HAL open science

Importance des émissions d'origine domestique dans les réseaux d'assainissement urbains : cas des alkylphénols, phtalates et parabènes dans l'agglomération parisienne

R. Moilleron, A. Bergé, S. Deshayes, V. Rocher, V. Eudes, Adèle Bressy

To cite this version:

R. Moilleron, A. Bergé, S. Deshayes, V. Rocher, V. Eudes, et al.. Importance des émissions d'origine domestique dans les réseaux d'assainissement urbains : cas des alkylphénols, phtalates et parabènes dans l'agglomération parisienne. TSM. Techniques Sciences Méthodes – Génie urbain, génie rural, 2019, 5, pp.75-88. 10.1051/tsm/201905075 . hal-02140030

HAL Id: hal-02140030

https://enpc.hal.science/hal-02140030v1

Submitted on 26 May 2019

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.

IMPORTANCE DES ÉMISSIONS D'ORIGINE DOMESTIQUE DANS LES RÉSEAUX D'ASSAINISSEMENT URBAINS : CAS DES ALKYLPHÉNOLS, PHTALATES ET PARABÈNES DANS L'AGGLOMERATION PARISIENNE

IMPORTANCE OF DOMESTIC RELEASES IN URBAN SEWER NETWORKS: CASE OF ALKYLPHENOLS, PHTHALATES AND PARABÈNS IN THE PARIS AGGLOMERATION

Moilleron Régis[1*], Bergé Alexandre[1,2], Deshayes Steven[1,2], Rocher Vincent[3], Eudes Véronique[2], Bressy Adèle[4]

[1]Leesu, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex

[2] Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris

[3]SIAAP – Direction Innovation Environnement, 92700 Colombes

[4]Leesu, 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs sur Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2

*moilleron@u-pec.fr, 01 82 39 21 24

CATEGORIE DE L'ARTICLE : *Recherche appliquée / Retour d'expérience*

FORMAT DE L'ARTICLE : *Article scientifique*

Résumé

La note technique du 12 août 2016 explique les modalités de la recherche de micropolluants dans les eaux usées traitées et dans les eaux brutes des stations de traitement des eaux usées sur le territoire métropolitain. Cette note constitue une feuille de route pour les collectivités relevant de son application pour favoriser le développement de plans d'actions contribuant à la réduction des émissions de 96 micropolluants. Il s'agit de favoriser des actions de réduction à la source afin de limiter les flux arrivants aux stations de traitement des eaux usées. Un levier d'action qui semble naturel aux collectivités est le contrôle des émissions issues des industries présentes sur les bassins versants considérés. L'article s'intéresse à une autre source d'apport aux flux de polluants qui n'est pas nécessairement prise en compte : les eaux domestiques. Dans le cas de l'agglomération parisienne, densément urbanisée et faiblement industrialisée, nous avons montré que la contamination des eaux usées d'origines domestiques est majoritaire par rapport à la contamination des eaux usées d'origines industrielles pour trois familles de micropolluants : les alkylphénols et les phtalates, relevant de la liste de la note technique, d'une part, et les parabènes, micropolluants émergents d'intérêt, d'autre part. Ensuite, l'étude de la qualité des eaux grises, a permis d'identifier les eaux de douche et de lave-linge comme sources principales d'émission de ces 3 familles de micropolluants dans les eaux usées domestiques et donc d'identifier des pistes de réduction. Enfin la diminution des concentrations observées, entre 2010 et 2015, dans les principaux émissaires de l'agglomération parisienne, a permis de comprendre les déterminants de ces fluctuations (réglementations et/ou pratiques de consommation) afin d'imaginer d'autres leviers d'action pour les collectivités.

Mots-clés : réduction à la source, eaux usées domestiques, eaux usées industrielles, leviers d'action, micropolluants

Abstract

The technical note of 12 August 2016 explains the procedures for the search for micropollutants in treated wastewater and in the raw water of wastewater treatment plants in metropolitan France. This note constitutes a roadmap for the communities covered by its application to encourage the development of action plans contributing to the reduction of emissions of 96 micropollutants. The aim is to promote reduction actions at source in order to limit the flows arriving at wastewater treatment plants. A lever of action that seems natural to communities is the control of emissions from industries in the watersheds under consideration. The article focuses on another source of contribution to pollutant flows that is not necessarily taken into account: domestic wastewater. In the case of the Paris conurbation, heavily urbanized and scarcely industrialized, we highlighted that the contamination of domestic wastewater is predominant compared to industrial wastewater for three families of micropollutants: alkylphenols and phthalates, listed in the technical note, on the one hand, and parabens, emerging micropollutants of interest, on the other hand. Then, the study of the quality of greywater allowed us to identify shower effluent and washing machine effluent as the main source of domestic wastewater contamination and so to identify ways to reduce it. Finally, the decrease of observed concentrations between 2010 and 2015 in the main trunks of the Paris conurbation, allowed us to understand the determinants (regulations and/or consuming practices) of these fluctuations in order to imagine other levers for action by local authorities.

Keywords: *source reduction, domestic wastewater, industrial wastewater, levers of action, micropollutants*

Introduction

Deux directives encadrent les rejets de substances dangereuses dans le milieu aquatique : la directive 76/464/CEE du 4 mai 1976 et la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000, dite Directive cadre sur l'eau (DCE). La déclinaison à l'échelon français des objectifs de ces textes communautaires s'est traduite, en 2002, par la mise en œuvre de l'Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (3RSDE) par les installations classées, puis la démarche a été étendue aux stations de traitement des eaux usées (STEU) en 2004. Cette première phase a montré que « *les agglomérations d'assainissement émettent de façon non négligeable, et parfois significative, vers les milieux aquatiques, des substances dangereuses et dangereuses prioritaires au sens de la directive cadre sur l'eau (DCE). Elle a également permis de mettre en évidence le relatif manque de connaissances des émissions de certains micropolluants par ces agglomérations* » (Note technique du 16 août 2016[1]).

La deuxième phase de l'action RSDE a ensuite ciblé le suivi sur les installations identifiées comme à enjeux en termes de rejets aqueux avec la mise en place d'une surveillance réglementaire des émissions de certaines installations classées pour la protection de l'environnement (circulaire du 5 janvier 2009[2]) et des STEU (circulaire du 29 septembre 2010[3]). Enfin, la note technique du 16 août 2016 constitue une feuille de route pour les collectivités comprenant deux phases :

- une phase de recherche (eaux brutes et eaux traitées) qui permet d'identifier les micropolluants à enjeu pour la STEU concernée. Elle servira aussi de référence pour quantifier les réductions réalisées ;
- une phase de diagnostic à l'amont de la STEU qui permet une meilleure compréhension des sources d'émissions et une identification des actions de réduction pertinentes.

Les STEU visées par cette note sont celles ayant une capacité nominale supérieure ou égale à 600 kg/j de DBO_5 exception faite des STEU relevant de la rubrique 2752[4] et de celles dont les eaux usées traitées sont évacuées par infiltration dans le sol.

Pour réduire l'émission de micropolluants, il est demandé aux collectivités de réaliser un diagnostic vers l'amont de la station dès lors que des micropolluants sont identifiés comme significativement présents dans les eaux brutes ou les eaux traitées de la STEU. Les investigations à mener ciblent bien souvent, en priorité,

[1] Note technique du 12/08/16 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction (BO du MEEM n° 2016/15 du 25 août 2016)

[2] Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation

[3] Circulaire du 29/09/10 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées (Abrogée)

[4] Station d'épuration mixte (recevant des eaux résiduaires domestiques et des eaux résiduaires industrielles) ayant une capacité nominale de traitement d'au moins 10 000 équivalents-habitants, lorsque la charge des eaux résiduaires industrielles en provenance d'installations classées autorisées est supérieure à 70% de la capacité de la station en demande chimique en oxygène

les eaux usées non domestiques et donc l'origine industrielle et artisanale des micropolluants (Lagarrigue et al. 2018). En effet, parmi les sources de contamination potentielles, les rejets industriels sont souvent considérés comme le premier vecteur de la pollution en milieu urbain. Cependant il existe des contextes pour lesquels le bassin versant considéré présente une densité de population importante et s'avère faiblement industrialisé. En s'appuyant sur le cas de l'agglomération parisienne, représentatif de ce type de situation (Bergé et al., 2013), une comparaison de la contamination des eaux usées d'origines industrielles et domestiques a été établie pour trois familles de micropolluants : les alkylphénols et les phtalates, relevant de la liste de la note technique du 16 août 2016, et les parabènes, micropolluants émergents d'intérêt (Geara-Matta, 2012). Ensuite, la qualité des eaux grises, principales sources des eaux usées domestiques, est détaillée afin de déterminer l'origine de la contamination et d'identifier des pistes de réduction. Enfin l'évolution des concentrations observées, entre 2010 et 2015, dans les principaux émissaires de l'agglomération parisienne, est étudiée pour comprendre les déterminants des fluctuations observées afin d'imaginer d'autres leviers d'action pour les collectivités.

La production mondiale des phtalates est de 3 millions de tonnes par an, dont près de 100 000 tonnes pour la France. Ils sont utilisés comme plastifiants pour assouplir les plastiques (Réseau Environnement Santé, 2012). Les phtalates sont largement utilisés dans plusieurs applications industrielles telles que les adhésifs, les peintures, gommes et encres, traitement de surface… Les cosmétiques représentent un autre secteur d'activités dans lequel les phtalates ont été très utilisés. Les alkylphénols sont des surfactants non-ioniques massivement utilisés en tant qu'additifs dans les détergents et dans la production des éthoxylates d'alkylphénol. Ils ont été employés dans un large panel d'applications domestiques et industrielles telles que les cosmétiques, produits de soin corporel, décapants, lessives, peintures, etc. Les alkylphénols sont les principaux produits de dégradation des éthoxylates d'alkylphénol. Certains alkylphénols et phtalates sont des perturbateurs endocriniens présents de façon ubiquiste dans les milieux aquatiques récepteurs à des niveaux qui peuvent entrainer des perturbations dans le développement et la reproduction d'espèces aquatiques (Acir and Guenther, 2018; Oehlmann et al., 2009). En particulier, le nonylphénol (NP), l'octylphénol (OP) et le di-(2-éthylehexyle) phtalate (DEHP) font partie des substances prioritaires de la DCE. Les parabènes sont employés en tant qu'antiseptiques et agents conservateurs dans les cosmétiques. Ils sont également utilisés dans le secteur pharmaceutique sous le nom de parahydroxybenzoate de méthyle ou d'éthyle et comme additifs alimentaires (E214 à E219). Les parabènes ont été suspectés d'être en lien avec des cancers du sein et ont des propriétés de perturbateurs endocriniens (Darbre et al., 2004; Haman et al., 2015). Les phtalates et les parabènes sont considérés comme « omniprésents » dans les milieux aquatiques français car ils ont été détectés dans plus de 95 % des 200 échantillons d'eau de surface et souterraine de l'étude prospective menée en 2012 par l'Onema et l'Ineris en France (Botta and Dulio, 2014). Dans cette étude, le diisobutylphtalate a par exemple été quantifié dans les cours d'eau entre 0,02 et 16,07µg/L, et le méthylparabène entre 0,03 et 1,03 µg/L (médiane à 0,05 µg/L). Dans cette étude, les alkylphénols n'ont pas été recherchés dans la matrice eau mais le 4-nonylphenol di-ethoxylate est une des substances avec la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC dans les sédiments. Cladière et al. (2013) ont mesuré des concentrations entre 0,028 et 0,16 µg/L de nonylphénol dans la Seine au niveau de l'agglomération parisienne.

1. Matériels et méthodes

1.1. Sites et stratégie d'échantillonnage

Dans le cadre du programme OPUR (Observatoire des polluants urbains en Île-de-France), Bergé (2012) a mesuré les niveaux de contamination en alkylphénols et phtalates dans les rejets industriels, les rejets domestiques, les émissaires parisiens ainsi que les eaux usées arrivant et transitant au sein de la STEU Seine centre. Dans cette étude, 33 sites industriels, représentant 11 secteurs d'activités et 101 prélèvements, ont été suivis : à savoir des rejets de blanchisseries industrielles, d'industries de traitement de surface, d'industries pharmaceutiques et cosmétiques, de traitement des ordures ménagères, d'université, de la maintenance de transport, etc. La répartition sectorielle des sites industriels est représentative de l'activité régionale. En revanche il est important de souligner l'absence de représentation du tissu artisanal dans cette étude, notamment les garages, stations-service et restaurants. Ces onze secteurs d'activités représentent 93 % des volumes d'eaux usées industrielles rejetés dans les réseaux d'assainissement parisiens (base de données SIAAP), soit un peu moins de 2 % du volume total des eaux usées transitant dans les ouvrages d'assainissement parisiens. Les prélèvements ont été réalisés dans le département des Hauts-de-Seine en collaboration avec la Société des eaux de Versailles et de Saint-Cloud (Sevesc). Les prélèvements, majoritairement ponctuels, ont été réalisés lors des heures de fonctionnement des sites, c'est-à-dire entre 6h00 et 17h00. Par ailleurs, quand cela était possible, des échantillons moyens 24 heures ont été prélevés par des préleveurs automatiques (25 % des échantillons analysés). L'étude des alkylphénols et des phtalates a été complétée par leur analyse dans six types d'eaux grises : douche, lavabo, lave-linge, lave-vaisselle, nettoyage des sols et vaisselle manuelle afin d'identifier leurs origines (Deshayes et al., 2015). Ces échantillons sont des échantillons moyens représentatifs de l'activité et récupérés manuellement par des volontaires en situation réelle en sous-échantillonnant l'ensemble du volume d'eau émis par leur activité (douche, lavage de la vaisselle ou du linge).

Les parabènes ont été étudiés entre 2008 et 2012 dans le cadre du programme OPUR dans les émissaires parisiens ainsi que les eaux usées arrivant et transitant au sein de deux STEU : Seine centre et Seine amont (Geara-Matta, 2012). Ces données constituent des valeurs de référence pour la contamination des eaux usées par les parabènes dans l'agglomération parisienne. Plus récemment, le projet Cosmet'eau (Bressy et al., 2016) qui s'intéressait aux changements de pratiques pour les produits cosmétiques : des lanceurs d'alerte aux impacts sur les milieux aquatiques a permis d'étoffer la base de données sur les parabènes en milieu urbain en se concentrant sur l'agglomération parisienne. Les parabènes ont ainsi été suivis dans le continuum urbain logement – milieu récepteur, c'est-à-dire dans les eaux grises (Zedek, 2016), certains rejets industriels (coiffeurs, salons de beauté), les émissaires et les eaux usées arrivant et transitant au sein de Seine centre, ainsi qu'en amont et en aval de Paris. Tous ces échantillons (en dehors des échantillons d'eaux grises prélevés comme décrit au paragraphe précédent) sont des échantillons moyens représentatifs du flux, obtenus par des préleveurs automatiques asservis au débit, soit par le SIAAP en ce qui concerne les émissaires et les STEU, soit par la Ville de Paris en ce qui concerne les rejets industriels.

Dans tous les cas, l'ensemble des flaconnages utilisés était en verre, préalablement nettoyés au détergent et grillés à 500 °C pendant 8h.

1.2. Analyse des micropolluants

Alkylphénols et phtalates. Pour chaque échantillon, les phases dissoute et particulaire ont été analysées séparément suivant deux protocoles internes développés au Laboratoire central de la préfecture de police (LCPP) de Paris. Ces protocoles ont été précédemment détaillés par Bergé et al. (2012). Ces techniques ont fait l'objet d'essais interlaboratoires (AGLAE[5]) permettant leur validation, sous démarche qualité en vue d'une accréditation COFRAC (Bergé 2012). Les composés suivis sont : diéthyle phtalate (DEP), di-n-butyle phtalate (DnBP), butyle benzyle phtalate (BBP), di-(2-éthylehexyle) phtalate (DEHP), nonylphénols (NP) et 4-tert-octylphénol (OP).

Parabènes. Comme pour les alkylphénols et les phtalates, les phases dissoute et particulaire ont été analysées séparément suivant deux protocoles développés au Leesu (Geara-Matta, 2012). Cette analyse a fait l'objet d'un essai interlaboratoire piloté par l'Ineris (Marescaux, 2015). Les composés qui ont été analysés sont : méthylparabène (MeP), éthylparabène (EtP), propylparabène (PrP), butylparabène (BuP), isobutyleparabène (iPuP) et benzylparabène (BzP). Dans cet article seules les données concernant les MeP, EtP et PrP seront présentées car ce sont les congénères majoritaires observés de façon ubiquiste.

1.3. Traitement des données et calcul des flux

Les méthodes de calculs des flux sont explicitées pour les différents compartiments considérés dans cette étude : secteurs industriels, émissaires, eaux grises. Pour chaque famille, lorsque les concentrations pour un échantillon donné étaient inférieures à la limite de quantification (LOQ), pour le calcul de la concentration médiane, la concentration de cet échantillon était considérée comme égale à la LOQ.

Flux annuels dans les rejets des secteurs industriels. Afin de réaliser un bilan des flux émis par le secteur industriel, des flux en phtalates et alkylphénols par secteur d'activité ont été calculés à partir des concentrations et des débits pour chaque composé et chaque secteur d'activité. La concentration médiane de chaque composé par secteur d'activité est multipliée par le débit annuel du secteur d'activité afin d'obtenir un flux massique (équation 1). Le flux industriel de chaque composé correspond à la somme des flux du composé dans tous les secteurs d'activité (équation 2)

$$F_{secteur} = \left[C_{polluant}\right]_{secteur} \times Q_{secteur} \qquad \text{Équation 1}$$

$$F_{industriel} = \sum F_{secteur} \qquad \text{Équation 2}$$

Avec : $F_{secteur}$: flux du secteur d'activité en kg/an ; $[C_{polluant}]_{secteur}$: concentration médiane du polluant dans le secteur d'activité en kg/m^3 ; $Q_{secteur}$: débit journalier du secteur en m^3/an ; $F_{indsutriel}$ la somme de tous les flux par secteur d'activité en kg/an

[5] AGLAE : Association générale des laboratoires d'analyses et d'essais – fhttp://www.association-aglae.fr/fr

Flux annuels dans les émissaires. Des flux annuels massiques en kg/an ont été calculés pour les phtalates et les alkylphénols dans les émissaires alimentant la station d'épuration Seine Aval. Ces flux sont calculés à partir des concentrations et des débits journaliers. Les flux sont calculés par la formule de l'équation 3.

$$F_m = [C_{polluant}] \times Q \qquad \text{Équation 3}$$

Avec : F_m : flux en kg/an ; $[C_{polluant}]$: concentration médiane du polluant en kg/m^3 ; Q : débit journalier en m^3/an

Flux dans les eaux grises. Les flux émis par cinq différentes eaux grises : douche, lavabo, lave-linge, lave-vaisselle et vaisselle manuelle ont été évalués sur la base des concentrations médianes mesurées dans différents échantillons obtenus auprès de volontaires et du volume d'eau consommé par habitant par jour (données Deshayes et al. (2015) et Zedek (2016)) selon l'équation 4.

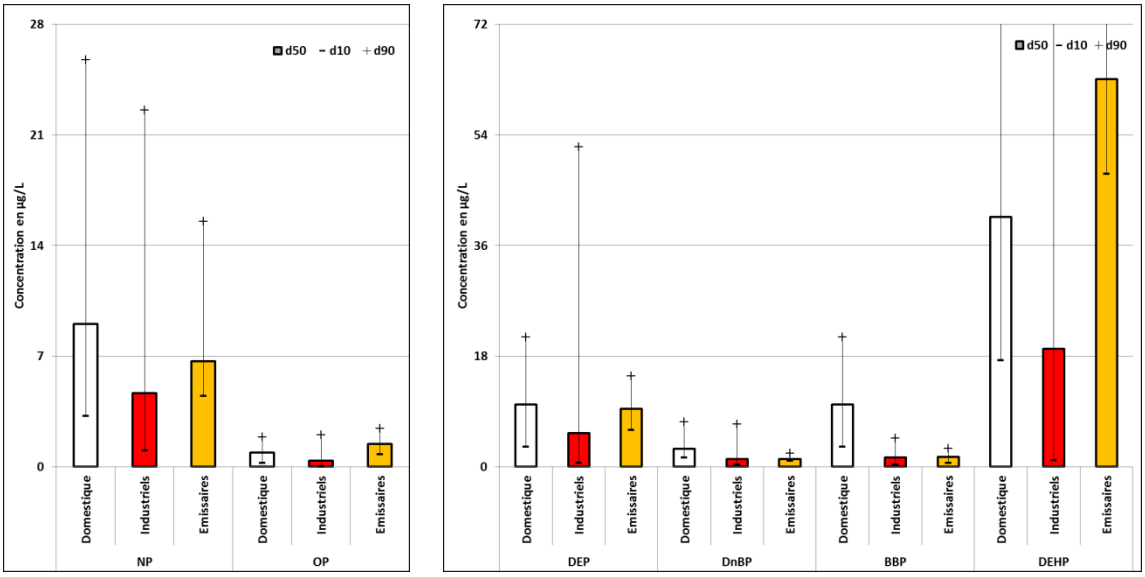
$$F_{eau\ grise} = [C_{polluant}]_{eau\ grise} \times V_{eaux\ grises} \qquad \text{Équation 4}$$

Avec $F_{eau\ grise}$ le flux journalier d'un polluant dans un type d'eau grise (µg/j/hab), $[C_{polluant}]_{eau\ grise}$ la concentration médiane d'un polluant dans un type d'eau grise (µg/L) et $V_{eau\ grise}$ le volume d'un type d'eau grise consommé par habitant et par jour (L/j/hab). Les volumes d'eaux grises utilisés pour les estimations des flux sont : 46,8 L/j/hab pour les douches, 7,2 L/j/hab pour les lavabos, 14,4 L/j/hab pour les lave-linge, 8 L/j/hab pour les lave-vaisselle et 16 L/j/hab pour la vaisselle manuelle (Deshayes et al., 2015).

2. Résultats et discussion

2.1. Comparaison entre eaux usées industrielles et domestiques

La Figure 1 permet de comparer les concentrations en akylphénols et phtalates mesurées dans les effluents industriels (tous secteurs confondus), les eaux domestiques (sans apport d'origine artisanale ou industrielle, prélevées en réseau séparatif dans les Hauts-de-Seine) et les eaux transitant dans les principaux émissaires du SIAAP par Bergé (2012). Pour les trois types d'eau, les concentrations en nonylphénols sont plus élevées que celles en octylphénols : d'un facteur 10 pour les eaux domestiques et les émissaires, et d'un facteur 2,5 pour les effluents industriels. Cette distribution est cohérente avec les données de la littérature pour lesquelles les nonylphénols représentent 80 % de la production totale des alkylphénols. Sur la base des médianes, les eaux domestiques (9,9 µg/L) et les émissaires (8,2 µg/L) contiennent plus d'alkylphénols (en somme des deux composés) que les effluents industriels (5,1 µg/L). Pour les phtalates, les tendances observées sont identiques. La somme des phtalates conduit à une concentration totale dans les effluents industriels de 28 µg/L contre 64 µg/L pour les eaux domestiques et 75 µg/L pour les émissaires. Le DEHP est majoritaire, il représente près de 85 % des phtalates dans les effluents industriels et environ 70 % dans les eaux domestiques et les émissaires.



(a) alkylphénols (b) phtalates

Figure 1. Concentrations mesurées dans les eaux domestiques (n=14), les eaux industrielles (n=101) et les émissaires de l'agglomération parisienne (n=24) (d10-médiane-d90) pour les alkylphénols (a) et les phtalates (b) d'après Bergé (2012).

La Figure 2 fournit les mêmes informations pour les parabènes. Il est important de noter pour les effluents industriels que ces données issues du projet Cosmet'eau (2014-2018) ne concernent que trois secteurs d'activités (coiffeur, salon de beauté et hôpitaux) identifiés comme pouvant générer des rejets importants de parabènes. La variabilité observée pour les effluents industriels est plus élevée que celle des eaux domestiques et des émissaires. Le MeP est le congénère présentant les niveaux les plus élevés, compris entre 2,8 et 4,0 µg/L, alors que les niveaux observés pour l'EtP et le PrP sont très proches. Cette distribution est cohérente avec les proportions utilisées dans les cosmétiques pour chacun des congénères (Geara-Matta, 2012). Cependant les niveaux observés pour les eaux domestiques sont supérieurs ou égaux à ceux relevés dans les effluents industriels confirmant la tendance qui avait été soulignée pour les alkylphénols et les phtalates par Bergé (2012).

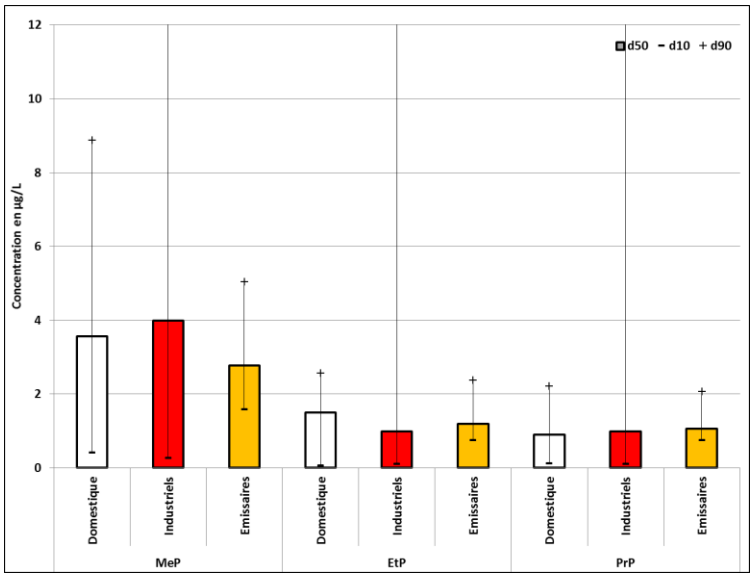


Figure 2. Concentrations (en µg/L) mesurées dans les eaux domestiques (n=17), les eaux industrielles (n=23) et les émissaires de l'agglomération parisienne (n=43) (d10-médiane-d90) pour les parabènes – projet Cosmet'eau

Le Tableau 1 présente les flux annuels (en kg/an) en phtalates et alkylphénols dans les rejets des secteurs industriels suivis par Bergé (2012) ainsi que ceux obtenus à l'échelle de l'agglomération parisienne (sur le périmètre du SIAAP). Il n'a pas été possible d'établir la même approche pour les parabènes puisque tous les secteurs industriels n'ont pas été étudiés. La contribution des rejets industriels est relativement faible par rapport au flux total transitant dans les stations d'épurations gérées par le SIAAP. En effet, les composés qui possèdent les contributions les plus significatives sont le DEP et DnBP avec des contributions voisines de 2,5 %. À l'opposé, l'OP est le composé dont la contribution est la plus faible avec seulement 0,7 % d'apport industriel. Cette faible contribution des industriels peut être expliquée par la nature du bassin versant. En effet, la région parisienne est un bassin versant fortement urbanisé mais faiblement industrialisé. Cette faible industrialisation du bassin versant est visible par la contribution mineure des rejets industriels qui représentent environ 1,6 % du débit total transitant dans les stations d'épurations franciliennes. Ces résultats montrent donc pour l'agglomération parisienne que, sur la base des flux, les rejets industriels en alkylphénols et phtalates contribuent pour moins de 3 % au flux total entrant dans les stations d'épuration (Bergé et al., 2013). L'effort consenti sur les industriels permettrait donc de réduire à hauteur de 3 % les apports au réseau. Quels leviers d'action imaginer pour les autres sources, à savoir les sources domestiques ? C'est pour répondre à cette question qu'en 2013 le projet Cosmet'eau a été initié et que parallèlement une caractérisation plus fine des eaux domestiques a été réalisée afin de déterminer l'origine de leur contamination et d'identifier des pistes de réduction.

Tableau 1. Flux médians (en kg/an) en phtalates et alkylphénols dans les rejets industriel de l'agglomération parisienne (Bergé et al., 2013)

Secteur d'activité	**Débit (m^3/an)**	**DEP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**NP**	**OP**
Traitement des textiles	1 741 811	69,37	8,69	3,63	234,67	15,13	0,64
Industries pharmaceutiques	5 454 837	18,31	9,03	4,39	72,39	18,28	5,46
Industries aéronautiques	160 391	0,10	0,10	0,05	1,88	0,46	0,01
Traitement des ordures ménagères	842 957	3,63	1,17	0,39	2,17	1,71	0,45
Nettoyage des véhicules	346 737	0,68	0,39	0,33	2,30	1,30	0,07
Traitement de surface	658 433	1,10	0,60	0,17	0,74	1,61	0,34
Métallurgie	102 141	0,13	0,05	0,03	0,19	0,20	0,02
Maintenance des Transports	544 653	12,75	0,94	0,32	32,07	6,11	0,15
Production d'eau potable	2 029 018	1,74	0,99	12,18	15,04	2,08	0,41
Industries cosmétiques	164 757	19,04	0,13	0,01	7,51	8,98	0,01
Universités et grandes écoles	1 791 898	35,18	1,83	0,56	37,75	16,68	0,93
dont laboratoires	355 588	7,42	0,24	0,11	11,73	1,16	0,07
Somme industriels	**13 837 633**	**162,03**	**23,26**	**22,03**	**406,72**	**71,62**	**8,47**
Flux Bassin versant SIAAP	**857 730 290**	**4 671**	**676**	**794**	**31 066**	**4 173**	**842**
Contribution des industriels (%)	*1,63*	*2,53*	*2,51*	*2,02*	*0,96*	*1,25*	*0,73*

2.2. Les eaux grises : une source domestique des micropolluants dans les eaux usées

Les eaux usées domestiques sont constituées des eaux grises (80 % en volume d'eau) et des eaux vannes (20 % en volume d'eau). Dans l'idée de trouver des leviers d'action pour une réduction à la source des micropolluants, nous avons priorisé les eaux grises, plus importantes en flux d'eau et sur lesquelles il semble plus facile de modifier nos pratiques. Nous nous sommes donc intéressés aux flux émis par cinq différentes eaux grises : douche, lavabo, lave-linge, lave-vaisselle et vaisselle manuelle.

Les flux associés à chaque eau grise et pour chaque composé sont représentés Figure 3 et Figure 3Figure 4. Afin de représenter la variabilité des flux d'eaux grises, les déciles d10 et d90 ont été considérés. Néanmoins, l'écart entre ces deux déciles étant souvent de plusieurs ordres de grandeur, une échelle logarithmique a dû être utilisée.

Les eaux de lave-linge présentent les flux médians les plus importants (par exemple : 1 470 µg/j/hab pour le DEHP représentant 70 % du flux émis par les 5 types d'eaux grises, 230 µg/j/hab pour le DnBP représentant 45 % du flux, 100 µg/j/hab pour le MeP représentant 48% du flux) alors que ce type d'eau grise ne représente que 16 % du volume d'eau grise consommé par jour par habitant. Viennent ensuite les flux issus des douches (par exemple : 780 µg/j/hab pour le DEHP représentant 30 % du flux émis par les 5 types d'eaux grises, 120 µg/j/hab pour le DnBP représentant 20 % du flux, 53 µg/j/hab pour le MeP représentant 20 % du flux). À elles seules, ces deux types d'eaux grises (lave-linge et douche) représentent entre 70 % à 90 % du flux total de contaminants émis par l'ensemble des eaux grises.

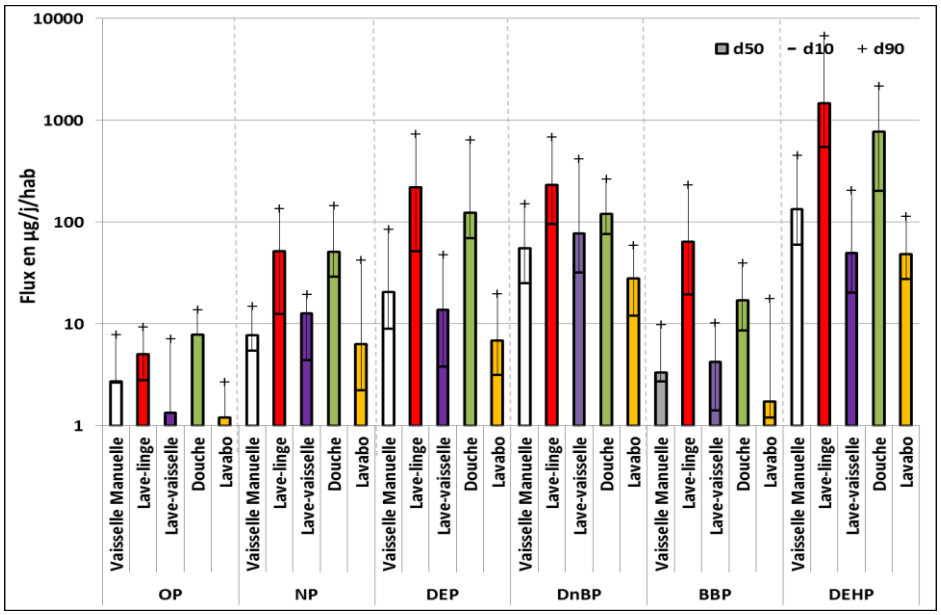


Figure 3. Flux d'alkylphénols et phtalates dans les eaux grises (d10 – d50 – d90) (vaisselle manuelle n=30, lave-linge n=25, lave-vaisselle n=25, douche n=25, lavabo n=20)

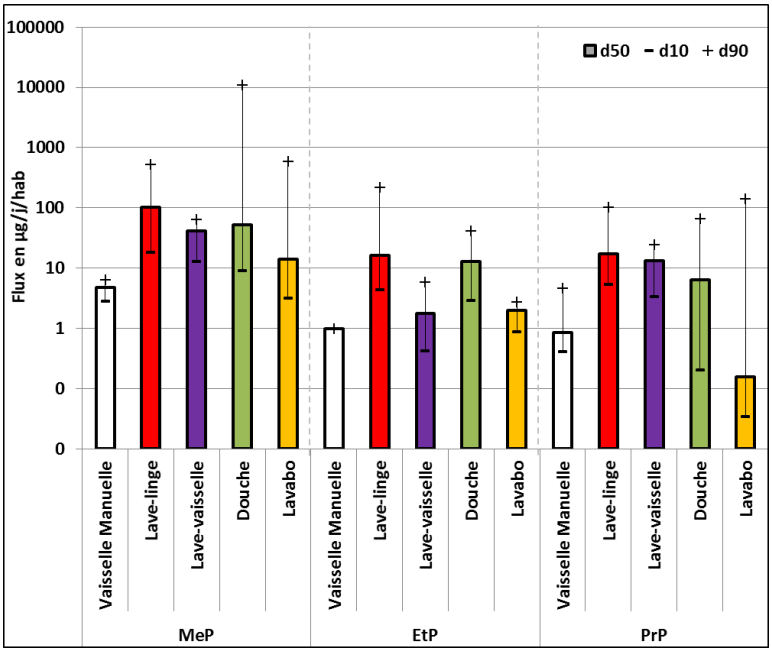


Figure 4. Flux de parabènes dans les eaux grises (d10 – d50 – d90) (vaisselle manuelle n=5, lave-linge n=11, lave-vaisselle n=6, douche n=19, lavabo n=5)

Dans l'optique d'une réduction à la source de ces substances, nous avons donc cherché l'origine primaire de la contamination des eaux grises issues de ces deux postes. En décomposant l'échantillonnage (Deshayes, 2015), nous avons évalué les contributions de l'eau du robinet, des matériaux (baignoire ou lave-linge), des produits (cosmétiques ou lessiviels) et des personnes ou du linge. Les résultats sont donnés dans les Tableau 2 et Tableau 3.

L'eau du robinet, les matériaux de la baignoire et des lave-linge contribuent de façon négligeable à la contamination des eaux grises (moins de 10 % pour toutes les substances sauf pour le BBP (12 %) et le PrP (24 %) provenant des baignoires et pour le BBP (14 %) provenant de la machine à laver). Concernant les eaux de douche, la personne qui se douche et les produits cosmétiques contribuent chacun pour moitié à la contamination finale en phtalates et parabènes, et les produits pour 100 % de la contamination en NP. Ces résultats laissent supposer que des parabènes sont déposés sur la peau, certainement issus de cosmétiques appliqués sur la peau avant la douche. La contamination des produits en NP s'explique par la présence dans les produits d'éthoxylates de nonylphénol qui sont des précurseurs des NP (USEPA, 2010). Concernant les eaux de lave-linge, le linge est responsable de la quasi-totalité de la contamination des eaux de lave-linge (entre 84 % et 100 %) pour toutes les substances sauf pour le NP et le DnBP pour lesquelles les produits lessiviels contribuent respectivement à 85 % et 68 %. Cette surprenante constatation sur l'apport du linge a été rapportée dans la littérature par Saini et al. (2016) et Bi et al. (2015) pour les phtalates mais n'a jamais été rapportée précédemment pour les parabènes. Dans la littérature (Dodson et al. 2012, Eriksson et al. 2008, Lee et al. 2005), il est indiqué que les parabènes sont utilisés dans des produits à usage domestique ou industriel et plus précisément dans les produits de nettoyage et les colorants pour textile. Il est donc possible que les textiles soient traités par ces conservateurs, peut-être en vue de leur transport. Une étude de l'ANSES (2018) portant sur les relations entre effets sensibilisants ou irritants et présence de substances chimiques émet l'hypothèse que des parabènes sont utilisés dans les textiles. Une autre hypothèse serait un transfert de la peau vers les vêtements.

Ces résultats sont les premiers à apporter des données sur la contamination de chaque type d'eaux grises et sur la provenance fine de la contamination au sein de ces eaux. L'apport domestique et en particulier l'influence de nos usages quotidiens ont été mis en évidence. Ces résultats permettent de hiérarchiser les leviers d'action et nécessitent d'être complétés en ce qui concerne la contamination des vêtements.

Tableau 2.Contribution (%) de l'eau du robinet, de la baignoire, des personnes et des produits cosmétiques à la contamination des eaux grises provenant des douches (moyenne, min-max)

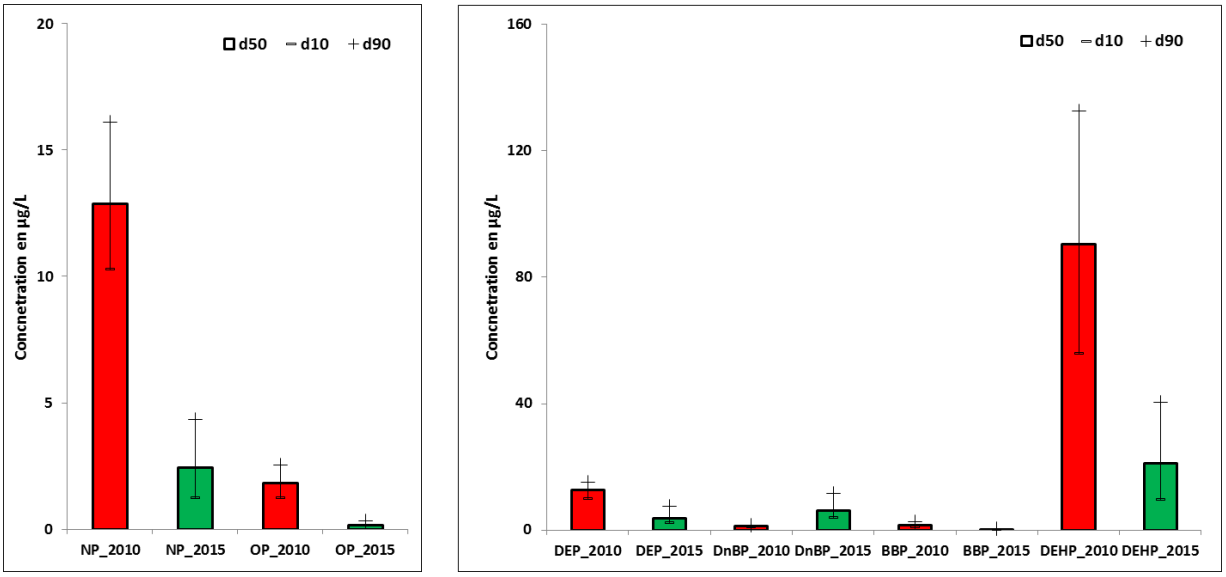
	Eau du robinet	Baignoire	Personne	Produits
Alkylphénols				
NP	0	0	0	100
Phthalates				
DEP	0	0	36 (0 – 72)	64 (28 – 100)
DnBP	0	0	40 (9 – 87)	60 (13 – 91)
BBP	7 (0 – 21)	12 (0 – 38)	51 (0 – 82)	30 (0 – 100)
DEHP	2 (0 – 8)	6 (3 – 10)	31 (17 – 39)	62 (45 – 83)
Parabènes				
MeP	0	0	51 (27 – 72)	49 (28 – 73)
EtP	0	0	66 (32 – 100)	34 (0 – 68)
PrP	0	24 (0 – 95)	36 (0 – 73)	40 (5 – 74)

Tableau 3. Contribution (%) de l'eau du robinet, des produits et des vêtements à la contamination des eaux grises provenant des machines à laver (moyenne, min-max)

	Eau du robinet	Machine à laver	Produits lessiviels	Vêtements
Alkylphénols				
OP	0	0	16 (0 – 47)	84 (53 – 100)
NP	0	4 (0 – 11)	85 (55 – 98)	11 (0 – 45)
Phtalates				
DEP	0	4 (0 – 11)	0 (0 – 2)	96 (94 – 100)
DnBP	0	5 (3 – 10)	68 (24 – 95)	27 (0 – 73)
BBP	0 (0 -2)	14 (1 – 44)	2 (0 – 11)	84 (63 – 99)
DEHP	0 (0 – 1)	4 (1 – 8)	8 (3 – 12)	88 (81 – 96)
Parabènes				
MeP	0	1 (0 -3)	1 (0 – 2)	98 (97 – 99)
EtP	0	0	3 (0 – 11)	97 (89 – 100)
PrP	0	1 (0 – 3)	1 (0 – 2)	98 (97 – 99)

2.3. Evolution des concentrations en micropolluants depuis 2010

Les concentrations en alkylphénols, phtalates et parabènes ont été mesurées dans les principaux émissaires du réseau d'assainissement unitaire de l'agglomération parisienne en 2010 (Bergé, 2012 ; Geara-Matta, 2012). Ces concentrations représentent les niveaux de référence de l'imprégnation des eaux usées résiduaires urbaines pour ces micropolluants puisqu'il s'agit des premières études fournissant des informations sur ces molécules. Les mêmes émissaires ont été de nouveaux étudiés en 2015 : alkylphénols et phtalates par Deshayes (2015), et parabènes par Zedek (2016). Les évolutions des niveaux de contamination sont présentés Figure 5 et Figure 6.



(a) alkylphénols (b) phtalates

Figure 5. Évolution des concentrations en alkylphénols (a) et phtalates (b) entre 2010 (n=24) et 2015 (n=18) dans les eaux usées résiduaires de l'agglomération parisienne (données issues de Bergé, 2012 et Deshayes, 2015).

Depuis 2010, les concentrations en parabènes ont diminué d'un facteur compris entre 6 pour le MeP et 3,5 pour les EtP et PrP. Pour les alkylphénols, les concentrations en NP sont 5 fois plus faibles alors que celles de l'OP ont été divisées par 10 ; les niveaux relevés en 2015 sont désormais très souvent proches de la limite de quantification (0,17 µg/L). Pour les phtalates, le DnBP se singularise, les concentrations en 2015 sont supérieures à celles de référence d'un facteur 5 alors que pour les autres congénères les niveaux mesurés sont environ 5 fois plus bas. Ainsi, pour toutes les molécules, à l'exception du DnBP, les concentrations observées en 2015 sont inférieures aux niveaux de référence. Cette tendance qui semble générale est cependant le reflet de situations très contrastées d'une famille à l'autre.

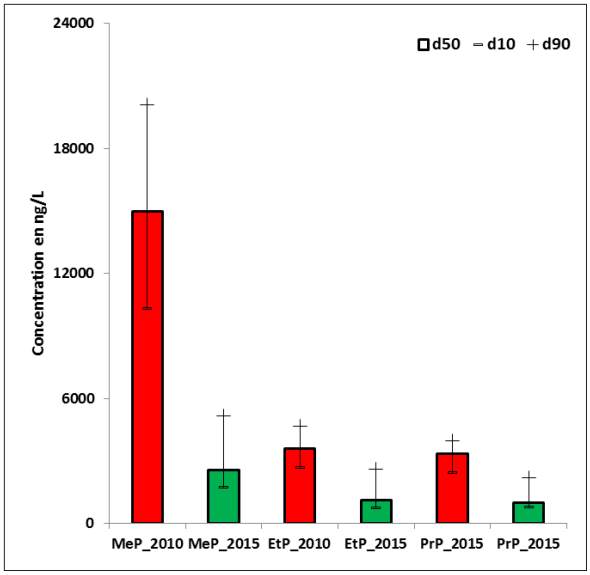


Figure 6. Évolution des concentrations en parabènes entre 2010 (n=28) et 2015 (n=43) dans les eaux usées résiduaires de l'agglomération parisienne (données issues de Geara-Matta, 2012 et Zedek, 2015).

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

Pour les phtalates et les alkylphénols, les diminutions pourraient résulter, en partie, d'évolutions réglementaires. Par exemple, le Règlement n°1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques interdit dans son annexe II (qui établit la liste des substances interdites dans les produits cosmétiques) certaines substances comme les NP, les Benzyle Butyle Phtalate (BBP), DnBP ou DEHP. De même, depuis 2006, quatre phtalates sont inclus dans l'annexe XIV (Listes des substances soumises à autorisation) du Règlement REACH[6] : BBP, DEHP, DiButyle Phtalate (DBP) et DiIsoButyle Phtalate (DIBP). Par ailleurs, précédemment, la Directive 2003/53/CE[7] avait restreint la commercialisation et l'utilisation du nonylphénol et de l'éthoxylate de nonylphénol à des concentrations égales ou supérieures à 0,1 % en masse pour différentes applications : nettoyage industriel et institutionnel, nettoyage domestique, traitement des textiles et du cuir, produits cosmétiques, autres produits de soins personnels, etc. Pour l'augmentation du DnBP, une hypothèse serait l'utilisation de cette molécule comme produit de substitution à certains autres phtalates comme le DEHP.

Conclusion

La contribution majoritaire des eaux usées d'origine domestique a été démontrée pour l'agglomération parisienne, agglomération urbaine et faiblement industrialisée, pour les phtalates, alkylphénols et parabènes. L'importance des sources domestiques souligne la nécessité d'intégrer des actions vers ces sources pour atteindre les objectifs nationaux de réduction pour 2021 rappelés dans la note technique du 12 août 2016. La réduction des flux domestiques nécessite de déployer des approches différentes pour lesquelles les collectivités ne sont pas toujours armées. Dans le cas des parabènes, les changements de pratiques, de formulation ou de consommation sont apparus comme un levier d'action efficace d'une réduction à la source des micropolluants. Mais à quelles conditions ? Les conditions de réussite d'une telle approche passent par la sensibilisation du grand public sur les liens entre activités domestiques, exposition à des substances et impact sur l'environnement. Les consommateurs doivent être alertés sur la complexité et

[6] Règlement (CE) n°1907/2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), et instituant une agence européenne des produits chimiques;

[7] Directive 2003/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment)

l'instrumentalisation des changements de formulation : les substituants ne sont pas toujours la solution car certaines formulations ont montré des effets écotoxicologiques au même niveau que les anciennes. Deux projets lauréats de l'appel à projets « Micropolluants », REGARD[8], à Bordeaux, et LUMIEAU[9], à Strasbourg, ont lancé des initiatives dans cette optique afin de sensibiliser sur l'utilisation de produits du quotidien contenant des micropolluants. Bien qu'il soit encore trop tôt pour évaluer les impacts de ces démarches, leur objectif est de favoriser des changements de pratiques réduisant les émissions de micropolluants par les rejets domestiques.

En se basant sur le principe de précaution porté par les discours européens et nationaux sur la lutte contre les perturbateurs endocriniens, certaines collectivités ont déjà commencé à expérimenter localement des politiques de sobriété face à des produits suspectés de perturbations endocriniennes en adhérant à la charte « Villes et territoires sans perturbateurs endocriniens ». Ces pratiques pourraient être appuyées par une communication forte et incitative vers le grand public. Cependant si l'on souhaite étendre ce type de démarche à d'autres micropolluants, il faudrait en parallèle réfléchir à comment acquérir des niveaux de référence (qui manquent aujourd'hui) pour juger de l'efficacité sur le long terme des solutions envisagées quelles qu'elles soient : interdiction, substitution, sensibilisation…

Remerciements

Les travaux présentés ont été réalisés dans le cadre de l'Observatoire des polluants urbains en Île-de-France (OPUR) et du programme Cosmet'eau (changements de pratiques dans les produits cosmétiques : des lanceurs d'alerte aux impacts sur le milieu aquatique) financé par le Ministère de la transition écologique et solidaire, l'Agence française pour la biodiversité et l'Agence de l'eau Seine-Normandie.

Bibliographie

ACIR I.-H., GUENTHER K. (2018) : « Endocrine-disrupting metabolites of alkylphenol ethoxylates – A critical review of analytical methods, environmental occurrences, toxicity, and regulation. » *Sciences of the Total Environment ;* 635, 1530–1546.

ANSES (2018) : « Évaluation des effets sensibilisants ou irritants cutanés des substances chimiques présentes dans les articles chaussants et textiles d'habillement » Avis de l'Anses Rapport d'expertise collective, 206 p. Disponible en ligne : https://www.anses.fr/fr/system/files/CONSO2014SA0237Ra.pdf

BERGÉ A (2012) : *Identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain. Comparaison des rejets à dominante urbaine (domestique) par rapport à des rejets purement industriels* [thèse]. Université Paris-Est, Créteil. 294 p.

BERGÉ A, GASPERI J, ROCHER V, COURSIMAULT A, MOILLERON R (2012) : « Devenir des phtalates en milieu urbain : de l'égout au rejet de station d'épuration. » *Techniques, Sciences et méthodes*, 4:21-29.

[8] http://www.bordeaux-metropole.fr/Vivre-habiter/Connaitre-son-environnement/REGARD-Pollution-des-milieux-aquatiques
[9] https://www.strasbourg.eu/lumieau-stra

BERGÉ A., GASPERI J., ROCHER V., GRAS L., COURSIMAULT A., MOILLERON R. (2013) : « Phtalates et alkylphénols dans les effluents industriels : contribution à la pollution véhiculée dans les réseaux d'assainissement parisiens. » *Techniques, Sciences et Méthodes*; 11: 45–54.

BI C., LIANG Y., XU Y. (2015) : « Fate and Transport of Phthalates in Indoor Environments and the Influence of Temperature: A Case Study in a Test House. » *Environmental Science and Technology;* 49, 9674–9681.

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.

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. (2016). « Cosmet'eau—Changes in the personal care product consumption practices: from whistle-blowers to impacts on aquatic environments. » *Environmental Science and Pollution Research*; 23, 13581–13584.

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. » *Environtal Sciences Pollution Research* 20, 2973–2983.

DESHAYES S. (2015) : « *Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination,* [thèse]. Université Paris-Est, Créteil. 252 p.

DESHAYES S., EUDES V., BIGOURIE M., DROGUET C., MOILLERON, R. (2015) : « Caractérisation des eaux grises (II). Cas des alkylphénols et des phtalates. » *Techniques, Sciences et Méthodes*, 12, 68–86.

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 » *Journal of Applied Toxicology*, 24, 5–13.

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. » *Environmental Health Perspectives*; 120, 935–943.

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. ». *Journal of Hazardous Materials*; 156, 240–259.

GEARA-MATTA D. (2012) : *Flux et sources des parabènes, du triclosan et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth* [thèse]. Université Paris-Est, Champs-sur-Marne.181 p.

HAMAN C., DAUCHY X., ROSIN C., MUNOZ J.-F. (2015) : Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review » Water Research, 68, 1–11. 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. » *Journal of Chromatography A*; 1094, 122–129.

LAGARRIGUE C., BRELOT E., NOURY D., SERVETO F., VAN PAASSEN P., WEPIERRE N. (2018) : « Réduction à la source des micropolluants sur le bassin Rhône-Méditerranée : stratégie, enseignements et perspectives. » *Techniques Sciences Méthodes* ; 59–70.

MARESCAUX N. (2015) : « Comparaisons interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau. Campagne 2015 : Parabènes » Rapport d'essai final – Partie 1 Approche globale, 44 p. Disponible en ligne : https://cil.ineris.fr/documents/2015/eau_analytique/Rapport_Parabenes_partie%201_DRC_15_136908_10539A_VF.pdf

OEHLMANN J., SCHULTE-OEHLMANN U., KLOAS W., JAGNYTSCH O., LUTZ I., KUSK K.O., WOLLENBERGER L., SANTOS E.M., PAULL G.C., VAN LOOK K.J.W., TYLER C.R. (2009) : « A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. » *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 2047–2062.

RESEAU ENVIRONNEMENT SANTE (2012) : « Les phtalates : sources d'exposition et imprégnation humaine. Données scientifiques 2011. », 15 p. Disponible en ligne : http://reseau-environnement-sante.fr/wp-content/uploads/2012/04/Phtalates_Sources_Impregnation_A4_15p.pdf

SAINI A., THAYSEN C., JANTUNEN L., MCQUEEN R. H., DIAMOND M. (2016) : « From Clothing to Laundry Water: Investigating the Fate of Phthalates, Brominated Flame Retardants, and Organophosphate Esters. » *Environmental Science and Technology;* 50(17), 9289−9297

USEPA (2010) : « Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action Plan. », 13 p. Disponible en ligne : https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/rin2070-za09_np-npes_action_plan_final_2010-08-09.pdf

ZEDEK S. (2016) : *Dynamique de polluants émergents (parabènes, triclosan et triclocarban) dans le continuum eaux grises - milieu récepteur* [thèse]. Université Paris-Est, Créteil. 244 p.