor removals (de Ridder et al., 2010, Delgado et al., 2012, Li et al., 2002). Iothalamic acid, 17- α - and 17- β -estradiols were very occasionally detected but when detected, the compounds were not or very poorly removed (<20%). In contrary, 16 PPHs were very well and steadily removed (>80%) by the process, such as diclofenac (71–97%), ofloxacin (76–90%) or oxazepam (74–91%). Among them, 8 compounds have a particularly high affinity for μ GAC (>90%), i.e. atenolol (92–97%), carbamazepine (80–94%), ciprofloxacin (75–95%), estrone (88–90%), ketoprofen (82–95%), lorazepam (95–99%), propranolol (94–98%) and roxithromycin (80–99%). For atenolol, ciprofloxacin, propranolol and roxithromycin, such high removals are consistent as they are positively charged at wastewater pH (7–9). Indeed, several studies have highlighted the electrostatic interactions between positively charged compounds and negatively charged activated carbon surface (de Ridder et al., 2011, Margot et al., 2013, Yu et al., 2012), inducing very high removals. This indicates that the μ GAC surface is negatively charged, such as it was the case with the PAC previously studied within this pilot (Mailler et al., 2015b). The surface charge results from the presence of negatively charged functional groups at the μ GAC surface or the sorption of negatively charged organic matter (Margot et al., 2013, Yu et al., 2012). For the other compounds, which are neutral or negatively charged, good removals are probably due to the presence of specific functional groups. For example, diclofenac, ofloxacin or oxazepam structures include halogens (Cl or F), ketone functions and aromatic rings which are known to enhance adsorption on activated carbon (de Ridder et al., 2010, Delgado et al., 2012, Li et al., 2002).

In addition, acetaminophen and ibuprofen were eliminated up to 95%. 5 compounds were well removed (60–80%) with μ GAC, including erythromycin (43–77%), iopromide (60–67%) and sulfamethoxazole (56–83%). The remaining PPHs ($n = 4$) were moderately removed (30–60%), including bezafibrate (53–55%), iohexol (57–58%), iomeprol (28–37%) and iopamidol (55%). The low or moderate adsorbability of X-ray agents has already been observed in the literature (Margot et al., 2013) and could be explained by both their very high molecular weight (>700 g/mol) and their chemical structure, leading to a particular sensitivity to organic matter competition (Ji et al., 2010, Moreno-Castilla et al., 2003). The average removal of the 13 PPHs at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ is around 85% (78–89%).

At 10 $g_{\mu GAC}/m^3$, the efficiency of the pilot was reduced. The removals of erythromycin (3–47%), iopamidol (9–42%), iopromide (39–57%) and sulfamethoxazole (12–24%) moved from moderate or good to low or moderate removals. Similarly, carbamazepine (40–62%), ketoprofen (14–82%) and oxazepam (33–51%) moved to the moderate removals category, while ciprofloxacin (70–85%), ofloxacin (58–73%) and roxithromycin (28–73%) moved to the good removals category. In addition, tetracycline, which was not quantified in any campaign of the 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ configuration, was rather well removed (39–90%). Finally, good or very good removals were still observed for atenolol (51–92%), lorazepam (82–99%), norfloxacin (58–86%) and propranolol (77–98%). The average removal of the 13 PPHs at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$ of fresh μ GAC was around 60% (57–68%).

By comparing the removals obtained with both μ GAC doses (Figs. 3 and 5), it is clear that this operation parameter has a crucial influence on performances. Indeed, for the compounds with calculable removals in both configurations ($n = 21$), a clear reduction of the performances was observed (Fig. 3) for most of them ($n = 14$), while removals of bezafibrate, ciprofloxacin, gabapentin, iohexol, iomeprol, lorazepam, norfloxacin, propranolol and trimethoprim were rather similar with both doses. In particular, a significant difference (tests of Shapiro-Wilk, Fischer, Student or Mann-Whitney – $\alpha = 0.05$) between removals at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ was found for the average removal of 13 PPHs (p-value = 4.3×10^{-6}), carbamazepine (p-value = 2.8×10^{-6}), diclofenac (p-value = 0.020), erythromycin (p-value = 0.003), iopromide (p-value = 0.042), ketoprofen (p-value = 0.015), ofloxacin (p-value = 3.2×10^{-4}), oxazepam (p-value = 0.020), roxithromycin (p-value = 0.024) and sulfamethoxazole (p-value =

0.020). Contrariwise, removals of ciprofloxacin (p-value = 0.886), gabapentin (p-value = 0.860), lorazepam (p-value = 0.835), norfloxacin (p-value = 0.867) and propranolol (p-value = 0.095) were significantly similar in both configuration.

Thus, if an objective of 80% removal in average for PPHs is stated, an operation of the CarboPlus® μ GAC treatment is suited when operating at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$. Since the adsorption of micropollutants by activated carbon is greatly dependent on the dose (Mailler et al., 2015b, Margot et al., 2013, Snyder et al., 2007), so the number of available adsorption sites, an improvement of the performances can be expected by increasing the μ GAC dose upper than 20 $g_{\mu GAC}/m^3$. In particular, this would allow compounds that are poorly or moderately adsorbed at lower doses having a higher probability to find available adsorption sites. However, increasing the dose directly increases the cost of the treatment, which was estimated to be around 0.02 and 0.06 €/m³ treated (excl. Taxes) by the constructor, based on a price of 1000–1200 €/ton of μ GAC.

3.3.3. Other emerging pollutants

Similarly to PPHs, different fates were encountered with the other emerging pollutants (Fig. 4). At 20 $g_{\mu GAC}/m^3$, few compounds ($n = 5$) were not or poorly eliminated (<30%) by the pilot such as AMPA (<0–26%), glyphosate (0–50%), DEHP (<0–85%), DEP (3–20%) and DnBP (<0–38%). Most of other emerging pollutants monitored ($n = 13$) had a relatively good affinity (>60%) with the μ GAC, i.e. benzotriazole (97–99%), bisphenol A (56–83%), mecoprop (52–77%), NP1EO (64–93%), NP1EC (64–82%), terbutryn (57–70%) or triclocarban (63–86%). In particular, diuron, 4-NP and PFOS, listed as priority substances, had removals lying in the 50–99% range. This indicates that the μ GAC treatment allows the removal of a large range of pollutants with various physical and chemical properties. For most of these compounds and similarly to PPHs, the good removals are consistent regarding their chemical structure containing halogens (Cl or F), N-heterocycles, aromatic rings, ketone functions or a total symmetry, which were identified to enhance adsorption (de Ridder et al., 2010, Delgado et al., 2012, Li et al., 2002). In addition, the remaining pollutants ($n = 6$), such as triclosan (30–38%), ethyl paraben (<20–85%), methyl paraben (28–77%) or t-OP (44–80%), were characterized by moderate removals (30–60%) at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$, suggesting that they can be adsorbed but they have not a high adsorbability. In that case, the performances of the process for these compounds could be improved by the application of a higher dose, offering a higher number of adsorption sites.

The fate of several other emerging pollutants was greatly dependent to the μ GAC dose. In particular, benzotriazole was significantly (tests of Shapiro-Wilk, Fischer, Student or Mann-Whitney – $\alpha = 0.05$) better removed at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ than at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$ (p-value = 0.0004), as well as acesulfame (p-value = 0.005), bisphenol A (p-value = 0.043), NP1EC (p-value = 0.001), NP1EO (p-value = 0.037), saccharin (p-value = 0.011), sucralose (p-value = 0.009) and triclosan (p-value = 0.008). In contrary, no significant impact of the μ GAC dose was observed for 4-NP, NP2EO, t-OP, OP1EO, pesticides and phthalates.

3.4. Comparison of μ GAC fluidized bed with other tertiary treatments

3.4.1. Comparison with PAC fluidized bed

These results, which are the first displaying the efficiency of a μ GAC process operating in fluidized bed in wastewater, were compared to those obtained with the same pilot operating with PAC (Mailler et al., 2015b). The results obtained with PAC fluidized bed were identified as similar to those in the literature with PAC contact reactor followed by a separation step (Altmann et al., 2014, Boehler et al., 2012, Löwenberg et al., 2014, Margot et al., 2013).

Regarding conventional wastewater quality parameters, two groups can be distinguished: those impacted (DOC and UV-254) and those not impacted (BOD₅, COD, nitrogen species and TSS) by the activated carbon dose (10 or 20 g/m^3), whether PAC or μ GAC. For the parameters not impacted by the dose applied, the pilot efficiency was significantly similar

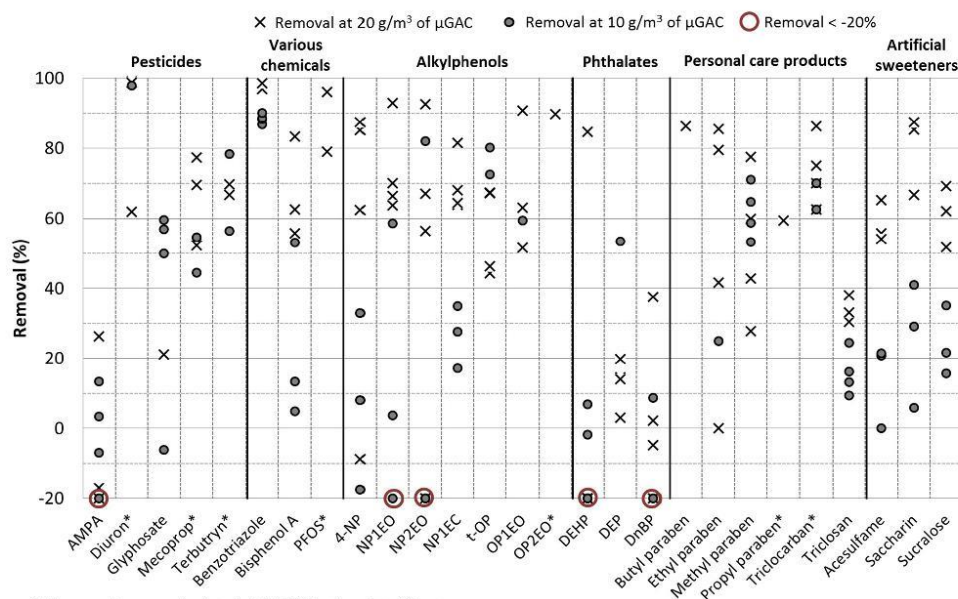


Fig. 4. Removals of the other emerging pollutants by the μGAC fluidized bed pilot in stabilized phase at 10 and 20 g_{μGAC}/m³.

(tests of Shapiro–Wilk, Fischer, Student or Mann Whitney – $\alpha = 0.05$) with μGAC and PAC for BOD₅ (38–45%; p-value = 0.279). In contrary, COD (p-value = 0.0005), NO₂⁻ (p-value = 0.0005) and TKN (p-value = 0.004) were significantly better removed by μGAC, resulting from the biological activity induced by the high SRT, particularly for NO₂⁻ (Fig. 5). Moreover, TSS were not removed at all by the PAC treatment (Mailler et al., 2015b), but were efficiently retained by the μGAC bed (Table 3). This means that μGAC is able to remove a fraction of the micropollutants in the particulate phase (not monitored in this study), in contrary to PAC. Regarding the parameters impacted by the activated carbon dose (organic matter), UV-254 was significantly similarly removed (p-value = 0.148) for both activated carbon configurations at similar activated carbon doses (10 and 20 g/m³). For DOC, a different trend was highlighted as PAC was slightly but significantly (p-value = 0.0007) more efficient than μGAC at similar doses, both at 10 and 20 g/m³. DOC results can be explained by FeCl₃ and polymer additions during PAC treatment which induce a coagulation and flocculation of the organic matter.

Regarding PPHs, different types of behaviors were encountered with PAC or μGAC (Fig. 5). First, atenolol, diclofenac and propranolol had very similar removals between μGAC and PAC for the same dose. In contrary, carbamazepine, erythromycin, ketoprofen, norfloxacin and ofloxacin were rather slightly better removed by PAC than μGAC for the same dose, but the differences were limited (<20%) and not significant. Then, oxazepam and sulfamethoxazole were better removed with PAC at a dose of 10 g/m³, but this was not the case anymore at a dose of 20 g/m³ as removals were equivalent between PAC and μGAC. For these compounds, the dose of μGAC seems to have a greater impact than the dose of PAC. Finally, lorazepam and roxithromycin were rather better removed by μGAC than PAC at a similar dose. These tendencies should be taken with caution regarding the limited removal differences.

Overall, μGAC can be considered as efficient as PAC for PPHs removal at a similar fresh activated carbon dose. Indeed, the average

removal of the 13 PPHs was similar with 20 g/m³ of both PAC (88 ± 4%) and μGAC (81 ± 4%), as well as with 10 g/m³ of both PAC (68 ± 11%) and μGAC (60 ± 4%). Moreover, by comparing the average removals of the 13 individual PPHs, and as displayed in Fig. 5, the pilot performances were significantly similar between μGAC and PAC operating at a dose of 20 g/m³ (p-value = 0.218) or 10 g/m³ (p-value = 0.275).

The slightly better performances (10–20%) obtained with PAC compared to μGAC for several compounds could be explained by various factors such as the nature of μGAC which is reactivated (loss of sorption sites), in contrary to PAC, or the higher hydraulic velocity with μGAC. However, this is more likely due to the application of FeCl₃ in PAC configuration to handle correctly the bed, which improves the colloidal pollution elimination by coagulation/flocculation, in contrary to μGAC. Such improvement of the dissolved pollution elimination by FeCl₃ addition has already been highlighted in the literature (Gasperi et al., 2012, Mailler et al., 2015a, Margot et al., 2011).

For the other emerging pollutants, comparison was assessed for 18 compounds monitored in both μGAC (10 and 20 g/m³) and PAC (only 10 g/m³) configurations, including bisphenol A, diuron, 4-NP, t-OP, PCPs, PFAs, phthalates and sweeteners (Fig. 4) (Mailler et al., 2015b). Overall, the results were consistent between PAC and μGAC as pesticides, bisphenol A and parabens were removed (>50%) in both configurations. In addition, 4-NP and phthalates had very variable removals both with PAC and μGAC. However, at a similar dose of 10 g/m³, acesulfame (9–19% vs. 0–21%; PAC vs. μGAC), diuron (81–86% vs. 51–99%), saccharin (33–54% vs. 6–41%) and sucralose (6–26% vs. 16–35%) had similar removals with both activated carbons, while bisphenol A (49–78% vs. 5–53%) and parabens were rather better removed by PAC. Thus, unlike for PPHs, no clear trend was observed for the other emerging pollutants but μGAC can be considered as efficient as PAC and the several differences observed should be due to the sensitiveness of these compounds to the FeCl₃ injection within PAC.

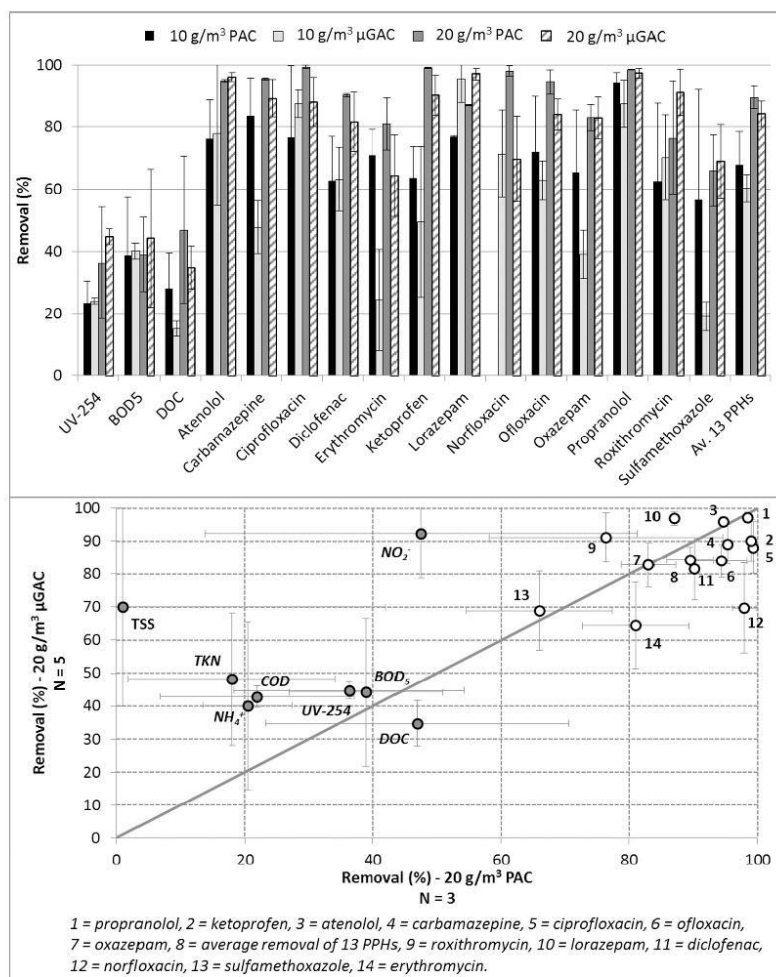


Fig. 5. Comparison of the fluidized bed performances operating with PAC and μ GAC.

3.4.2. Comparison with other tertiary treatments operating with PAC or ozone

These results were compared with other recent papers about tertiary treatments operating with PAC (Altmann et al., 2015a, Magdeburg et al., 2014, Margot et al., 2013) or ozone (Antoniou et al., 2013, Magdeburg et al., 2014, Margot et al., 2013). The removals obtained with these processes are given in Supporting material – Table S5 for PPHs and several other compounds.

Overall, the removals observed with a fluidized bed of μ GAC are comparable to those observed with PAC reactors or ozone for most of PPHs, as well as diuron and mecoprop. Indeed, atenolol, carbamazepine, diclofenac, naproxen, norfloxacin, ofloxacin, propranolol, roxithromycin and trimethoprim are well removed (70%) whatever the tertiary treatment, at a PAC or μ GAC dose of 12–20 g/m^3 or an ozone dose of 5–7 g/m^3 . Similarly, gabapentin, iomeprol and iopromide have comparable

low (<30%) to moderate (30–70%) removals within these processes. (Altmann et al., 2014, Margot et al., 2013).

However, several compounds are better eliminated by ozone (erythromycin, sulfamethoxazole) or activated carbon (benzotriazole, ketoprofen, oxazepam). For example, a dose of ozone of 5–7 g/m^3 allows reaching sulfamethoxazole removals higher than 70%, while it is between 30 and 70% with 20 g/m^3 of PAC or μ GAC. In contrary, benzotriazole and oxazepam removals are higher than 70% with activated carbon against 30–70% with ozone. Moreover, μ GAC fluidized bed seems more efficient to remove acesulfame and ciprofloxacin than both PAC and ozone contact reactors.

These observations confirm that overall the different wastewater tertiary treatment technologies available are comparable in terms of micropollutant removals even if some pollutants are better eliminated by one or another process. Such results were directly demonstrated in

the literature (Altmann et al., 2014, Margot et al., 2013). However, these considerations are highly dependent on the dose of activated carbon or ozone. The cost, as well as the ease of implementation and operation will be other crucial parameters to consider when comparing these technologies.

4. Conclusions

PAC tertiary wastewater treatments have already been studied in the literature (Boehler et al., 2012, Löwenberg et al., 2014, Margot et al., 2013) in contact reactors followed by a separation step (membrane or sand filtration). The efficiency of a new type of process, based on a high mass fluidized bed of activated carbon with continuous injection of a fresh dose and without any additional separation step, has been studied at large scale. The high efficiency of this technology to remove a wide range of micropollutants has been previously highlighted with PAC (Mailler et al., 2015b). In this study, the tertiary treatment of WWTP discharges by μ GAC has been evaluated for conventional wastewater quality parameters, PPHs and other micropollutants in this study. These results are the first about activated carbon fluidized bed and μ GAC.

First, the relationships between UV-254, organic matter (DOC) and several PPHs (average removal or individual compound removal) have been confirmed by compiling data from both the PAC and μ GAC studies. UV-254 removal is a good proxy of the PPHs removal and can then be used as a performances indicator for tertiary treatments. This parameter is much easier and cheaper to measure than micropollutants. The monitoring of this parameter allowed determining an optimal μ GAC retention time of 80–90 days, both at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$.

The μ GAC fluidized bed treatment improves the overall quality of WWTP discharges, with removals of 30–35% for DOC, 40–45% for UV-254, 38–45% for BOD₅ and 40–45% for COD. In addition, TSS are strongly retained by the μ GAC bed, and nitration occurs in stabilized phase allowing a total elimination of NO₂⁻. Regarding micropollutants, μ GAC removes PPHs efficiently (>80%), particularly atenolol, carbamazepine, ciprofloxacin, ketoprofen, lorazepam, ofloxacin, oxazepam or propranolol. Several other PPHs are also substantially removed (>50%) such as diclofenac, erythromycin, sulfamethoxazole or X-ray agents. Alkylphenols, artificial sweeteners, benzotriazole, bisphenol A, PCPs, pesticides and PFOS have also a good affinity for μ GAC, while phthalates are not or poorly eliminated. The fresh μ GAC dose is a crucial parameter and greatly influences the pilot performances. Thus, the average removal of the 13 PPHs selected as performances indicator reaches 78–89% at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ against 57–68% at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$.

Overall, μ GAC allows obtaining performances comparable to PAC at a same fresh activated carbon dose, even if slightly higher removals are observed with PAC for several compounds. The differences are explained by the nature of μ GAC, which is reactivated, and more likely by the injection of FeCl₃ with PAC. However, μ GAC removes NO₂⁻ and TSS, in contrary to PAC. In addition, the μ GAC configuration leads to several significant operational advantages over PAC for a similar cost (\approx 1000–1200 €/ton), such as the ease of operation, the non-necessity to use FeCl₃ and polymer and the reactivity of the adsorbent (no waste to handle). In this context, μ GAC seems to be more suited than PAC for wastewater treatment, although the cost has to be evaluated in both cases to allow a choice.

Acknowledgments

This study has been performed within the framework of the OPUR research program. The authors would like to thank the SIAAP (Céline Briand), the LEESU (Damien Lherm, Mélanie Gobin and Yen Pham), the ISA (Antoine Vauchez, Mikael Tournier, Florent Lafay and Loïc Spinner) and the SAUR (Séverine Bareilles) teams for their technical support and their active participation to the sampling campaigns. Similarly,

authors thank the technical teams of the Laboratory CARSO and the Water Technology Centre (TZW) for their participation to analyses.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.153>.

References

- Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55 (0), 185–193.
- Altmann, J., Sperlich, A., Jekel, M., 2015a. Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. *Water Res.* 84, 58–65.
- Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E.-L., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Jekel, M., 2015b. Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. *Chemosphere* 125, 198–204.
- Antoniou, M.G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J., Andersen, H.R., 2013. Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. *Sci. Total Environ.* 456–457 (0), 42–49.
- Anumol, T., Sgroi, M., Park, M., Roccaro, P., Snyder, S.A., 2015. Predicting trace organic compound breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates. *Water Res.* 76, 76–87.
- Barrek, S., Cren-Olive, C., Wiest, L., Baudot, R., Arnaudguilhem, C., Grenier-Loustalot, M.-F., 2009. Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC-MS and LC-FLD-MS/MS in surface waters. *Talanta* 79 (3), 712–722.
- Bergé, A., Gasperi, J., Rocher, V., Gras, L., Coursimault, A., Moilleron, R., 2014. Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: Case of Paris conurbation (France). *Sci. Total Environ.* 488–489 (0), 26–35.
- Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Temes, T., Joss, A., Siegrist, H., 2012. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Sci. Technol.* 66 (10), 2115–2121.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239 (1–3), 229–246.
- Choubert, J.M., Ruel, S.M., Esperanza, M., Budzinski, H., Miegé, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Sci. Technol.* 63 (1), 57–65.
- Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, V., Tassin, B., 2013. Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (5), 2973–2983.
- Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C., Gans, O., 2007. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Water Res.* 41, 4339–4348.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H., 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.* 39 (19), 4797–4807.
- Daughton, C.G., Temes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 907–938.
- de Ridder, D.J., Verliefe, A.R., Heijman, S.G., Verberk, J.Q., Rietveld, L.C., van der Aa, L.T., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2011. Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* 63 (3), 416–423.
- de Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefe, A.R.D., Verberk, J.Q.J.C., Heijman, S.G.J., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2010. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water Res.* 44 (10), 3077–3086.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214 (6), 442–448.
- Delgado, L.F., Charles, P., Gluina, K., Morlay, C., 2012. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Sci. Total Environ.* 435–436 (0), 509–525.
- EC, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *JO-EU L226/1*.
- Gasperi, J., Gamaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Sci. Total Environ.* 407 (1), 263–272.
- Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G., Moilleron, R., 2014. First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). *Sci. Total Environ.* 493 (0), 854–861.
- Gasperi, J., Laborie, B., Rocher, V., 2012. Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants. *Chem. Eng. J.* 211–212 (0), 293–301.
- Giger, W., Alder, A.C., Golet, E.M., Kohler, H.P.E., McArdell, C.S., Molnar, E., Siegrist, H., Suter, M.J.F., 2003. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. *Chimia* 57 (9), 485–491.
- Götz, C., Stamm, C., Fenner, K., Singer, H., Schärer, M., Hollender, J., 2010. Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17 (2), 341–354.

- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131 (1–2), 5–17.
- Jelić, A., Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., Barceló, D., 2012. Emerging and Priority Pollutants in Rivers. In: Guasch, H., Ginebreda, A., Geislinger, A. (Eds.), Springer, Berlin Heidelberg, pp. 1–23.
- Ji, L., Liu, F., Xu, Z., Zheng, S., Zhu, D., 2010. Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons. *Environ. Sci. Technol.* 44 (8), 3116–3122.
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H., 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.* 40 (8), 1686–1696.
- Kase, R., Eggen, R.I.L., Junghans, M., Götz, C., et Hollender, J., 2011. Waste Water - Evaluation and Management. In: Einschlag, P.F.S.G. (Ed.), InTech.
- Kilduff, J.E., Wigton, A., 1998. Sorption of TCE by Humic-Preloaded Activated Carbon: Incorporating Size-Exclusion and Pore Blockage Phenomena in a Competitive Adsorption Model. *Environ. Sci. Technol.* 32 (2), 250–256.
- Lange, F., Scheurer, M., Brauch, H.-J., 2012. Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 403 (9), 2503–2518.
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40 (12), 2085–2100.
- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47 (17), 6475–6487.
- Löwenberg, J., Zenker, A., Baggens, M., Koch, G., Kazner, C., Wintgens, T., 2014. Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. *Water Res.* 56 (0), 26–36.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474 (0), 619–641.
- Magdeburg, A., Stalter, D., Schlüsener, M., Ternes, T., Oehlmann, J., 2014. Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story. *Water Res.* 50, 35–47.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., Bressy, A., Varrault, G., Chebbo, G., et Rocher, V., 2015b. Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 2 : étude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif. *Techniques Sciences et Méthodes, A paraître.*
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Gaupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015a. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 72 (0), 315–330.
- Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Gera-Matta, D., Moilleron, R., Chebbo, G., 2014. Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (8), 5379–5390.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Aberglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schäfer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461–462 (0), 480–498.
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., De Alencastro, F., Rossi, L., 2011. Treatment of micropollutants in wastewater. Final report on Vidy (Lausanne) WWTP pilot tests. FOEN, Switzerland (in French), p. 128.
- Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T., Matsushita, T., 2003. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Res.* 37 (18), 4413–4424.
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ. Pollut.* 157 (5), 1721–1726.
- Moreno-Castilla, C., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., 2003. Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification. *Carbon* 41, 1743–1749.
- Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res.* 41, 4373–4382.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L., 1999. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Res.* 33 (5), 1209–1219.
- Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C., Coquery, M., 2013. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. *Sci. Total Environ.* 443, 733–748.
- Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* 43 (3), 831–841.
- Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M., Argaud, F.X., Germjak, W., Keller, J., 2012. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 46 (3), 863–872.
- Rocher, V., Paffoni, C., Goncalves, A., Guerin, S., Azimi, S., Gasperi, J., Moilleron, R., Paus, A., 2012. Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. *Water Sci. Technol.* 65 (9), 1705–1712.
- Rogers, H.R., 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Sci. Total Environ.* 185 (1–3), 3–26.
- Ruel, S.M., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miege, C., Navalon Madrigal, P., Budzinski, H., Le Menach, K., Lazarova, V., Coquery, M., 2011. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Sci. Technol.* 63 (11), 2486–2497.
- Scheurer, M., Brauch, H.-J., Lange, F., 2009. Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Anal. Bioanal. Chem.* 394 (6), 1585–1594.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclus, H., Ferrero, G., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., 2010. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination* 250, 653–659.
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202 (1–3), 156–181.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Sci. Total Environ.* 429 (0), 123–155.
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.-F., 2011. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ. Chem. Lett.* 9 (1), 103–114.
- Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., 2012. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 225–226 (0), 99–106.
- Zietzschmann, F., Altmann, J., Hannemann, C., Jekel, M., 2015. Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Res.* 83, 52–60.
- Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A.S., Dünnebier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M., 2014. Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Res.* 56 (0), 48–55.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres



Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents



R. Mailler^{a,*}, J. Gasperi^{a,*}, Y. Coquet^b, S. Deshayes^{a,c}, S. Zedek^a,
C. Cren-Olivé^d, N. Cartiser^d, V. Eudes^c, A. Bressy^a, E. Caupos^a,
R. Moilleron^a, G. Chebbo^e, V. Rocher^f

^a LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

^b SAUR, Direction de la Recherche et du Développement, 1 rue Antoine Lavoisier, 78064 Guyancourt, France

^c LCPP (Laboratoire Central de la Préfecture de Police), 39 bis rue de Dantzig, 75015 Paris, France

^d ISA (UMR 5280, Institut des Sciences Analytiques, CNRS), 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

^e LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

^f SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 June 2014

Received in revised form

1 October 2014

Accepted 21 October 2014

Available online 1 November 2014

Keywords:

Pharmaceuticals

Emerging pollutants

Adsorption

Powdered activated carbon

Wastewater treatment

ABSTRACT

The efficacy of a fluidized powdered activated carbon (PAC) pilot (CarboPlus®) was studied in both nominal (total nitrification + post denitrification) and degraded (partial nitrification + no denitrification) configuration of the Seine Centre WWTP (Colombes, France). In addition to conventional wastewater parameters 54 pharmaceuticals and hormones (PhPHs) and 59 other emerging pollutants were monitored in influents and effluents of the pilot. Thus, the impacts of the WWTP configuration, the process operation and the physico-chemical properties of the studied compounds were assessed in this article.

Among the 26 PhPHs quantified in nominal WWTP configuration influents, 8 have high dissolved concentrations (>100 ng/L), 11 have an intermediary concentration (10–100 ng/L) and 7 are quantified below 10 ng/L. Sulfamethoxazole is predominant (about 30% of the sum of the PhPHs). Overall, 6 PhPHs are poorly to moderately removed (<60%), such as ibuprofen, paracetamol or estrone, while 9 are very well removed (>80%), i.e. beta blockers, carbamazepine or trimethoprim, and 11 are well eliminated (60–80%), i.e. diclofenac, naproxen or sulfamethoxazole.

In degraded WWTP configuration, higher levels of organic matter and higher concentrations of most pollutants are observed. Consequently, most PhPHs are substantially less removed in percentages but the removed flux is higher. Thus, the PAC dose required to achieve a given removal percentage is higher in degraded WWTP configuration. For the other micropollutants (34 quantified), artificial sweeteners and phthalates are found at particularly high concentrations in degraded WWTP configuration influents, up to µg/L range. Only pesticides, bisphenol A and parabens are largely eliminated (50–95%), while

* Corresponding authors.

E-mail addresses: maillert@leesu.enpc.fr (R. Mailler), gasperi@u-pec.fr (J. Gasperi).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.047>

0043-1354/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

perfluorinated acids, PAHs, triclosan and sweeteners are not or weakly removed (<50%). The remaining compounds exhibit a very variable fate from campaign to campaign.

The fresh PAC dose was identified as the most influencing operation parameter and is strongly correlated to performances. Charge and hydrophobicity of compounds have been recognized as crucial for the micropollutant adsorption on PAC, as well as the molecular weight. Finally, a PAC dose of 10 mg/L allows an average removal of 72–80% of the sum of the PhPHs in nominal WWTP configuration. The comparison of the results with those from the scarce other studies tends to indicate that an extrapolation of them to different PAC processes and to other WWTPs could be possible and relevant, taking into account the differences of water quality from WWTP to WWTP.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In addition to priority pollutants (EC, 2013), many other emerging micropollutants such as pharmaceuticals and hormones (PhPHs), personal care products (PCPs), pesticides, phthalates, artificial sweeteners, etc. are found in the aquatic environment (Jones et al., 2001; Lange et al., 2012; Luo et al., 2014). As bioactive and toxic substances, their environmental effects have been proven (Bolong et al., 2009; Daughton and Ternes, 1999). For some of these compounds such as PhPHs and PCPs, wastewater treatment plant (WWTP) discharges have been identified as an important source in the aquatic environment (Halling-Sørensen et al., 1998; Heberer, 2002).

Several studies have shown that conventional WWTPs (with primary and biological treatments) substantially remove hydrophobic, volatile and biodegradable micropollutants even if they are not designed and/or optimized for that purpose (Clara et al., 2007; Mailler et al., 2013; Ruel et al., 2012). However, hydrophilic or refractory organic compounds are still present in the treated wastewater at ng/L to µg/L level (Loos et al., 2013). Besides, emerging micropollutants, particularly pharmaceuticals such as diclofenac, may be included in future modifications of existing European (EC, 2013) or national regulations. Among the solutions to reduce the emerging contaminant discharges into the environment, the implementation of a tertiary treatment in conventional WWTPs is more and more considered by WWTP managers and decision makers. These technologies, such as membrane filtration, advanced oxidation and adsorption processes, are principally adapted from drinking water industry. They have been employed for a long time, but the generalization of their applications to wastewater treatment has been seriously considered recently. However, very few studies have shown the potential of such technologies to remove organic pollutants from treated wastewater (Boehler et al., 2012; Margot et al., 2013) and their economic feasibility (Abegglen and Siegrist, 2012).

In this context, a large scale powdered activated carbon (PAC) pilot has been set up at the Seine Centre WWTP, treating wastewater from Paris conurbation and supervised by the Parisian public sanitation service (SIAAP). An extended sampling strategy, both in number of campaigns ($n = 14$) and compounds ($N = 113$), has been built.

Thus, this paper aims at displaying and comparing the performances of such a process for micropollutant removal in both nominal and degraded WWTP configurations, and to assess the influence of both operation parameters and physico-chemical properties of the pollutants. First, the influent dissolved concentrations for both micropollutants and conventional wastewater parameters are discussed and compared to the literature. Then, the removals of the molecules are examined, as well as the effluent dissolved concentrations and the water quality. The difference between a normal and a degraded configuration of the WWTP is particularly analyzed. Finally, the influence of operation parameters (fresh PAC dose, total mass of carbon in the reactor, hydraulic velocity) and physico-chemical properties of the compounds (charge, hydrophobicity, size, functional groups, etc.) are also examined. Such results are of high interest and very relevant considering the poverty of the literature regarding the removal of micropollutants from wastewater by PAC.

2. Materials and methods

2.1. Site and process description

In nominal configuration, the Seine Centre WWTP treats 240 000 m³ per day of domestic wastewater from Paris city, corresponding to 900 000 population equivalents. In these conditions (total nitrification + post denitrification), the treatment process is composed by three major steps: pre, primary and biological treatments. After the pretreatment (screening, grit and oil removal units), a physicochemical lamellar settling unit (Densadeg[®]) removes a great part of the particulate and colloidal pollution thanks to coagulant (ferric chloride) and flocculant (anionic polymer) addition. Finally, a three stage biofiltration system achieves the biological treatment. In nominal configuration, the first stage (Biofor[®] filters – biolite medium), allows the treatment of carbonaceous pollution in aerobic conditions, and the second (Biostyr[®] filters – biostyrene medium) and third (Biofor[®] filters) stages remove the nitrogenous pollution respectively in aerobic (total nitrification) and anoxic (denitrification) conditions (Rocher et al., 2012). This WWTP is able to switch to a degraded configuration to treat 405 000 m³ of water per day but a partial nitrification and no denitrification are performed. A detailed layout

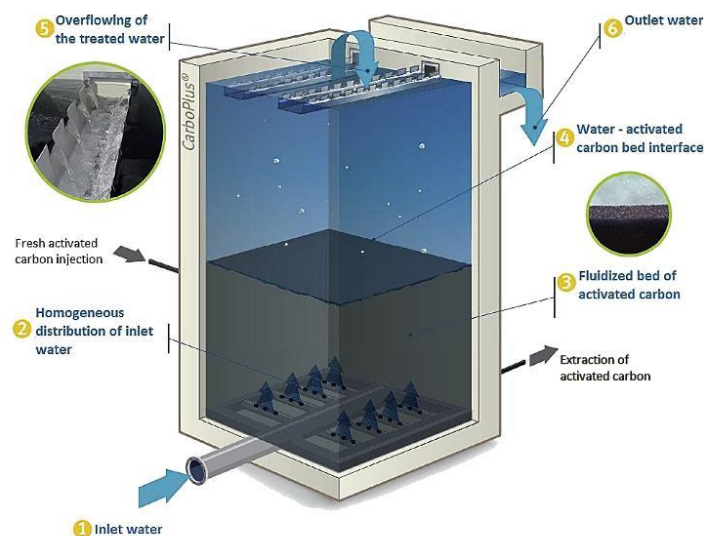


Fig. 1 – Layout of the 20 m³ (5 m × 4 m²) CarboPlus[®] pilot (SAUR source).

of the WWTP in both configurations is given in supporting material - Figure S1.

The tertiary treatment process studied (CarboPlus[®] – Fig. 1) is fed by Seine Centre treated effluents and treats between 700 and 1200 m³/day. This pilot consists in a 5 m high reactor with a surface area of 4 m², where water flows upstream through a fluidized bed of PAC. Depending on the mass of PAC inside the reactor and the hydraulic velocity, the bed depth varies between 1 and 3 m. A dose of fresh PAC is continuously injected. At steady state, a comparable amount of PAC is regularly removed from the reactor to obtain a solid retention time (SRT) of 5–7 days, and an overall concentration of 5–10 g/L of PAC is maintained inside the bed. In addition, coagulant (ferric chloride) and flocculant (anionic polymer) are injected continuously with the fresh PAC to stabilize the bed expansion and to prevent the leakage of PAC with treated water. The hydraulic velocity can technically vary from 6 to 12 m/h and the hydraulic retention time considering the reactor size is comprised between 25 and 50 min. The observed contact time between the PAC bed and the water varies between 10 and 20 min considering the bed depth and the hydraulic velocity.

2.2. Study and sampling strategy

The study has been initially built to assess the process efficacy in different operation configuration (Table 1) during 14 campaigns (from July to December 2013). However, the Seine Centre WWTP operated in degraded configuration during the 5 last campaigns (unplanned), because it received additional water from another WWTP that was in maintenance. Taking this into account, the campaigns performed have been organized in two phases in the results and discussion sections of the article. The first 9 campaigns, corresponding to phase 1,

were performed during nominal WWTP configuration. The last 5 campaigns were carried out under degraded WWTP configuration, corresponding to phase 2.

In addition, different process configurations were tested during the first phase (Table 1) by varying the fresh PAC dose in the ranges operationally feasible within the process. Thus, three moderate PAC doses (5–10–20 mg/L) and one high PAC dose (70 mg/L), as well as four hydraulic velocities (6–7–8–10 m/h) were tested, allowing determining their influences on performances. The 70 mg/L of PAC campaign was performed to determine whether some compounds could still be recalcitrant to adsorption at high dose. Information about

Table 1 – Operation parameters for the 14 campaigns performed.

	Date	WWTP configuration	PAC dose	Hydraulic velocity	Total PAC mass (kg)
C1 ^a	02/07/13	Nominal	70	8	–
C2	09/07/13		20		
C3	16/07/13		5		
C4	23/07/13			10	
C5	30/07/13		20	6	
C6	06/08/13		10		
C7	20/08/13				
C8	27/08/13		5	8	
C9	04/11/13		10	7	62
C10	19/11/13	Degraded	10	7	46
C11	27/11/13				52
C12	03/12/13				53
C13	10/12/13				45
C14	17/12/13				58

^a C for campaign.

operation parameters during this phase are given in Table 1. In contrary, a stable and intermediate configuration (10 mg/L of PAC and 7 m/h), considered as the recommended configuration of the process, was maintained during the second phase.

Thus, this experimental design allows assessing the influences of both the process operation parameters and the configuration of the WWTP.

The same sampling procedure was applied for the 14 campaigns. Analyses were performed on the dissolved phase. 24-h composite samples of 20 L were collected using automatic refrigerated samplers (4 °C) equipped with glass bottles, properly cleaned, and Teflon® pipes to avoid any contamination or loss. When sampling was completed, glass bottles were collected, very carefully homogenized and sub-samples were distributed for analyses. Each sample was filtered using 0.7 µm GF/F filters (Whatman®). All samples were analyzed within 48-h after sampling, due to transport time to the laboratories involved, except for sweeteners. As recommended by the laboratory performing the artificial sweeteners analyses (internal tests), these samples were acidified (1% volumetric HCl) and stored in fridge (4 °C) until analyses.

2.3. Activated carbon characterization

Activated carbon characteristics are very important in the adsorption mechanisms and can strongly influence the micropollutant fate (Çeçen and Aktas, 2012). Apart from BET (Brunauer, Emmett and Teller) specific surface and particle size, the mesoporous structure is the best suited for micropollutants adsorption (Çeçen and Aktas, 2012; Ebie et al., 2001), as it reduces the impact of organic matter competition with micropollutants. Thus, a mesoporous PAC (DaCarb PB-170) was tested in the pilot, after preliminary lab tests comparing different PACs. The characteristics of this PAC are given in supporting material - Table 1. Globally, the selected PAC is featured by a high BET surface of $957 \pm 28 \text{ g/m}^2$, which is close to BET specific surfaces found in the literature, often comprised between 700 and $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ (Çeçen and Aktas, 2012; de Ridder et al., 2013; Margot et al., 2013). In addition, its granulometry is large but its median particle diameter is rather low (<20 µm), which theoretically enhance the adsorption kinetics. PAC observations by scanning electron microscopy are provided in supporting material - Figure S2.

2.4. Pollutants and analytical procedures

In all samples, conventional wastewater parameters were analyzed by SIAAP French accredited laboratory (COFRAC, supporting material - Table S2) to characterize the general quality of water. These parameters include: dissolved organic carbon (DOC), chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD₅), UV absorption at 254 nm (UV-254), total Kjeldahl nitrogen (TKN), NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , total phosphorous (TP) and total suspended solids (TSS). All analyses were performed according to standards (supporting material - Table S2).

113 micropollutants were monitored in the dissolved phase (Table 2). First, pharmaceuticals ($N = 44$, N for the number of compounds) and hormones ($N = 10$) were analyzed for all campaigns, as they are the compounds targeted by the

process. In addition to these molecules, complementary analyses were performed for other micropollutants ($N = 59$) during phase 2. Thus, chlorinated solvents ($N = 3$), perfluorinated acids ($N = 2$), pesticides ($N = 23$), bisphenol A, alkylphenols ($N = 2$) and phthalates ($N = 4$) were analyzed in all campaigns of phase 2, while PAHs ($N = 13$ – the 16 US-EPA PAHs excluding naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene) and PCPs ($N = 7$) were monitored in 3 campaigns and artificial sweeteners ($N = 4$) in 4 campaigns. The full list of molecules is given in supporting material - Table S3, as well as their respective limits of quantification (LQ).

Micropollutant analyses were performed by 4 laboratories: the Institute of Analytical Sciences (ISA – Villeurbanne, France) from CNRS, in charge of the PhPHs, chlorinated solvents, perfluorinated acids, pesticides and bisphenol A, the Water Environment and Urban Systems laboratory (LEESU – Créteil, France), in charge of PAHs and PCPs, the Central laboratory of the Police Prefecture (LCPP – Paris, France), in charge of phthalates and alkylphenols, and the Water Technology Center (TZW – Karlsruhe, Germany), in charge of artificial sweeteners.

Information about the analytical procedures (Table 2) are available in the literature for PhPHs (Vulliet et al., 2011), pesticides and chlorinated solvents (Barrek et al., 2009), PAHs (Bressy et al., 2012), alkylphenols and phthalates (Bergé et al., 2014), sweeteners (Scheurer et al., 2009), and for PCPs (Gasperi et al., 2014).

2.5. Data processing

The statistical calculations were performed separately for the nominal ($n = 9$) and the degraded ($n = 5$) WWTP configurations, for comparison purposes. When the number of values available was higher than six, box plots were plotted with minimum, 1st quartile (Q1), 3rd quartile (Q3) and maximum values of the series. In contrary (≤ 6 values), individual values were plotted. Finally, the results given in text, concentrations as well as removals, are average results \pm standard deviations (>6 values) or minimum – maximum values (≤ 6 values).

As no direct assessment of the uncertainties was performed, and to have an idea of the robustness of the data, limit values of 5 times the LQ were defined for each compound. The uncertainty was assumed moderate for concentrations measured above these limit values (<30%), while the uncertainty was considered high for concentrations below them (>30%). Such an approach has already been adopted by Ruel et al. (2011), which stated that the uncertainty on the micropollutant concentration in wastewater is generally comprised between 30 and 100% when the value measured is lower than 2.5 to 10 times the LQ, depending on the compound, and lower than 30% when higher than this value. Considering that, the removal of micropollutants was estimated only in several situations to limit the propagation of uncertainties and provide more reliable results. When the compound was quantified above 5 times the LQ in influents and above the LQ in effluents, the removal was conventionally calculated. In addition, when the compound was quantified above the LQ in influents ($>LQ$ or $>5 \times LQ$) and below the LQ in effluents, the removal was estimated using $LQ/2$ instead of the effluent concentration. The removals were not calculated when

Table 2 – Pollutants studied and their analytical methods.

Groups	N ^a	n ^b	Reference	Extraction ^c	Analysis ^d	LQ ^e
Antibiotics	31	14	(Vulliet et al., 2011)	SPE	LC-MSMS	0.2–110
Analgesic	5	14		Autotrace [®]		0.04–1.0
Beta blockers	2	14		StrataX [®] or Oasis HLB [®] cartridges		0.02
Anxiolytics	4	14				1.0–2.0
Hypolipemiant	2	14				0.7–2.4
Hormones	10	14				1.0
Chlorinated solvents	3	5	(Barrek et al., 2009)	SPE	GC–MS	0.2–23
Perfluorinated acids	2	5	(Vulliet et al., 2011)	Autotrace [®]	LC-MSMS	1.0
Pesticides/herbicides/insecticides	23	5	(Barrek et al., 2009)	StrataX [®] cartridges	GC–MS	6–177
					LC-MSMS	0.2
Bisphenol A	1	5	(Vulliet et al., 2011)		LC-MSMS	10
PAHs ^f	13	3	(Bressy et al., 2012)	SPE	GC–MS	0.2
Alkylphenols	2	5	(Bergé et al., 2014)	Manual		0.6–100
Phthalates	4	5	(Bergé et al., 2014)	Oasis HLB [®] cartridges		100
PCPs ^f	7	3	(Gasperi et al., 2014)		LC-MSMS	2.8–10
Sweeteners	4	4	(Scheurer et al., 2009)	SPE	LC-MSMS	50–250
				Autotrace [®]		
				Bakerbond SDB1 cartridges		
Total micropollutants	113					

^a N = number of substances.
^b n = number of campaigns performed.
^c SPE = solid phase extraction.
^d Analytical methods: LC = liquid chromatography, GC = gas chromatography, GC–MS = GC with mass spectrometry, LC-MSMS = LC with tandem mass spectrometry.
^e LQ = limit of quantification.
^f PAHs = polycyclic aromatic hydrocarbons; PCPs = personal care products.

concentrations of both influents and effluents were measured between the LQ and 5 times the LQ.

Finally, 4 classes of behaviors were defined regarding the obtained removals: very good (>80%), good (60–80%), moderate (30–60%) and poor (<30%).

3. Results and discussion

3.1. Quality of influents in nominal and degraded WWTP configuration

3.1.1. Conventional wastewater parameters in influents

As displayed in Table 3, the pilot influents are characterized by relatively low values of the conventional wastewater parameters in nominal WWTP configuration, particularly DOC (5.6 ± 0.9 mgC/L), UV-254 (0.110 ± 0.013 cm⁻¹), COD and BOD₅ (26 ± 11 and 4.8 ± 3.5 mgO₂/L), TKN (1.5 ± 0.2 mgN/L), NH₄⁺ (<0.3 mgN/L), TSS (3 ± 1 mg/L) and TP (<0.3 mgP/L). Indeed, this WWTP achieves very high removals of TSS (98%), COD (92%), TN (76%) and TP (95%) in nominal configuration (Mailler et al., 2013). In addition, a substantial fraction of the DOC ($\approx 20\%$) is due to residual methanol from the post denitrification step (SIAAP source), in contrary to DOC from the degraded WWTP configuration (no denitrification).

In this study, the WWTP effluents are rather less concentrated (DOC, UV-254, etc.) than effluents from other studies focusing on PAC adsorption from wastewater. Besides, effluents with average DOC values of 9.6–14.4 mgC/L and UV-254 of 0.239–0.397 cm⁻¹ were recently studied by Altmann et al. (2014), while DOC concentration of the water studied by Löwenberg et al. (2014) was 8.8 ± 1.2 mg/L. Similarly, (Margot

et al., 2013) performed PAC adsorption on biological treatment effluents with DOC of 7.3 ± 1.9 mgC/L. Only the study of Boehler et al. (2012) provides micropollutant removal by PAC data with lower DOC concentration water, between 5.6 and 8.9 mgC/L.

The degraded configuration, with partial nitrification and no denitrification, induces a notable increase of concentrations, particularly DOC (7.5 ± 0.5 mgC/L) and the UV-254 (0.139 ± 0.011 cm⁻¹). In addition, as no denitrification is performed in this WWTP configuration, the composition of the DOC is different without residue of methanol. The difference of DOC concentration is then even higher between the two WWTP configurations.

The concentration of NH₄⁺ in influents highlights the degradation of the nitrification step, with concentrations up to 4.4 ± 0.7 mgN/L. Similarly, the highest concentration of NO₃⁻ in influents from degraded configuration (23.7 ± 2.1 mgN/L) reflects the lack of denitrification. Finally, the TSS concentration is doubled when WWTP configuration is degraded (Table 3). Overall, the obtained quality of influents in this WWTP configuration is degraded and quite comparable to the one from Margot et al. (2013).

The higher quantity of organic matter and most of pollutants in degraded WWTP configuration should be unfavorable to micropollutant adsorption. Indeed, it has been demonstrated that a higher DOC concentration induces a stronger competition effect (Delgado et al., 2012; Margot et al., 2013).

3.1.2. Micropollutant concentrations in influents from nominal WWTP configuration

Among the 54 PhPHs monitored, a total of 26 compounds were quantified at least during the nominal WWTP configuration.

Table 3 – Micropollutant and conventional wastewater parameter concentrations in influents and effluents during nominal and degraded WWTP configuration.

LQ (ng/L)	Nominal WWTP configuration (n = 9)								Degraded WWTP configuration (n = 5)							
	Influent				Effluent				Influent				Effluent			
	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min–max)			N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min–max)			N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min–max)			N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min–max)		
<i>Conventional wastewater parameters</i>																
UV 254 nm (cm ⁻¹)	0.01	9/9	0.110 ± 0.013 (0.087–0.120)		9/9	0.075 ± 0.020 (0.047–0.106)		5/5	0.139 ± 0.011 (0.126–0.152)		5/5	0.109 ± 0.008 (0.099–0.120)				
DOC (mgC/L)	0.5	9/9	5.6 ± 0.9 (4.4–7.0)		9/9	3.5 ± 1.2 (1.2–5.2)		5/5	7.5 ± 0.5 (7.1–8.3)		5/5	5.8 ± 0.4 (5.4–6.4)				
COD (mgO ₂ /L)	4	9/9	26 ± 11 (17–47)		9/9	34 ± 22 (13–74)		5/5	26 ± 2 (23–28)		5/5	21 ± 2 (19–25)				
BOD ₅ (mgO ₂ /L)	0.5	9/9	4.8 ± 3.3 (2.8–11.0)		9/9	3.5 ± 1.9 (1.3–7.0)		5/5	5.8 ± 0.9 (4.9–7.0)		5/5	3.0 ± 0.5 (2.4–3.7)				
NH ₄ (mgN/L)	0.3	0/9	<LQ		0/9	<LQ		5/5	4.4 ± 0.7 (3.2–5.0)		5/5	3.5 ± 0.5 (2.9–4.0)				
NO ₂ (mgN/L)	0.02	9/9	0.21 ± 0.17 (0.06–0.23)		8/9	0.15 ± 0.16 (<LQ–0.30)		5/5	0.7 ± 0.02 (0.05–0.09)		5/5	0.29 ± 0.16 (0.03–0.46)				
NO ₃ (mgN/L)	0.4	9/9	9.1 ± 2.9 (5.6–11.7)		9/9	8.5 ± 2.8 (4.9–13.7)		5/5	23.7 ± 2.1 (20.6–25.4)		5/5	24.4 ± 2.5 (20.7–26.6)				
TKN (mgN/L)	0.5	9/9	1.5 ± 0.2 (1.1–1.8)		9/9	1.2 ± 0.1 (0.9–1.3)		5/5	4.9 ± 0.5 (4.1–5.5)		5/5	3.9 ± 0.4 (3.4–4.4)				
PO ₄ (mgP/L)	0.1	0/5	<LQ		0/5	<LQ		0/5	<LQ		0/5	<LQ				
TP (mgP/L)	0.3	0/5	<LQ		0/5	<LQ		0/5	<LQ		0/5	<LQ				
TSS (mg/L)	2.0	9/9	3 ± 1 (2–5)		9/9	9 ± 7 (2–21)		5/5	6 ± 2 (4–9)		5/5	5 ± 2 (2–6)				
<i>Pharmaceuticals and hormones</i>																
Ketoprofen	0.3	9/9	34 ± 18 (13–61)		6/9	11 ± 10 (<LQ–30)		5/5	367 ± 90 (273–501)		5/5	145 ± 28 (109–182)				
Naproxen	0.7	8/8	33 ± 28 (8–83)		5/8	12 ± 13 (<LQ–34)		5/5	154 ± 39 (122–220)		5/5	52 ± 9 (43–64)				
Paracetamol	0.04	6/9	33 ± 22 (<LQ–70)		6/9	32 ± 18 (<LQ–56)		5/5	5870 ± 2597 (3610–10 350)		5/5	1030 ± 923 (349–2650)				
Ibuprofen	1.0	2/9	9 (<LQ–13)		5/9	9 ± 5 (<LQ–14)		5/5	951 ± 360 (590–1439)		5/5	432 ± 200 (220–699)				
Diclofenac	0.3	9/9	184 ± 91 (95–309)		9/9	52 ± 51 (3–166)		5/5	384 ± 76 (301–508)		5/5	171 ± 19 (147–196)				
Sulfamethoxazole	1.0	9/9	993 ± 817 (175–3010)		9/9	419 ± 318 (37–798)		5/5	233 ± 179 (70–470)		3/5	130 (<LQ–235)				
Ofloxacin	10	9/9	412 ± 314 (14–911)		8/9	70 ± 74 (<LQ–218)		5/5	39 ± 7 (34–51)		5/5	18 (<LQ–24)				
Ciprofloxacin	1.0	8/9	175 ± 93 (64–312)		6/9	22 ± 17 (<LQ–51)		5/5	13 ± 3 (11–17)		3/5	5 (<LQ–8)				
Trimethoprim	0.3	9/9	64 ± 79 (8–222)		8/9	4 ± 2 (<LQ–8)		5/5	43 ± 28 (9–74)		4/5	6 ± 3 (<LQ–9)				
Metronidazole	0.2	9/9	19 ± 3 (15–24)		8/9	8 ± 3 (<LQ–12)		5/5	30 ± 4 (23–33)		5/5	25 ± 4 (18–29)				
Roxithromycin	1.0	4/4	99 ± 53 (57–173)		4/4	35 ± 33 (5–76)		5/5	175 ± 59 (126–271)		4/5	99 ± 42 (<LQ–155)				
Norfloxacin	1.0	5/9	80 ± 36 (<LQ–118)		3/9	17 (<LQ–29)		0/5	<LQ		0/5	<LQ				
Erythromycin	1.0	4/4	124 ± 32 (97–170)		4/4	50 ± 38 (23–106)		0/5	<LQ		0/5	<LQ				
Sulfadiazine	1.0	2/9	4 (<LQ–7)		1/9	(<LQ–4)		0/5	<LQ		0/5	<LQ				
Sulfadiazine	1.0	9/9	10 ± 6 (1–21)		7/9	4 ± 3 (<LQ–8)		5/5	4 ± 1 (2–5)		4/5	1 ± 1 (<LQ–2)				
Sulfameter	1.0	1/9	(<LQ–4)		0/9	<LQ		0/5	<LQ		0/5	<LQ				
Sulfathiazole	1.0	3/9	1 (1–2)		0/9	<LQ		0/5	<LQ		0/5	<LQ				
Atenolol	0.02	9/9	185 ± 51 (124–251)		9/9	28 ± 24 (2–67)		5/5	588 ± 156 (454–858)		5/5	176 ± 42 (126–236)				
Propranolol	0.02	9/9	97 ± 27 (66–131)		9/9	5 ± 5 (1–15)		5/5	197 ± 46 (162–276)		5/5	14 ± 5 (10–23)				
Carbamazepine	1.0	9/9	215 ± 85 (19–321)		8/9	41 ± 43 (<LQ–113)		5/5	30 ± 2 (27–32)		4/5	8 ± 2 (<LQ–11)				
Oxazepam	1.2	8/8	139 ± 128 (20–354)		8/8	29 ± 24 (5–65)		5/5	409 ± 132 (251–615)		5/5	176 ± 31 (145–210)				
Lorazepam	1.9	3/8	11 (<LQ–27)		1/8	(<LQ–6)		4/5	34 ± 2 (<LQ–36)		5/5	18 ± 3 (15–23)				
Bezafibrate	0.7	8/8	36 ± 42 (1–102)		6/8	8 ± 9 (<LQ–26)		5/5	369 ± 330 (151–940)		5/5	187 ± 149 (84–447)				
Penicillinate	2.4	1/8	(<LQ–4)		0/8	<LQ		0/8	<LQ		0/8	<LQ				
Estrone	1.0	4/8	7 ± 2 (<LQ–10)		5/8	9 ± 10 (<LQ–26)		5/5	12 ± 3 (9–15)		5/5	5 ± 1 (4–7)				
Testosterone	1.0	1/8	(<LQ–1)		0/8	<LQ		2/5	(<LQ–1)		0/5	<LQ				
ΣPhPHs	–	–	2729 ± 1057 (1358–5158)		–	752 ± 517 (75–1593)		–	9892 ± 2569 (6844–13 910)		–	2625 ± 1007 (1711–4226)				
<i>Other emerging micropollutants</i>																
Atrazine	0.2							5/5	4 ± 1 (3–5)		5/5	2 ± 1 (1–2)				
Diuron	0.2							5/5	25 ± 5 (19–30)		5/5	4 ± 1 (2–5)				

Isoproturon	0.2	5/5	34 ± 22 (11–62)	5/5	12 ± 6 (5–20)
PFOA	1.0	5/5	25 ± 9 (14–36)	5/5	37 ± 19 (16–57)
PFOS	1.0	5/5	44 ± 12 (24–56)	5/5	31 ± 13 (14–47)
Bisphenol A	10	5/5	259 ± 148 (142–513)	5/5	78 ± 24 (52–112)
NP	100	5/5	841 ± 681 (143–1895)	3/5	286 (<LQ–390)
t-OP	0.6	5/5	17 ± 5 (10–22)	5/5	16 ± 15 (4–39)
DEHP	100	4/4	1413 ± 862 (919–2704)	4/4	861 ± 489 (377–1300)
DEP	100	5/5	991 ± 443 (441–1644)	5/5	437 ± 149 (296–646)
DnBP	100	5/5	932 ± 631 (355–1986)	5/5	607 ± 383 (309–1280)
Acesulfame	50	4/4	8725 ± 602 (7900–9300)	4/4	7525 ± 665 (6700–8200)
Cyclamate	50	2/4	240 (<LQ–430)	0/4	<LQ
Saccharin	50	4/4	1355 ± 572 (840–2100)	4/4	703 ± 284 (450–1100)
Sucralose	250	4/4	7150 ± 545 (6500–7800)	4/4	5875 ± 222 (5600–6100)
Triclosan	10	3/3	135 (121–158)	3/3	103 (86–119)
Methyl paraben	2.8	3/3	65 (31–102)	3/3	11 (10–13)
Ethyl paraben	3.5	3/3	40 (27–57)	2/3	5 (<LQ–7)
Propyl paraben	3.3	3/3	56 (37–81)	2/3	5 (<LQ–5)
Benzyl paraben	3.0	1/3	<LQ–4	1/3	<LQ–3
Butyl paraben	2.8	2/3	10 (<LQ–13)	0/3	<LQ
Fluorene	0.2	3/3	1.7 (0.3–4.2)	3/3	3.0 (2.6–3.4)
Phenanthrene	0.2	3/3	16.7 (13.0–19.1)	3/3	24.2 (10.2–33.3)
Anthracene	0.2	3/3	0.6 (0.5–0.8)	3/3	16.7 (13.0–19.1)
Fluoranthene	0.2	3/3	3.2 (2.6–3.9)	3/3	2.6 (2.4–2.8)
Pyrene	0.2	3/3	2.4 (2.1–2.8)	3/3	1.6 (1.4–1.8)
Benzo[a]anthracene	0.2	0/3	<LQ	1/3	<LQ–0.9
Chrysene	0.2	3/3	1.5 (1.2–1.6)	3/3	1.5 (0.7–1.9)
Benzo[b]fluoranthene	0.2	3/3	3.3 (2.2–4.0)	3/3	3.2 (1.5–4.2)
Benzo[k]fluoranthene	0.2	3/3	1.2 (0.9–1.4)	3/3	1.5 (0.5–2.5)
Benzo[a]pyrene	0.2	3/3	1.4 (0.9–1.7)	3/3	1.8 (0.7–3.0)
Indeno[123]pyrene	0.2	3/3	2.0 (1.0–2.6)	3/3	2.0 (0.8–3.3)
Dibenzo[a,h]anthracene	0.2	3/3	0.5 (0.3–0.6)	3/3	1.8 (0.3–4.3)
Benzo[ghi]perylene	0.2	3/3	2.0 (1.1–2.6)	3/3	1.7 (0.7–2.3)

LQ = limit of quantification.

N = number of quantification/campaigns performed.

Av. ± SD = average ± standard deviation (calculated only when N > 3).

During this WWTP configuration, 14 were systematically quantified in influents, 12 in several samples but 28 were never quantified (supporting material – Table S4). The dissolved concentrations of the 26 compounds, in both nominal and degraded configuration of the WWTP, are presented in Table 2, with their occurrences.

8 compounds were measured in influents at average dissolved concentrations higher than 100 ng/L: sulfamethoxazole (993 ± 817 ng/L), ofloxacin (412 ± 315 ng/L), carbamazepine (215 ± 85 ng/L), atenolol (185 ± 51 ng/L), diclofenac (184 ± 91 ng/L), oxazepam (139 ± 128 ng/L) and erythromycin (124 ± 32 ng/L). 7 compounds were measured at concentrations lower than 10 ng/L, especially estrone (9 ± 3 ng/L) and ibuprofen (9 ± 5 ng/L). The 11 remaining compounds have average concentrations between 10 and 100 ng/L, i.e. naproxen (33 ± 28 ng/L), trimethoprim (64 ± 79 ng/L) or propranolol (97 ± 27 ng/L).

These concentrations are rather in accordance with data available in the literature for WWTP effluents (Deblonde et al., 2011; Loos et al., 2013; Luo et al., 2014; Miège et al., 2009), although they are overall in the lower part of the range (i.e. analgesics). This could be due to i) the dilution of the Parisian wastewater (combined sewer) by parasite waters (Gasperi et al., 2008) and ii) intense biological treatment including a total nitrification step, known to enhance the biodegradation of micropollutants (Clara et al., 2005; McAdam et al., 2010). Sulfamethoxazole contributes about 30% of the total PhPHs concentration, and its concentration lies in the upper part of the range found in the literature. No data were found for testosterone, sulfadimerazine, sulfamerazine, and very scarce information are available for sulfadiazine, sulfathiazole, fenofibrate and lorazepam. A short review as regard concentrations found in WWTP effluents for these compounds (23 references) is given in supporting material – Table S5.

In addition, most compounds are measured above 5 times their LQ (Table 3), leading to a moderate uncertainty on the concentration. Sulfadimerazine, sulfadiazine, sulfamerazine, sulfathiazole, fenofibrate and testosterone are rather measured between LQ and 5 times LQ, corresponding to high uncertainties, and the corresponding removals were consequently not calculated.

3.1.3. Micropollutant concentrations in influents from degraded WWTP configuration

In the degraded configuration, 21 PhPHs were quantified. A similar pattern is observed but most of the PhPHs are measured at higher average dissolved concentrations than in nominal WWTP configuration (Table 2), particularly paracetamol ($\times 200$ based on average concentrations), ibuprofen ($\times 100$), ketoprofen ($\times 10$) and bezafibrate ($\times 10$). This is mainly explained by both seasonal variations (phase 1 June–October, phase 2 November–December) and the lack of nitrification since this step has been identified as crucial for micropollutant biodegradation in biological treatments, especially for easily biodegradable molecules by biological treatments (Joss et al., 2005; Margot et al., 2013; Radjenović et al., 2009). The degree of nitrification is then correlated to some PhPHs biodegradation (Margot et al., 2013), and a total nitrification, as in nominal WWTP configuration, is known to be more efficient than a partial nitrification (Joss et al., 2008), as in degraded WWTP configuration. This

results in lower concentrations in discharges from nominal WWTP configuration. Finally, the total concentration of the PhPHs doubles from 2729 ± 1057 ng/L in nominal WWTP configuration to 4956 ± 3628 ng/L in degraded WWTP configuration, mainly due to the increase of paracetamol and ibuprofen concentrations. In contrary, four compounds are measured at notably lower concentrations: sulfamethoxazole, carbamazepine, ofloxacin and ciprofloxacin, probably because of seasonal variations.

A total of 59 other emerging micropollutants were also monitored during phase 2 in order to improve and enlarge the performance overview of the PAC treatment. Concentrations are presented in Table 3. Among them, monitored during degraded WWTP configuration, 34 were measured above the LQ. Only 3 pesticides (atrazine, diuron and isoproturon) out the 23 pesticides investigated were quantified due to both a low occurrence in treated wastewater and high LQ. Most of the compounds were always found in influents, especially PFOS, PFOA, bisphenol A, nonylphenols (NP), para-tert-octylphenol (t-OP), bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), artificial sweeteners, triclosan and parabens.

A wide variety of dissolved concentrations is observed, from a few ng/L to more than 1000 ng/L. Phthalate levels are rather high, ranging from 300 to 3000 ng/L. Similarly, acesulfame and sucralose exhibit the highest concentrations by far, respectively 8725 ± 602 and 7150 ± 745 ng/L, due to very poor removals by conventional WWTPs (Lange et al., 2012). Artificial sweeteners have been recently recognized as a new class of emerging environmental contaminants (Lange et al., 2012), highly persistent, and their toxicity in the environment is still not well known. Bisphenol A, NP, cyclamate and saccharin are found at lower concentrations (100–1000 ng/L), as well as diuron, isoproturon, PFOS, PFOA and parabens (10–100 ng/L). Then, all the PAHs present dissolved concentrations lower than 20 ng/L in the effluents. Finally, as the concentrations presented for these micropollutants were acquired in degraded WWTP configuration, it can be assumed that they should be lower or equal in nominal WWTP configuration. Levels found are very similar to other studies for pesticides, perfluorinated acids, bisphenol A, triclosan and phthalates (Bergé et al., 2013; Deblonde et al., 2011; Loos et al., 2013; Luo et al., 2014; Zareitalabad et al., 2013). In contrary, substantially higher levels of sweeteners (Berset and Ochsenbein, 2012; Ordóñez et al., 2012) and PAHs (Fatone et al., 2011; Qiao et al., 2014; Sánchez-Avila et al., 2011) were found in WWTP effluents in the literature. Similarly, levels of parabens found are rather high compared to the literature (Chen et al., 2012; Yu et al., 2012b). In particular, concentrations are slightly higher than those reported by Geara-Matta, (2012) for the same WWTP discharges, highlighting the impact of the degraded configuration. More information about data available in the literature is given in supporting material – Table S5.

Like PhPHs, most of these other emerging micropollutants feature concentrations higher than 5 times their LQ, except three PAHs (anthracene, benzo[a]anthracene and dibenzo[a,h]anthracene) and some campaigns for NP, benzylbutyl phthalate (BBP), cyclamate and two parabens (benzyl and butyl paraben).

3.2. Efficacy of PAC in nominal and degraded WWTP configurations

3.2.1. Conventional wastewater parameter removal in nominal and degraded WWTP configurations

An overall improvement of the water quality is observed after the PAC treatment. In nominal WWTP configuration, concentration removals of DOC ($35 \pm 24\%$), UV-254 ($32 \pm 14\%$), COD ($13 \pm 14\%$) and BOD₅ ($39 \pm 19\%$) are observed ($n = 9$, average PAC dose of 14 mg/L). These results are rather similar or lower than those of Margot et al. (2013), despite the same average PAC dose. Actually, this difference could be due to the filtration unit after the PAC contact tank in their study, which was recognized as the main cause of the general water quality improvements because it was biologically active. Furthermore, they evaluated between 20 and 35% of the DOC removal due to the PAC against $35 \pm 24\%$ and $23 \pm 4\%$ in nominal and degraded configurations respectively. Similarly, (Boehler et al., 2012) observed a DOC removal between 15 and 48%, consistent with previously cited results.

In degraded WWTP configuration, the influent quality (Table 3) is degraded (Fig. 4). Indeed, DOC is rather better removed both in percentage and concentration in nominal WWTP configuration, despite higher influent concentrations. In contrary, UV-254, COD, BOD₅ and TKN are similarly removed in both WWTP configurations. In addition, the presence of NH₄⁺ in degraded WWTP effluents (Table 3) allows highlighting that a nitrification process occurs in the pilot, with a removal of about $20 \pm 7\%$. This confirms the findings of Margot et al. (2013) even if authors quote a higher NH₄⁺ removal ($85 \pm 20\%$) because of the biologically active filtration unit after the PAC contact tank. The formation of NO₃⁻ and NO₂⁻ confirms the nitrification process.

3.2.2. Micropollutant removal in nominal WWTP configuration

The overall performances of the pilot in both nominal and degraded WWTP configuration are presented in Fig. 2. For each compound, the results from nominal configuration are given on the left hand and the results from degraded configuration on the right hand. A short literature review about the micropollutant removals by PAC is also provided in supporting material – Table S5.

In nominal WWTP configuration with a fresh PAC dose at 10 mg/L ($n = 3$), paracetamol and ibuprofen are poorly removed, and 4 compounds are moderately removed by the pilot, including estrone (32–61%, min–max). In contrary, 9 substances are very well removed, including propranolol (96–98%), atenolol (86–92%), trimethoprim (84–98%), carbamazepine (86–97%), oxazepam (82–91%), bezafibrate (75–99%) and ciprofloxacin (76–91%). Finally, the 11 remaining compounds are well removed, i.e. ofloxacin (63–89%), naproxen (46–99%), sulfamethoxazole (53–72%) and diclofenac (72–85%).

To the best of our knowledge, papers dealing with the removal of micropollutants from wastewater by PAC are very scarce, especially at large scale. Among the 26 PhPHs quantified, only 16 have been already studied in a comparable context – adsorption from treated wastewater by PAC. Despite rather large standard deviations in our study, removals are similar to those of these studies (Altmann et al., 2014; Boehler et al., 2012; Löwenberg et al., 2014; Margot et al., 2013) for these 16 common PhPHs, as shown by supporting materials – Table S3 and Figure S3. Only ibuprofen and estrone removals are notably lower in our study, probably because of their lower influent concentrations. In contrary, ciprofloxacin is better removed than in the literature. As the average fresh PAC doses are comparable for these studies (14–15 mg/L), this suggests

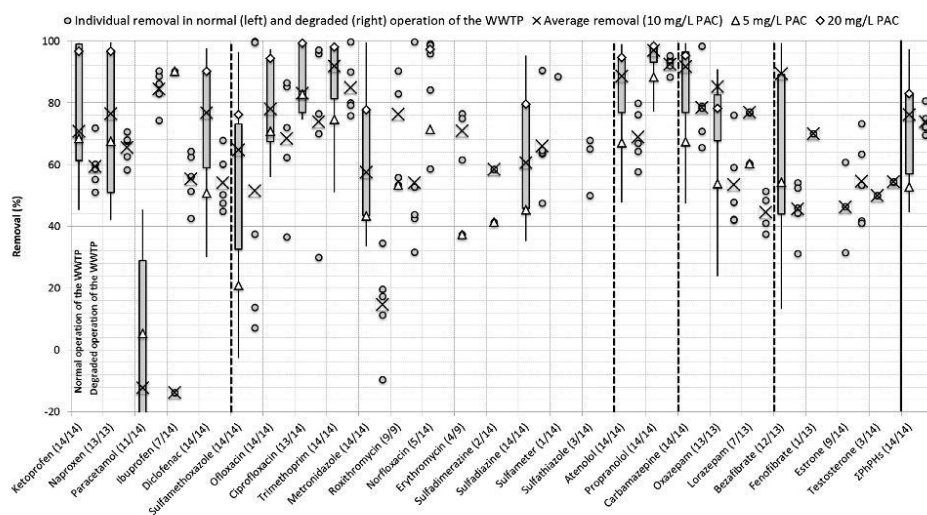


Fig. 2 – Removals of pharmaceuticals and hormones ($N = 26$) by PAC treatment during nominal (left) and degraded (right) WWTP configurations (min – Q1 – Q2 – Q3 – max or individual values) – occurrence in brackets.

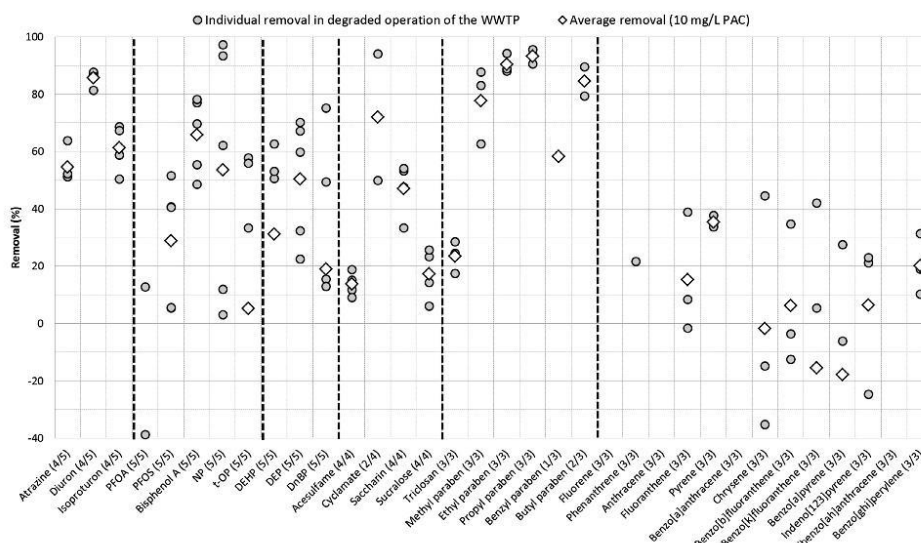


Fig. 3 – Removals of the other emerging micropollutants by PAC, in degraded configuration of the WWTP.

that micropollutant adsorption on PAC is likely to be a very stable phenomenon and that these results could be extrapolated to other PAC treatments. A generalization of these results to other WWTPs and PAC processes could be then possible and relevant, even if efficacy in waters with slightly higher DOC concentrations should be slightly lower. In addition, some papers have already observed comparable performances over PhPHs with advanced oxidation processes such as ozonation (Altmann et al., 2014; Margot et al., 2013). For several compounds, scarce data are available displaying their removal by grain activated carbon filter and/or PAC batch experiments with surface water (paracetamol, roxithromycin, erythromycin and testosterone), while no reference was found for sulfadimerazine, sulfameter, sulfadiazine, sulfathiazole, lorazepam and fenofibrate (supporting material - Table S5). Overall, observed removals are similar to those from former studies (Altmann et al., 2014; Boehler et al., 2012; Löwenberg et al., 2014; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2012; Snyder et al., 2007; Westerhoff et al., 2005).

The removals vary due to variations of the fresh PAC doses (supporting material - Table S1) and of the influent concentrations. Despite this, the variations of removal percentages are relatively moderate for most of the compounds, around 5–15% between Q1 and Q3, except for paracetamol, sulfamethoxazole and bezafibrate, which have higher variations of 20–30%. Moreover, the observed variations are lower for well and very well removed compounds (i.e. beta blockers or trimethoprim), i.e. below 10%.

3.2.3. Micropollutant removal in degraded WWTP configuration

In degraded WWTP configuration, different impacts can be observed on PhPHs removal percentages, depending on the

compound (Fig. 4). First, paracetamol and ibuprofen are better removed in percentage in degraded configuration, most likely due to their higher influent concentrations. Several compounds are rather similarly removed in both configurations, i.e. both beta blockers, trimethoprim, sulfadiazine and ofloxacin, despite variations of influent concentrations. Then, lower removals in percentage are observed for a majority of compounds, during degraded WWTP configuration (Fig. 4), despite higher influent concentrations. Nevertheless, the removed pollutant load is higher in degraded than in nominal WWTP configuration (ketoprofen, naproxen, diclofenac, trimethoprim, roxithromycin, metronidazole, atenolol, propranolol, oxazepam, lorazepam, bezafibrate and estrone). In contrary, carbamazepine, ciprofloxacin and sulfamethoxazole have lower removal in degraded configuration due to lower influent concentrations.

This decrease of the micropollutant removals can be explained by both the variations of influent concentrations and the water quality change. As demonstrated by higher DOC and UV-254, the influents in degraded WWTP exhibit higher organic matter levels, inducing a stronger competition with micropollutants for adsorption on the PAC by direct site competition and pore blocking (de Ridder et al., 2011; Delgado et al., 2012). In particular, the negative relation between DOC concentration and micropollutant removals has already been highlighted in the literature (Altmann et al., 2014; Margot et al., 2013).

Finally, the sum of PhPHs is similarly removed in nominal and degraded WWTP configurations (72–80% vs 70–81%). This is mainly explained by higher removals of the high concentrated pollutants such as paracetamol and ibuprofen and slightly lower removals of the other compounds.

Regarding the other emerging micropollutants monitored (Fig. 3), atrazine (51–64%, min–max), isoproturon (51–83%)

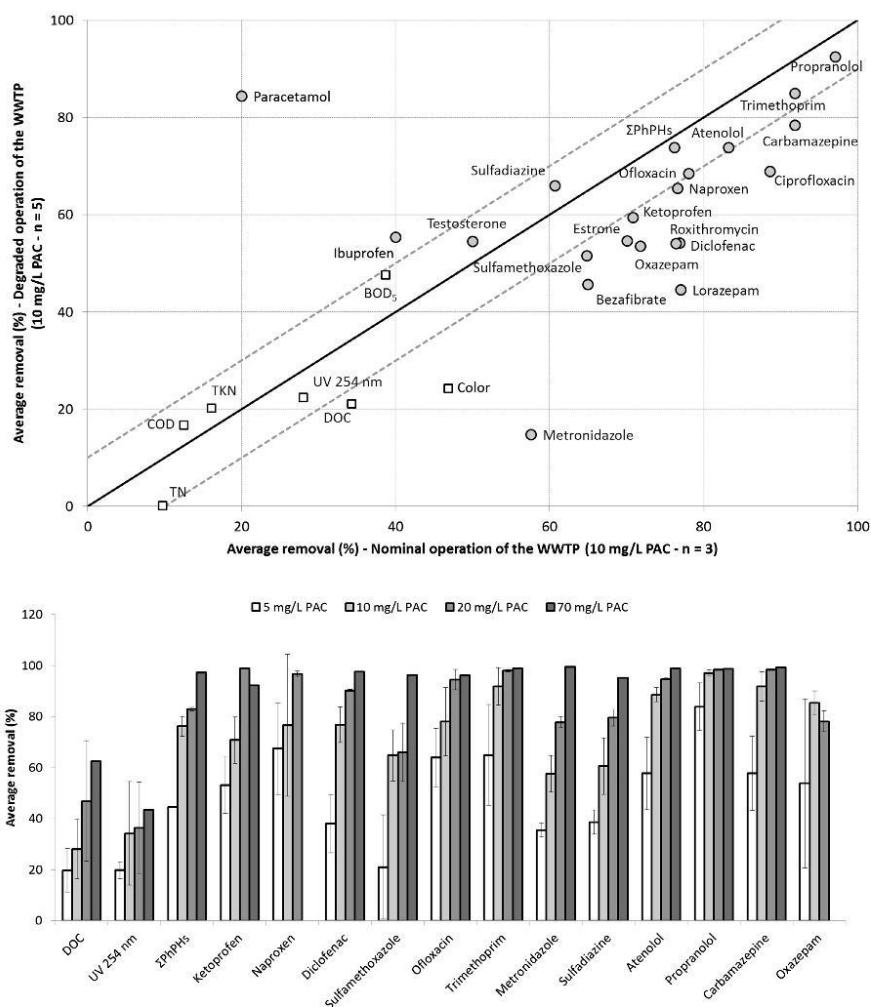


Fig. 4 – Parameters influencing the efficiency of PAC to remove emerging micropollutants from treated wastewater – influence of the water quality (top) and the fresh PAC dose (bottom).

and to a greater extent diuron (82–96%) have a good affinity for PAC, confirming the suitability of the process for pesticide removal. This confirms other studies observations (Margot et al., 2013; Ruel et al., 2012; Snyder et al., 2007), even if atrazine is slightly less removed in our case (lower PAC dose). In addition, parabens (>70%), particularly ethyl paraben (88–94%) and propyl paraben (91–96%), are also well or very well removed. As far as authors know, this is the first study displaying their fates within PAC in wastewater, as well as for phthalates and PAHs. In contrary, acesulfame (9–19%),

sucralose (6–26%), triclosan (18–29%) and PFOS (6–52%) are poorly removed by adsorption. For PFOA, no clear conclusion can be drawn, since a systematic negative removal was observed, with concentrations always higher in effluents than in influents. No sampling blanks were performed for the study, but this potential contamination may result from Teflon® pipes or elements of the automatic samplers.

The 9 remaining compounds have variable removals but are rather moderately removed, such as saccharin (33–54%), DEHP (49–63%), bisphenol A (49–78%) or NP (3–97%). The

removal of these substances from wastewater by adsorption was poorly studied, but Ruel et al. (2012) reported that within a granulated activated carbon treatment, DEHP and NP are respectively moderately (30–70%) and poorly (<30%) removed. Yu et al. (2008) also observed poor removal for NP by activated carbon. Similarly, Scheurer et al. (2010) observed that moderate to good removals can be achieved by PAC adsorption for saccharin and sucralose, what is consistent with results obtained in our study. Finally, bisphenol A was found to be slightly better removed from wastewater by PAC in Margot et al. (2013). Regarding PAHs, the variation of removal is high but these compounds are overall not eliminated by the process or poorly removed (10–40% for pyrene, fluoranthene, indeno[123]pyrene and benzo[ghi]perylene).

Even if the number of samples for these substances is limited, the variations of pesticide, sweetener and paraben removals from campaign to campaign are lower than 30%. Contrariwise, phthalates (except DEHP), PAHs, alkylphenols and perfluorinated acids have large variations of removals.

3.2.4. Water quality after the PAC treatment

The tertiary PAC treatment doesn't radically change the micropollutant pattern between influent and effluent (Table 3), but it substantially decreases their dissolved concentrations. As the generalization of tertiary treatments to all WWTPs would depend strongly on regulations, having an idea of the levels that could be required for these compounds is crucial. Instead of an overall removal (average removal of 80%), such as required in Switzerland, environmental quality criteria (EQC) for freshwaters, comparable to environmental quality standards (EQS) for priority pollutants from (EC, 2013), could be used as references. Such EQC have been proposed in Switzerland by the Ecotoxicity Centre of EAWAG (supporting material – Table S6) (Götz et al., 2010; Kase et al., 2011). A comparison of the concentrations measured in effluents from the PAC treatment with these EQC or EQS enables to state if this process efficacy is sufficient to reach references. However, these EQC/EQS apply for freshwaters and not effluents from WWTP, so a dilution factor should be considered when evaluating the quality of the treatment and the compliance with regulations.

For PhPHs, naproxen, trimethoprim and atenolol concentrations are already measured below these proposed values before treatment. Ibuprofen, sulfamethoxazole, ciprofloxacin, propranolol, carbamazepine and bezafibrate are always measured below levels proposed after the treatment, while a fresh PAC dose of 20 mg/L allows decreasing diclofenac, erythromycin and estrone concentrations below the EQC proposed in Switzerland. For diclofenac, this is particularly interesting as this compound is now listed on the first watch list of the (EC, 2013).

Among the other emerging micropollutants measured, some are listed as priority pollutants (EC, 2013). Maximum admissible concentration (MAC-EQS) and annual average environmental quality standards (AA-EQS) have been set up for them in surface waters (supporting material - Table S5). All the compounds with MAC-EQS defined were always quantified below these values in the dissolved phase. For AA-EQS, different cases were encountered: pesticides, t-OP and DEHP were always found below, NP was measured below only after

treatment; PFOS and benzo[a]pyrene were still found above after treatment. Bisphenol A and triclosan are not included in (EC, 2013), but have EQC proposed by the Swiss Ecotoxicity Centre of EAWAG. Regarding it, bisphenol A was always measured below this criterion, even in influents and before dilution, while triclosan was still measured above its limit value after treatment. However, for these compounds, the campaigns have been performed when the WWTP operated in degraded configuration, what should lead to higher concentrations (Geara-Matta, 2012). In addition, the WWTP discharges are diluted in the Seine River.

3.3. Influence of operation parameters and physico-chemical properties of the compounds

Different types of parameters can influence the adsorption processes (de Ridder et al., 2011; Delgado et al., 2012): structures and properties of the adsorbent, physico-chemical properties of the targeted compounds, water quality and composition and the operation parameters (dose of adsorbent, contact time, etc.). As explained previously, emerging micropollutant removals are lower when the WWTP operates in degraded configuration, because of stronger competition from effluent organic matter and higher concentrations. Results of this study also allow characterizing the relationship between fresh PAC dose and performances, as well as investigating the relations between physico-chemical properties of the compounds and their behaviors with PAC.

3.3.1. Operation parameters

3.3.1.1. *The fresh PAC dose.* To assess the influence of the fresh PAC dose, 4 doses (5–10–20–70 mg/L) were tested during nominal WWTP configuration and the results of the 12 PhPHs quantified in every campaigns of the phase 1 (Fig. 4) were considered. Based on our results, the fresh PAC dose appears to be the leading operation parameter as regards its influence on performances. In particular, a significant positive correlation is found between the removal of the 26 PhPHs and the dose of PAC ($r_{\text{spearman}} = 0.962$; $p\text{-value} < 0.001$; $\alpha = 0.05$) considering the results in nominal WWTP configuration. Similarly, significant correlations are found between their individual removals and the PAC dose, as well as for DOC removal (supporting material – Table S6). In particular, diclofenac, sulfamethoxazole, metronidazole, sulfadiazine, atenolol, propranolol and carbamazepine have all spearman coefficient of correlation higher than 0.8 with $p\text{-value}$ lower than 0.05.

As previously reported (Boehler et al., 2012; Snyder et al., 2007), the higher the PAC dose, the higher the removals. Overall, the point of inflexion is reached around 10 mg/L for most of the compounds, explaining why the gain of removal is relatively moderate between 10 and 20 mg/L and between 20 and 70 mg/L of PAC, despite the strong correlation. In addition, while 9 compounds are very well removed at 10 mg/L of PAC, they are 14 at 20 mg/L and 3 at 5 mg/L (Fig. 4). Similarly, the number of well or very well removed compounds increases from 12 at 5 mg/L of PAC, to 20 at 10 mg/L and 26 at 20 mg/L. Finally, applying a high dose of fresh PAC (70 mg/L) enables to achieve a very high elimination of micropollutants, with removals higher than 90% for all compounds. In particular,

diclofenac which is on the first watch list of the (EC, 2013), is moderately removed at 5 mg/L of fresh PAC, well removed at 10 mg/L and very well removed at 20 mg/L. Similarly, sulfamethoxazole is very impacted by the PAC dose. Finally, the removal of the total PhPHs concentration is around 76% at 10 mg/L of PAC, 45% at 5 mg/L and 83% at 20 mg/L.

3.3.1.2. Total mass of the PAC in the bed. In normal operation of the pilot, the total mass of the PAC bed is close to 40 kg. Despite substantial variations of the total mass of PAC in the bed (supporting material – Table S1), no significant impact is observed on the performances, highlighting that this parameter is minor. However, the presence of a high mass of PAC in the bed should slightly enhance the performances compared to operating with only the fresh PAC dose, as it was observed with laboratory scale experiments (not presented). This confirms that the observed removals on the pilot are mainly achieved by the fresh PAC dose whereas the quantity of preloaded one in the bed allows a limited enhancement of the overall performances. This observation has to be confirmed by laboratory scale tests in order to clearly identify the role of injected or preloaded PAC.

3.3.1.3. Other operation parameters. The hydraulic velocity has theoretically an influence on contact time. Moreover, contact time has been identified as significantly impacting the adsorption process in the literature (Snyder et al., 2007). However, the hydraulic velocity/the water flow has not a significant impact on the observed contact time in the CarboPlus® process because the variation of the hydraulic velocity is coupled with a modification of the bed depth. Indeed, a higher velocity means a higher bed depth by natural expansion, which balances the decrease of contact time. In addition, the experimental design doesn't allow deeply assessing this point, contrary to the PAC dose. Nevertheless, although a slight impact is observed on efficacy for some compounds (supporting material – Fig. S4) such as atenolol, diclofenac or oxazepam, it seems that hydraulic velocity would not be a driving parameter of the process efficacy.

Finally, the solid retention time (SRT) of PAC and the presence of coagulant and flocculant were not studied in this paper. Margot et al. (2013) have nevertheless observed a slight increase of micropollutant removal by PAC adsorption in presence of coagulant.

3.3.2. Influence of the physico-chemical properties of the compounds on their removals

The fate of many pollutants within PAC can be explained by their physico-chemical properties. First of all, the charge of the compound is a crucial parameter in their removal. Indeed, all positively charged compounds (atenolol, propranolol, trimethoprim, ciprofloxacin, norfloxacin) are well removed (>80%), regardless their other properties. This has already been underlined in the literature (de Ridder et al., 2011; Margot et al., 2013). In fact, depending on the point of zero charge (PZC) of the adsorbent, its surface can be neutral or slightly charged (positively or negatively) at influent pH (7–8). In addition, sorption of effluent organic matter, generally negatively charged in wastewater, on

activated carbon surface can switch (if initially neutral or positive) or increase (if already negative) the charge, resulting overall in a surface negatively charged (Margot et al., 2013; Yu et al., 2012a). Therefore, this indicates that in this case the PAC surface has negative charges inducing strong electrostatic attraction of positive compounds. In spite of their positive charges, erythromycin and roxithromycin are less removed (50–60%), probably as a results of their high molecular masses (733.5 and 837.0 g/mol respectively; supporting material – Table S4), inducing a higher sensibility to competition with organic matter and other compounds (Ji et al., 2010), and a size exclusion (Moreno-Castilla et al., 2003). For these compounds, a slight positive relation with hydrophobicity ($\log D_{OW}$) is moreover observed, i.e. atenolol (80% – $\log D_{OW} = -1.99$) vs. propranolol (94% – $\log D_{OW} = 0.98$). The number of H-bond sites and the compound structure do not seem to have any substantial influence for these compounds. Moreover, considering only compounds with similar $\log D_{OW}$ and molecular mass, negatively charged compounds are less removed than positively charged ones (i.e. trimethoprim, propranolol, naproxen, diclofenac, sulfamethoxazole).

For neutral and negatively charged compounds (Fig. 2 and supporting material – Table S3), the hydrophobicity and the structure of the compound seem to play a major role in removal. The influence of hydrophobicity, polarizability or structure of the compound (functional groups allowing H-bond or π - π binding) has already been reported (de Ridder et al., 2010; Delgado et al., 2012). Indeed, the adsorption of the neutral compounds seems to be influenced by their hydrophobicity, as reflected by a significant positive correlation ($r_{\text{spearmann}} = 0.587$; p -value < 0.05; $\alpha = 0.05$) found between $\log D_{OW}$ and removals of PhPHs. Westerhoff et al. (2005) observed a similar trend. In addition to the hydrophobicity, specific interactions between PhPHs functional groups and PAC should be involved. Indeed, de Ridder et al. (2010) have reported that H-binding and π - π interactions become very important at low hydrophobicity, inducing possible substantial differences in the fate of compounds with similar hydrophobicity.

No significant or specific relations were found for negative compounds between removal and properties. Hydrophobicity was not identified as enhancing their adsorption, in contrary to what Margot et al. (2013) observed. Absence of direct relationship between adsorption and hydrophobicity was also observed for some antibiotics by Ji et al. (2010). These compounds are more likely influenced by their structures and their fates should be driven by a balance between electrostatic repulsion and specific interactions with PAC surface. (Moreno-Castilla et al. (2003) concluded that aromatic compounds are mainly physisorbed on activated carbon, confirming the prevalence of these weak interactions. Some functional groups may enhance adsorption such as aromaticity and N-heterocycles Delgado et al. (2012), explaining the high removal of ofloxacin although this compound is negatively charged. For instance, ofloxacin and diclofenac have three heterocycles, known to enhance adsorption on activated carbon Delgado et al. (2012), while sulfamethoxazole and sulfadiazine have only one heterocycle.

4. Conclusions

Among the solutions to reduce the emerging contaminant discharges into the environment, the implementation of a tertiary treatment in actual WWTP is more and more considered. Besides, emerging micropollutants, particularly pharmaceuticals, may be included in modifications of existing regulations. For instance, diclofenac, 17- α - and 17- β -estradiols are now on the first watch list of the (EC, 2013), and the Swiss Centre for applied ecotoxicology has proposed environmental quality criteria for several emerging micropollutants.

In this context, the fate of 113 micropollutants within a large scale PAC adsorption pilot (CarboPlus®) has been studied. 54 pharmaceuticals and hormones (PhPHs) and 59 other micropollutants, such as pesticides, personal care products, phthalates, PAHs or artificial sweeteners, were then monitored. The 14 campaigns performed allowed assessing the overall performances of the process for these compounds, and the influence of the WWTP configuration, the operation parameters and the physico-chemical properties of the micropollutants on the process efficacy.

26 PhPHs were quantified in influents from nominal WWTP configuration including 8 substances with concentrations higher than 100 ng/L. Sulfamethoxazole is predominant with the highest average concentration, accounting for about 30% in average of the sum of the 26 PhPHs. In contrary, the remaining molecules were measured whether at low (<10 ng/L), like estrone or lorazepam, or at intermediate concentrations (10–100 ng/L), like naproxen or trimethoprim. 6 of them are poorly or moderately removed by the process (<60%), i.e. paracetamol, ibuprofen or sulfamethoxazole, and 11 are rather well removed (60–80%), especially diclofenac, naproxen or oxazepam. The 9 remaining substances are very well eliminated (>80%), i.e. beta blockers, carbamazepine or trimethoprim.

The change of the WWTP configuration has a substantial impact on the influents quality (DOC, UV-254, BOD₅, nitrogen species, TSS) and most of the PhPHs have higher concentrations in this configuration, highlighting both the seasonal variations and the removal performed due to the denitrification step in nominal configuration. Paracetamol and ibuprofen concentrations are multiplied by 100. PhPHs are overall slightly less removed in percentage in this WWTP configuration but a higher flux is eliminated. This is consistent considering the higher concentrations and the degradation of the influents quality which probably enhances the competition effects.

Concentrations of the other micropollutants during degraded WWTP configuration are variable but phthalates and artificial sweeteners are present at very high concentrations, up to 1000–10 000 ng/L, bisphenol A and NP between 100 and 1000 ng/L, and pesticides, perfluorinated acids, PAHs and parabens below 100 ng/L. Except parabens and pesticides, which are largely removed (50–95%), most of the other micropollutants are poorly to moderately removed. However, similarly to PhPHs, it can be assumed that performances would be higher in nominal WWTP configuration for these compounds.

The fresh PAC dose has been identified as the main operation parameter which significantly influences the

performances for micropollutant removals. The total mass of PAC in the bed was not identified as influencing the performances in the studied range of mass. Overall, in nominal WWTP configuration, the CarboPlus® process reduces in average the sum of the PhPHs of about 53% at a dose of PAC of 5 mg/L, 76% at 10 mg/L and more than 83% at 20 mg/L. Finally, a high dose of PAC allows to achieve very high removals (>90%) of all the PhPHs, but at higher costs.

The molecular charge seems to be the most important property influencing the fate of micropollutants. However, the size of the molecule can be a limiting factor because high molecular weight compounds are more sensitive to organic matter competition. A higher dose is then needed for heavy compounds compared to others, at comparable other molecular properties. For neutral or negative compounds, hydrophobicity and structure of the molecule, particularly the presence of specific functional groups, become very important in their fates.

This pilot is still operating in 2014, and a new type of activated carbon is tested. This micro-grain activated carbon (μ GAC) has an intermediary size between PAC (<50 μ m) and grain (>1 mm), that facilitates the bed handling (no need of chemical addition) together with good performances for micropollutants elimination. Moreover, μ GAC selected is produced from regenerated activated carbon and is regenerated several times, ensuring a reduction of cost and a higher sustainability of the process.

Acknowledgment

This study has been performed within the framework of the OPUR research program. The authors would like to thank the SIAAP (Céline Briand and Julien Pouillaude), the LEESU (Damien Lherm), the ISA (Audrey Bulete, Antoine Vauchez, Mikaël Tournier and Loïc Spinner) and the SAUR (Séverine Bareilles) teams for their technical support and their active participation to the sampling campaigns. Similarly, authors thank the technical teams of the Technological University of Compiègne (UTC) and the Water Technology Centre (TZW) for their participation in analyses.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.047>.

REFERENCES

- Abegglen, C., Siegrist, H., 2012. In: *Micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Etapes de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration*. Environment, S.F.O.f.t., p. 87 (in French).
- Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55 (0), 185–193.

- Barrek, S., Cren-Olivé, C., Wiest, L., Baudot, R., Arnaudguilhem, C., Grenier-Loustalot, M.-F., 2009. Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC–MS and LC-FLD-MS/MS in surface waters. *Talanta* 79 (3), 712–722.
- Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B., Moilleron, R., 2013. Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–20.
- Bergé, A., Gasperi, J., Rocher, V., Gras, L., Coursimault, A., Moilleron, R., 2014. Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: case of Paris conurbation (France). *Sci. Total Environ.* 488–489 (0), 26–35.
- Berset, J.-D., Ochsenbein, N., 2012. Stability considerations of aspartame in the direct analysis of artificial sweeteners in water samples using high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (HPLC–MS/MS). *Chemosphere* 88 (5), 563–569.
- Boehler, M., Zwicknupflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., 2012. Removal of Micropollutants in Municipal Wastewater Treatment Plants by Powder-activated Carbon. International Water Association, London, Royaume-Uni.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239 (1–3), 229–246.
- Bressy, A., Gromaire, M.C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G., 2012. Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: micropollutants in a small residential catchment. *Water Res.* 46 (20), 6799–6810.
- Çeçen, F., Aktas, Ö., 2012. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Chen, Z.-F., Ying, G.-G., Lai, H.-J., Chen, F., Su, H.-C., Liu, Y.-S., Peng, F.-Q., Zhao, J.-L., 2012. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (10), 3175–3188.
- Clara, M., Stremn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H., 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.* 39 (19), 4797–4807.
- Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C., Gans, O., 2007. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Water Res.* 41, 4339–4348.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 907–938.
- de Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefde, A.R.D., Verberk, J.Q.J.C., Heijman, S.G.J., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2010. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water Res.* 44 (10), 3077–3086.
- de Ridder, D.J., Verliefde, A.R., Heijman, S.G., Verberk, J.Q., Rietveld, L.C., van der Aa, L.T., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2011. Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* 63 (3), 416–423.
- de Ridder, D.J., Verliefde, A.R.D., Schoutteten, K., van der Linden, B., Heijman, S.G.J., Beurroies, I., Denoyel, R., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2013. Relation between interfacial energy and adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Carbon* 53 (0), 153–160.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214 (6), 442–448.
- Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C., 2012. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Sci. Total Environ.* 435–436 (0), 509–525.
- Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagishita, T., 2001. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Res.* 35 (1), 167–179.
- EC, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the Field of Water Policy. *JO-EU L226/1*.
- Fatone, F., Di Fabio, S., Bolzonella, D., Cecchi, F., 2011. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: an overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). *Water Res.* 45 (1), 93–104.
- Gasperi, J., Kaf-Benyahia, M., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gromaire, M.C., Chebbo, G., 2008. Wastewater quality and pollutant loads in combined sewers during dry weather periods. *Urban Water J.* 5 (4), 305–314.
- Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G., Moilleron, R., 2014. First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: case of Paris conurbation (France). *Sci. Total Environ.* 493 (0), 854–861.
- Geara-Matta, D., 2012. Flux and Sources of Parabens, Triclosan and Triclocarban in Dense Urban Areas: Comparison Between Paris and Beyrouth (In French). Ecole des Ponts ParisTech.
- Götz, C., Stamm, C., Fenner, K., Singer, H., Schärer, M., Hollender, J., 2010. Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17 (2), 341–354.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—A review. *Chemosphere* 36 (2), 357–393.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131 (1–2), 5–17.
- Ji, L., Liu, F., Xu, Z., Zheng, S., Zhu, D., 2010. Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons. *Environ. Sci. Technol.* 44 (8), 3116–3122.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2001. Human pharmaceuticals in the aquatic environment a review. *Environ. Technol.* 22 (12), 1383–1394.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H., 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.* 39 (14), 3139–3152.
- Joss, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., 2008. Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? *Water Sci. Technol.* 57 (2), 251–255.
- Kase, R., Eggen, R.I.L., Junghans, M., Götz, C., Hollender, J., 2011. In: Einschlag, P.F.S.G. (Ed.), *Waste Water – Evaluation and Management*. InTech.
- Lange, F., Scheurer, M., Brauch, H.-J., 2012. Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 403 (9), 2503–2518.
- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47 (17), 6475–6487.
- Löwenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C., Wintgens, T., 2014. Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment

- plant effluent: process performance and removal efficiency. *Water Res.* 56 (0), 26–36.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474 (0), 619–641.
- Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Geara-Matta, D., Moilleron, R., Chebbo, G., 2013. Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–12.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461–462 (0), 480–498.
- McAdam, E.J., Bagnall, J.P., Koh, Y.K.K., Chiu, T.Y., Pollard, S., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., Cartmell, E., 2010. Removal of steroid estrogens in carbonaceous and nitrifying activated sludge processes. *Chemosphere* 81 (1), 1–6.
- Miege, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ. Pollut.* 157 (5), 1721–1726.
- Moreno-Castilla, C., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., 2003. Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification. *Carbon* 41, 1743–1749.
- Ordóñez, E.Y., Quintana, J.B., Rodil, R., Cela, R., 2012. Determination of artificial sweeteners in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1256 (0), 197–205.
- Qiao, M., Qi, W., Liu, H., Qu, J., 2014. Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant. *Water Res.* 52 (0), 11–19.
- Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* 43 (3), 831–841.
- Rocher, V., Paffoni, C., Goncalves, A., Guerin, S., Azimi, S., Gasperi, J., Moilleron, R., Pauss, A., 2012. Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. *Water Sci. Technol.* 65 (9), 1705–1712.
- Ruel, S.M., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miege, C., Navalon Madrigal, P., Budzinski, H., Le Menach, K., Lazarova, V., Coquery, M., 2011. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Sci. Technol.* 63 (11), 2486–2497.
- Ruel, S.M., Choubert, J.M., Budzinski, H., Miege, C., Esperanza, M., Coquery, M., 2012. Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Sci. Technol.* 65 (7), 1179–1189.
- Sánchez-Avila, J., Fernandez-Sanjuan, M., Vicente, J., Lacorte, S., 2011. Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218 (38), 6799–6811.
- Scheurer, M., Brauch, H.-J., Lange, F., 2009. Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Anal. Bioanal. Chem.* 394 (6), 1585–1594.
- Scheurer, M., Storck, F.R., Brauch, H.-J., Lange, F.T., 2010. Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. *Water Res.* 44 (12), 3573–3584.
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202 (1–3), 156–181.
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.-F., 2011. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ. Chem. Lett.* 9 (1), 103–114.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 39 (17), 6649–6663.
- Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., 2012a. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 225–226 (0), 99–106.
- Yu, K., Li, B., Zhang, T., 2012b. Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration. *Anal. Chim. Acta* 738 (0), 59–68.
- Yu, Z., Peldszus, S., Huck, P.M., 2008. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. *Water Res.* 42 (12), 2873–2882.
- Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M., Amelung, W., 2013. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – a review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* 91 (6), 725–732.

Résumé

Cette thèse, intégrée dans le projet Cosmet'eau et la phase 4 du programme OPUR, apporte de nouveaux éclairages sur la dynamique des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieu urbain sous forte pression anthropique. Ces molécules sont des biocides couramment utilisés en tant que conservateur dans de très nombreux produits de consommation courante comme les cosmétiques, les produits alimentaires ou pharmaceutiques, les textiles, les produits d'entretien. En dépit de leur toxicité, ces molécules ne font l'objet d'aucun suivi réglementaire dans l'environnement. Aussi, ce travail porte sur la dynamique de ces micropolluants en milieu urbain : de leurs sources (à savoir les eaux grises et eaux vannes) jusqu'au milieu récepteur (amont-aval de l'agglomération parisienne par échantillonnage ponctuel et passif) en intégrant leur comportement en station d'épuration à l'échelle de l'ouvrage.

Au niveau des sources, cinq types d'eau grise issus de douche, lavabo, lave-linge, lave-vaisselle et vaisselle manuelle ont été considérés. Une variabilité importante des concentrations au sein de chacune des eaux grises et entre les différents types d'eau grise a été observée. Cette variabilité est le reflet des pratiques de consommation des différents volontaires. Au final, les eaux des lave-linge et douche sont les plus contaminées. Pour les parabènes, le linge est la source majoritaire de contamination des eaux de lave-linge, dans le cas des eaux de douche, les personnes et les produits de soins corporels sont les principales sources de contamination. Depuis 2010, les flux quotidiens par habitant de ces molécules ont diminué significativement (d'un facteur compris entre 2 et 7 suivant la molécule). Cette diminution s'explique par (i) les changements de formulation des produits cosmétiques et (ii) l'apparition de nouvelles réglementations plus contraignantes.

Le suivi du devenir en station d'épuration (sur Seine Centre), à l'échelle de l'ouvrage, a montré que le traitement primaire (décantation physico-chimique lamellaire) permet un abattement quasi-total du triclosan, les parabènes sont majoritairement éliminés lors de la biofiltration notamment au niveau du premier étage (Biofor). La généralisation d'un traitement tertiaire (du type Carboplus® suivi lors de ce travail) permettrait de réduire ces rejets.

Les rejets urbains par temps de pluie (ici les déversoirs d'orage) constituent une source importante de contamination pour le milieu récepteur au regard des niveaux que nous avons observé. La combinaison des rejets des stations d'épuration, par temps sec et par temps de pluie, et des déversoirs d'orage contribue à augmenter les niveaux en parabènes, triclosan et triclocarban de la Seine comme le suivi de deux stations de mesure en amont et aval de l'agglomération parisienne l'a mis en évidence. Les échantillonneurs passifs sont des outils prometteurs pour déterminer la fraction biodisponible du TCS et du TCC. En effet, la méthode développée dans le cadre du projet Cosmet'eau a été appliquée avec succès à la Seine.

Mots clés : polluants émergents, parabènes, triclosan, triclocarban, impact, échantillonneurs passifs

Abstract

This Phd thesis is part of both the Cosmet'Eau project and the OPUR programme. It provides new insights into the dynamics of parabens, triclosan and triclocarban in urban areas under strong human pressure. These molecules are biocides commonly used as preservatives in a wide range of consumer products, such as cosmetics, food and pharmaceutical products, textiles and cleaning products. Despite their toxicity, these molecules are not subject to any regulatory monitoring in the environment. Also, this work deals with the dynamics of these micropollutants in urban areas: from their sources (namely gray water and sewage) to the receiving environment (upstream-downstream of the Parisian conurbation with punctual and passive sampling) along with their behavior at different stages of a wastewater treatment plant.

At the source level, five types of greywater from shower, washbasin, washing machine, dishwasher and manual dish washing were considered. Significant variability in concentrations within each greywater and between different types of greywater was observed. This variability reflects the consumption practices of the different volunteers. Besides, the waters from washing machines and showers are the most contaminated. For parabens, clothes are the main source of contamination of washing machine waters, while in shower waters, people and personal care products are the main sources of contamination.

Since 2010, per capita daily flows of these molecules have decreased significantly (by a factor between 2 and 7 depending on the molecule). This decrease can be explained by (i) changes in the formulation of cosmetic products and (ii) the emergence of new, more restrictive regulations. The monitoring of the fate in wastewater treatment plant (Seine Centre), at the scale of the device, showed that primary treatment (lamellar physico-chemical decantation) allows a quasi-total removal of triclosan, while parabens are predominantly eliminated during the biofiltration, at the level of the first stage (Biofor). The general use of a tertiary treatment (like Carboplus®, studied during this work) would reduce discharges to receiving waters of parabens, triclosan and triclocarban.

Urban discharges during wet weather period (here combined sewer overflows) constitute a major source of contamination for the receiving waters with respect to the measured levels. The combination of sewage treatment plant discharges, during dry and wet weather periods, and combined sewer overflows contributes to increasing levels of parabens, triclosan and triclocarban in the Seine River, as the monitoring of two sites, upstream and downstream of the Paris conurbation, has highlighted it. Passive samplers are promising tools for determining the bioavailable fraction of TCS and TCC. Indeed, the method developed within the framework of the Cosmet'eau project has been successfully applied to the Seine.

Keywords: emerging contaminants, parabens, triclosan, triclocarban, impact, passive samplers