



*Risques et leviers d'action relatifs  
aux rejets de médicaments, détergents et biocides  
dans les effluents hospitaliers et urbains*

# EVALUATION DE LA CONTAMINATION DES REJETS URBAINS ET DES ETABLISSEMENTS DE SOINS PAR LES DETERGENTS ET BIOCIDES

**Tâche 1.2 "Analyses de détergents" – Livrable L2**

---

Rédacteur du rapport : Laure WIEST, Institut des Sciences Analytiques

Responsable du livrable : Emmanuelle VULLIET, Institut des Sciences Analytiques



**Octobre 2017**

Avec le soutien de :



## Table des matières

---

<b>1. Contexte et objectif du projet .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Matériel et méthodes .....</b>	<b>4</b>
2.1. Substances analysées.....	4
2.2. Méthodes d'extraction et d'analyse.....	4
2.3. Sites de prélèvement et échantillons analysés .....	7
<b>3. Résultats .....</b>	<b>9</b>
3.1. Qualité des effluents entrant dans la station d'épuration de Bellecombe.....	9
3.1.1. Concentrations totales en détergents .....	9
3.1.2. Partition dissous – particulaire dans les eaux usées .....	11
3.2. Stabilité des détergents en réseau.....	12
3.2.1. Effluents urbains (Galerie de Chouilly).....	12
3.2.2. Effluents hospitaliers (Pôle Santé Arcachon) .....	13
3.3. Flux transitant dans le réseau d'assainissement.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>4. Conclusions .....</b>	<b>14</b>
<b>6. Référence bibliographiques.....</b>	<b>15</b>

## 1. Contexte et objectif du projet

---

Au cours des dernières décennies, un nombre important d'études ont souligné plusieurs catégories de composés synthétiques, classées comme «polluants émergents». Parmi les contaminants récemment mentionnés, les biocides et les détergents dotés de propriétés tensio-actives sont particulièrement préoccupants en raison de leur ubiquité et leur utilisation à grande échelle dans les applications domestiques et industrielles (Ying 2006). Ces substances peuvent être regroupées, selon leur charge, en plusieurs familles, parmi lesquelles les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs non-ioniques et les tensioactifs zwitterioniques. Les sulfonates linéaires d'alkylbenzènes (LAS), les sulfates d'alkyles éthoxylés (AES), les éthoxylates d'alkylphénols (APEO), et les ammoniums quaternaires (Zhang et al. 2015) sont les familles de tensioactifs commerciaux couramment employées dans la fabrication des détergents et biocides. Les LAS sont les tensioactifs anioniques synthétiques les plus fréquemment utilisés au cours des dernières décennies avec une consommation mondiale estimée de 18,2 millions de tonnes en 2003.

Une fois appliqués, les tensioactifs entrent dans les milieux aquatiques *via* les rejets traités ou non, où ils sont souvent évalués à des concentrations significatives, en dépit de leurs rendements d'épuration élevés (entre 85% et >99%) mesurés dans les ouvrages d'assainissement permettant le traitement des eaux usées (STEU). Peu de mesures de tensioactifs dans les effluents d'eaux usées ont été entrepris. Des concentrations d'agents tensioactifs allant jusqu'à 872 µg/L pour les LAS (Traverso-Soto et al. 2015), et de 0,9 à 964 µg/L pour les éthoxylates d'alkylphénols ont été rapportées (Isobe et al. 2001). Par opposition au milieu urbain, un nombre considérable d'études ont souligné la présence des LAS et du nonylphénol dans les eaux de surface dans le monde entier, avec des valeurs comprises entre < 50 et > 1000 µg/L et entre < 0,1 et 100 µg/L, respectivement.

Le projet **RILACT** (Risques et Leviers d'Actions relatifs aux rejets de médicaments, détergents et biocides dans les effluents hospitaliers et urbains) a trois objectifs principaux :

- Mieux connaître les sources de rejets et leurs processus de métabolisation et de dégradation dans les réseaux d'assainissement urbains et hospitaliers,
- Caractériser les risques sanitaires et écologiques liés à ces effluents
- Identifier les leviers d'actions en impliquant toute la chaîne de responsabilité d'usage des médicaments, détergents et biocides.

Dans ce cadre, il est indispensable de disposer d'outils sensibles et fiables de caractérisation de médicaments, détergents et biocides dans les réseaux d'assainissement. **La tâche 1.2** avait pour objectif le développement de méthodes d'analyse dans les effluents des principaux détergents et biocides utilisés dans les établissements de soin. Les recherches actuelles laissent présager des enjeux environnementaux importants. Actuellement, les suivis ne portent que sur des indicateurs globaux : détergents anioniques, cationiques et non-ioniques, qui ne permettent pas de faire le lien avec les produits utilisés, et donc, vers des leviers d'action potentiels. De plus, la sensibilité des méthodes globales actuelles, de l'ordre du mg/L ne suffit pas pour obtenir un diagnostic précis de leur présence dans les STEU.

**L'objectif principal de la tâche 1.2 était de développer une méthode d'analyse discriminante, sensible et fiable**, basée sur le couplage "extraction sur phase solide" – extraction "rapide, facile, pas cher, efficace, robuste et sûre" (SPE / QuEChERS) suivie de l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS), pour la détection et la quantification de 16 tensioactifs et biocides de différentes classes et familles, à la fois dans les eaux usées urbaines et hospitalières. De par leur nature, les tensioactifs combinent à la fois des propriétés hydrophobes et hydrophiles consistant en un groupe polaire de tête (chargé ou non), qui est solvato dans l'eau, et un groupe fonctionnel hydrocarboné non polaire, qui n'est pas facilement dissous dans l'eau. En raison de

ces propriétés, en particulier leur caractère hydrophobe, c'est-à-dire leur affinité pour la matière organique et donc leur capacité à se fixer sur les matières en suspension (Figure 1) présentes dans les eaux résiduaires urbaines, l'extraction des matrices solides telles que les matières en suspension a également été développée. A notre connaissance, le développement de cette approche multi-classes / multi-familles pour l'analyse des tensioactifs et biocides n'a jamais été proposé et / ou publié. En outre, l'utilisation de matrices synthétiques adaptées au développement et à l'analyse de matrices complexes revêt un caractère novateur.

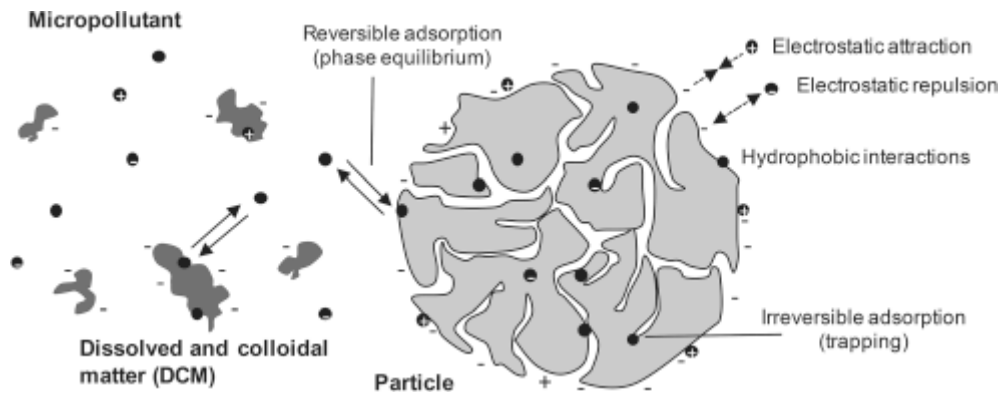


Figure 1: Interactions potentielles entre les micropolluants et la fraction particulaire et colloïdale des eaux usées (Margot et al. 2015)

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Substances analysées

Dans cette étude, les tensioactifs suivants ont été analysés :

- **Anionique** : Sodium 2-ethylhexyl sulfate; Sodium dodecyl sulfate (SDS); Sodium laureth sulfate (Texapon N 701 S); LAS (sodium decylbenzenesulphonate) C<sub>10-13</sub>
- **Cationique** : benzyldimethyldodecylammonium chloride (BDDAC ou BAC C<sub>12</sub>); benzyldimethyltetradecylammonium chloride (BDTAC ou BAC C<sub>14</sub>); Stepanquat GA 90; Incromine SD; Lauryl pyridinium chloride
- **Zwitterionique** : Cetyl Betaïne
- **Non-ionique** : Comperlan 100 (Cocamide MEA); Triton X-100
- **Inhibiteur de corrosion** : Benzotriazole

### 2.2. Méthodes d'extraction et d'analyse

Les détergents et les biocides possèdent un haut coefficient de partage entre l'eau et l'octanol ( $\log K_{ow} > 3$ ) et de faibles constantes de solubilité dans l'eau, qui favorisent l'accumulation de ces composés sur les matières solides (MES, sols et sédiments) et donc leur persistance dans l'environnement. Les eaux résiduaires urbaines d'origine urbaine et / ou hospitalière sont des échantillons dont les concentrations en MES sont élevées. Il est donc impératif d'analyser les fractions dissoutes et particulaires des biocides et des détergents. Pour chaque campagne de prélèvement, les échantillons recueillis ont été homogénéisés, puis filtrés à 0,7  $\mu\text{m}$  sur des filtres en fibre de verre (GF/C, diamètre 110 mm). Les analyses ont été effectuées sur les deux fractions, dans les 24-48 heures après le prélèvement pour la fraction dissoute et après lyophilisation des filtres contenant les matières en suspension pour la fraction particulaire.

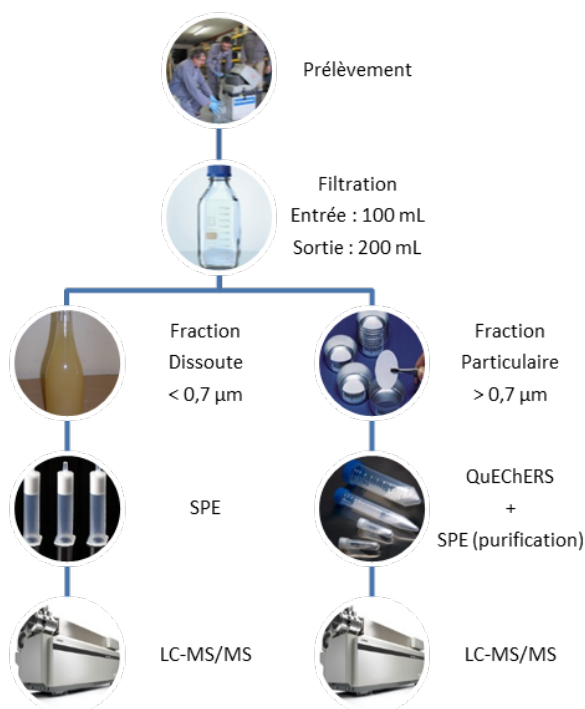


Figure 2: Protocoles d'extraction et analyse des détergents dans les fractions dissoute et particulaire

Les protocoles optimisés sont résumés en Figure 2. Plus précisément, pour la fraction dissoute, un volume de 100 mL (effluents d'entrée) à 200 mL (effluents de sortie) d'échantillon a été traité par extraction sur phase solide. L'extraction des détergents et des biocides a été réalisée sur cartouche Cunax2 (UCT). La cartouche a été conditionnée par du méthanol (8 mL), de l'eau déminéralisée (4 mL) et un tampon phosphate (0,1M – pH6 – 4 mL). L'échantillon a par la suite été chargé sur la cartouche. Après rinçage et séchage, la cartouche Cunax2 est éluée par 2 X 5 mL d'acétonitrile afin d'éluer les tensioactifs polaires, basiques et neutres dans un premier tube, puis par 2 X 5 mL d'acétonitrile, avec 5% d'hydroxyde d'ammonium, dans un second tube, afin d'éluer les tensioactifs acides.

Pour la fraction particulaire, après lyophilisation, environ 500 mg de MES ont été transférés dans un tube de 50 mL de polypropylène. Les volumes de 10 mL d'acétonitrile et 6 mL d'eau ont été ajoutés, puis le mélange a été agité pendant 20s avec un dispositif de vortex (Vortex Fischer FB15013 scientifique TopMix). Après cela, un volume de 3 mL d'heptane a été ajouté. Le mélange est ensuite homogénéisé sur un vortex pendant 40s supplémentaires. Le sel de tampon citrate a ensuite été ajouté et le tube a été agité manuellement immédiatement pendant 20s et homogénéisé sur le mélangeur vortex pendant 40s. Après centrifugation à 10 000 rpm pendant 5 min (Sigma Laboratoire Centrifugeuses 3K30H, Fisher Bioblock Scientific), 4 ml de la couche organique (acétonitrile) a été transféré dans un tube de 10 mL en verre. Le volume de 0,5 mL d'acide sulfurique (H2SO4) a été ajouté dans le tube QuEChERS puis le mélange a été agité par secousses pendant 20s avec un dispositif à vortex. Après centrifugation à 10 000 rpm pendant 5 min, 4 mL de la couche organique (acétonitrile) a été combinée avec les 4 premiers mL d'acétonitrile. L'acétonitrile récupéré a ensuite été transféré dans 150 mL d'eau déminéralisée et a été purifié selon le protocole d'extraction de la fraction dissoute.

L'appareillage utilisé pour l'analyse est de marque Agilent – série 1290 – pour la chromatographie liquide (LC) et ABSciex – 3200 QTRAP – pour la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Les données sont acquises et retraitées grâce au logiciel Analyst (version 1.6.2). L'analyse est réalisée en phase inverse (gradient d'élution) sur une colonne Acclaim Surfactant Plus, 3 x 150 mm 3,0 µm (Thermo), chauffée à 50°C. Le volume injecté est de 50 µL, la phase aqueuse utilisée consiste en de l'eau ultra-pure avec de l'acide acétique (100 µL dans 1L) et de l'acétate d'ammonium (5 mM) et la phase organique de l'acétonitrile contenant 5 mM d'acétate d'ammonium. Les tensioactifs anioniques (LAS, SDS, texapon N 701 S et sodium 2-ethylhexyl) sont analysés en mode d'ionisation négatif. Les autres classes de tensioactifs sont analysées en mode positif. Chaque molécule est identifiée par son temps de rétention, par 2 transitions MRM et des rapports d'ions de l'ordre de +/- 30% par rapport à l'étalon.

Afin de pallier aux effets de matrice, dus à la présence d'interférents dans l'extrait injecté, une méthode de quantification par calibration externe dans une matrice synthétique a été utilisée. Cette méthode apparait, à l'heure actuelle, comme la seule, avec l'étalonnage interne, permettant une quantification fiable dans des matrices aussi complexes pour ce type de molécule. Le développement analytique a donc été effectué en dopant des matrices synthétiques par les substances cibles. La composition des matrices synthétiques, pour les fractions dissoutes et particulaires, est résumée dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Composition des matrices synthétiques (AFNOR, 2014)**

	Composition de la fraction dissoute – pour 1L		Composition de la fraction particulaire – pour 50g	
	Eau brute (entrée)	Eau de rejet (sortie)		Boue – MES
Cellulose microcristalline	250 mg	50 mg	Tourbe lyophilisée	30 g
Urée	25 mg	2 mg	Argile	5 g
Chlorure d'aluminium	5 mg	0.5 mg	Carbonate de sodium	500 mg
Chlorure d'ammonium	25 mg	2 mg	Tetramin®	750 mg
Phosphate de mono-potassium	25 mg	2 mg	Sable de Fontainebleau	8,75 g
Sulfate de fer <sup>III</sup> hydraté	5 mg	0.5 mg	Cellulose microcristalline	5 g

La composition des eaux usées en milieu urbain dépend beaucoup de son origine (pays, urbain ou rural, etc.) et sur l'échelle de temps considérée (saison, mois, semaine, jour). La formulation proposée contient des composés à des concentrations qui peuvent être trouvés dans les rejets d'eaux usées urbaines avant et / ou après le traitement des eaux usées en station d'épuration. La cellulose microcristalline a été utilisée pour simuler le comportement des matières en suspension (MES) et contribuer à la demande chimique et biochimique en oxygène (DCO et DBO<sub>5</sub>, exprimées en mg O<sub>2</sub>/L). L'urée et le chlorure d'ammonium ont été utilisés pour simuler les formes organiques et l'ammoniac de la contamination azotée couramment rencontrées dans les eaux usées urbaines. Enfin, le chlorure d'aluminium, les phosphates et le sulfate de fer ont été utilisés pour stabiliser la matrice et éviter les variations au cours du dopage d'analytes. Les concentrations des constituants des différentes matrices synthétiques ont été choisies à partir de l'analyse de la littérature et en accord avec les concentrations retrouvées en entrée et en sortie de station de traitement des eaux usées (AFNOR, 2014). Concernant les matrices solides, la tourbe lyophilisée a été utilisée pour simuler la fraction acide des biosolides. Le Tetramin®, un aliment pour poisson, et la cellulose microcristalline ont été utilisés pour simuler la matière organique des biosolides. Enfin, l'argile, les carbonates et le sable de Fontainebleau ont été utilisés pour représenter la partie minérale des biosolides.

La validation de la méthode a donc été réalisée sur matrices synthétiques. L'ensemble des protocoles et résultats de validation de méthode a été publié dans Journal of Chromatography A (Berge et al. 2016). Les limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ) obtenues sont résumées dans le tableau 2.

**Tableau 2: Performances des méthodes analytiques développées**

Substance	Dissous		Particulaire	
	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
Benzotriazole	0,7	2	ND	ND
<b>Cationique</b>				
BDDAC	0,1	0,2	20	60
BDTAC	0,1	0,2	13	40
Stepanquat GA 90	1,7	5	3,3	10
Lauryl pyridinium	0,1	0,2	0,7	2
Incromine SD	0,1	0,2	3,3	10
<b>Anionique</b>				
Sodium 2-ethylhexyl sulfate	2	5	0,7	2
Sodium dodecyl sulfate	0,2	0,5	33	100
LAS C10	0,7	2	333	1000
LAS C11	0,7	2	333	1000
LAS C12	0,7	2	333	1000
LAS C13	0,7	2	333	1000
Texapon N 701 S	2	5	333	1000
<b>Non-ionique</b>				
Comperlan 100	0,03	0,1	6,7	20
Triton X100	0,03	0,1	0,7	2
<b>Zwitterionique</b>				
Cetyl Betain	0,03	0,1	0,7	2

Enfin, comme mentionné précédemment, pour chaque échantillon d'eau d'entrée, les concentrations ont été évaluées à la fois dans la fraction dissoute (D, exprimée en µg / L) et la fraction particulaire (P). Par conséquent, la concentration totale se rapporte à la somme des concentrations dissoutes et particulières, à savoir (D + P) qui a été calculée, en tenant compte de la concentration totale des matières en suspension (MES), comme suit :

$$(D + P) (\mu\text{g/L}) = D (\mu\text{g/L}) + P (\mu\text{g/L}) \text{ avec } P (\mu\text{g/L}) = P^* (\text{ng/g de poids sec}) \times [\text{MES}] (\text{g/L})$$

où P\* est la teneur du contaminant mesurée dans la fraction particulaire.

## 2.3. Sites de prélèvement et échantillons analysés

Les méthodes optimisées ont été appliquées des échantillons réels provenant du :

- Site SIPIBEL (Lecomte 2016) :

La station d'épuration de Bellecombe traite quotidiennement environ 4 000 m<sup>3</sup> d'eaux résiduaires urbaines de la région de Scientrier et son voisinage. L'épuration des eaux usées débute par une étape de prétraitement, consistant en une élimination des flottants, des particules et débris grossiers, des sables et des huiles et autres graisses. Le traitement primaire consiste en une décantation classique. Les matières en suspension sont éliminées au moyen de la gravité. Enfin, le traitement secondaire est quant à lui réalisé par un traitement biologique conventionnel par boues activées. Historiquement, la station d'épuration était configurée comme suit ; deux filières utilisées pour le traitement des effluents d'origine urbaine et une filière raccordée au Centre Hospitalier Alpes-Léman (CHAL).

Les sites de prélèvements dans cette nouvelle configuration, sont présentés en Figure 3:

- Les deux sites de prélèvements « Entrée STEP Hôpital » et « Entrée STEP Urbaine » (26600 EH) restent inchangés, tout comme la filière urbaine dans son ensemble ;
- En revanche, l'injection d'effluent mixte dans l'effluent hospitalier aboutit à la création d'une « filière mixte 1/3 effluent hospitalier 2/3 effluent urbain » avec « un effluent mixte pré-traité », des « boues activées mixtes » et une « sortie STEP effluent mixte ».

Treize campagnes de mesure en prélèvement moyenné 24h ont été réalisées.

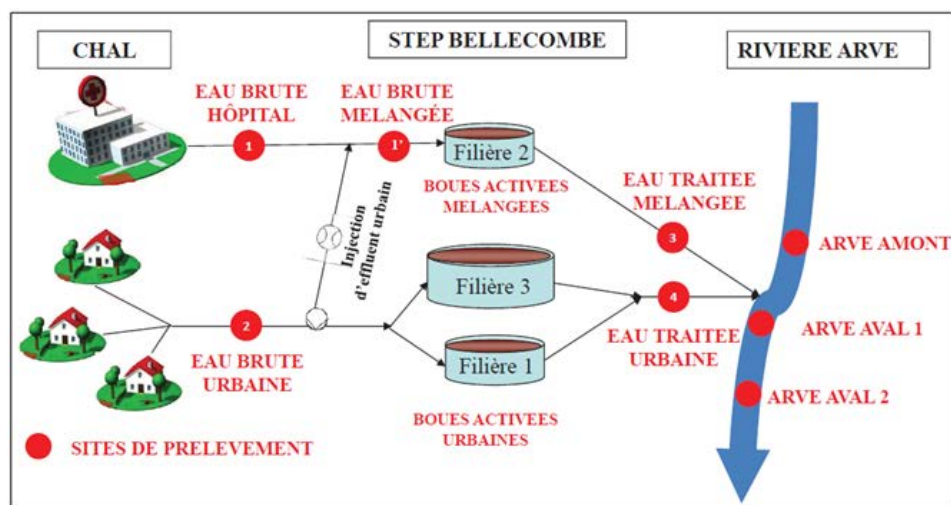


Figure 3: Site expérimental et configuration de la station d'épuration depuis octobre 2014

- Site franco-suisse de la galerie de Chouilly : 6 campagnes en réseau d'assainissement de juillet 2016 à mai 2017 avec prélèvement en entrée et en sortie du tronçon (Figure 4). Il s'agit d'un effluent urbain (60000 EH). Une campagne représente 4 ou 6 échantillons : 2 ou 3 prélèvements en entrée correspondants à 2 ou 3 prélèvements en sortie, en tenant compte du temps de séjour de l'effluent dans le réseau (environ 30 à 45 minute entre l'amont et l'aval) dans des conditions aérobies



2,3 km (+ 385 m) ,  $\varnothing = 2.9$  m

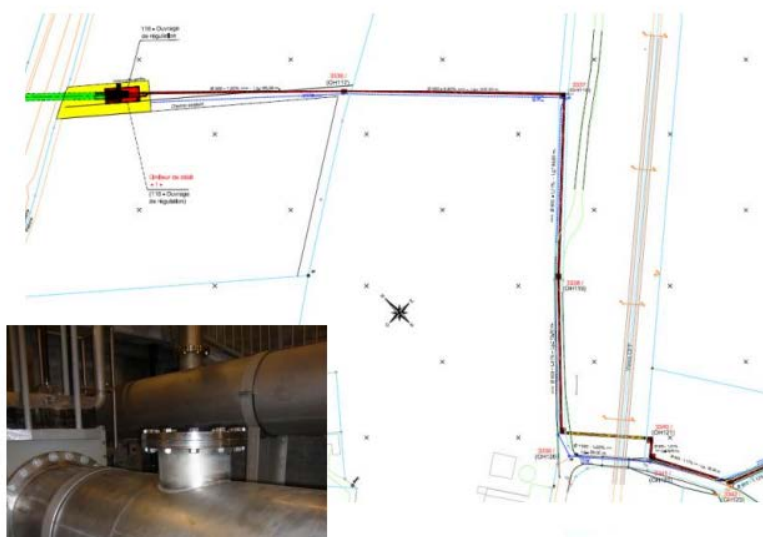


Figure 4: Site de la galerie de Chouilly (Temps de séjour approximatif 45 min)

- Site Pôle Santé à Arcachon (PSA), en collaboration avec le projet REMPLAR : 1 campagne en réseau d'assainissement de 5 prélèvements en amont du tronçon et 5 prélèvements aval en juin 2017 (Figure 5). Il s'agit d'un effluent hospitalier provenant du Pôle Santé d'Arcachon en conditions anaérobies avec un temps de séjour entre l'amont et l'aval dans le poste de pompage et la canalisation de refoulement de l'ordre de 3h en journée et de l'ordre de 8h à 10h la nuit.

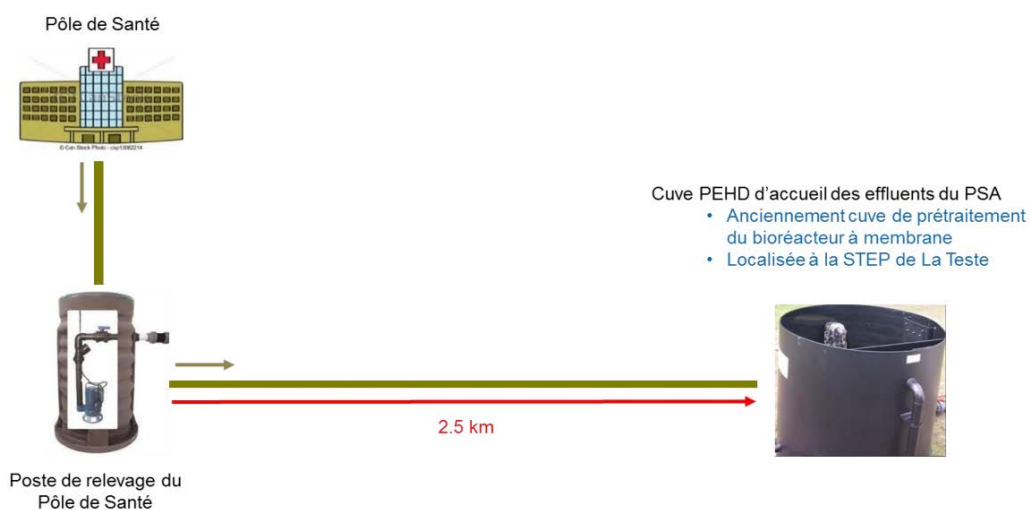


Figure 5: Site Pôle Santé à Arcachon (Temps de séjour approximatif : Jour (3 h), Nuit (10h))

Pour l'ensemble des sites, Cela représente un total de 91 échantillons.

## 3. Résultats

---

### 3.1. Qualité des effluents entrant dans la station d'épuration de Bellecombe

---

#### 3.1.1. Concentrations totales en détergents

Le suivi mené dans le cadre du projet RILACT avait pour objectif de mettre en évidence la présence ou l'absence de détergents et de biocides à l'état de traces. L'ensemble des résultats portant sur la contamination des détergents et des biocides dans les effluents hospitaliers et dans les effluents urbains en entrée de station sont regroupés dans la Figure 6. L'étude du comportement des détergents et des biocides à l'entrée de la station d'épuration de Bellecombe montre que quelle que soit l'origine des effluents, domestique ou hospitalière, les tensioactifs anioniques du type LAS présentent les concentrations les plus fortes, avec des concentrations médianes voisines de 2 000 (effluent domestique) et 500 µg/L (effluent hospitalier). Une étude approfondie des données collectées a permis de déterminer plusieurs niveaux d'imprégnation par les détergents et les biocides dans les effluents urbains et hospitaliers. Le premier groupe, regroupe les tensioactifs présentant les concentrations les plus faibles avec des concentrations médianes inférieures à 15 µg/L. Ce groupe est composé de **deux tensioactifs non-ioniques** (comperlan 100 et triton x100), d'un tensioactif zwitterionique (cetyl betaïne), de deux tensioactifs cationiques (lauryl pyridinium chloride et incromine SD) et d'un tensioactif anionique (SDS). Le second groupe est constitué des détergents et biocides dont les concentrations médianes varient entre 20 et 350 µg/L. Ce groupe est composé du benzotriazole, **des ammoniums quaternaires** (benzalkoniums et stepanquat GA 90, des tensioactifs cationiques) et du sodium 2-ethylhexyl sulfate, un tensioactif anionique. Enfin, le dernier groupe rassemble les détergents dont les concentrations médianes sont supérieures à 350 µg/L. Ce groupe est uniquement constitué de **tensioactifs anioniques**, à savoir des LAS (C<sub>10</sub> à C<sub>13</sub>) et un sodium laureth sulfate (texapon N 701 S).

L'analyse des concentrations en détergents et biocides par leur origine de rejet dans le réseau permet de mettre en évidence que :

- Certaines substances sont quantifiées abondamment dans les deux effluents, en particulier les LAS, le texapon N 701 S, le BDAC, le BDTAC, le SDS et le sodium 2-ethylhexyl sulfate.
- En revanche, quelques composés sont quantifiés dans les rejets de l'un ou l'autre type d'effluent ; le benzotriazole et le triton x100 pour le rejet de l'hôpital et le cetyl betaïne, l'incromine SD et le stepanquat GA 90 pour le rejet urbain.
- Le comperlan 100 et le lauryl pyridinium chloride n'ont que très rarement été quantifiés, et à des concentrations non-significatives (< 3 x LOQ).

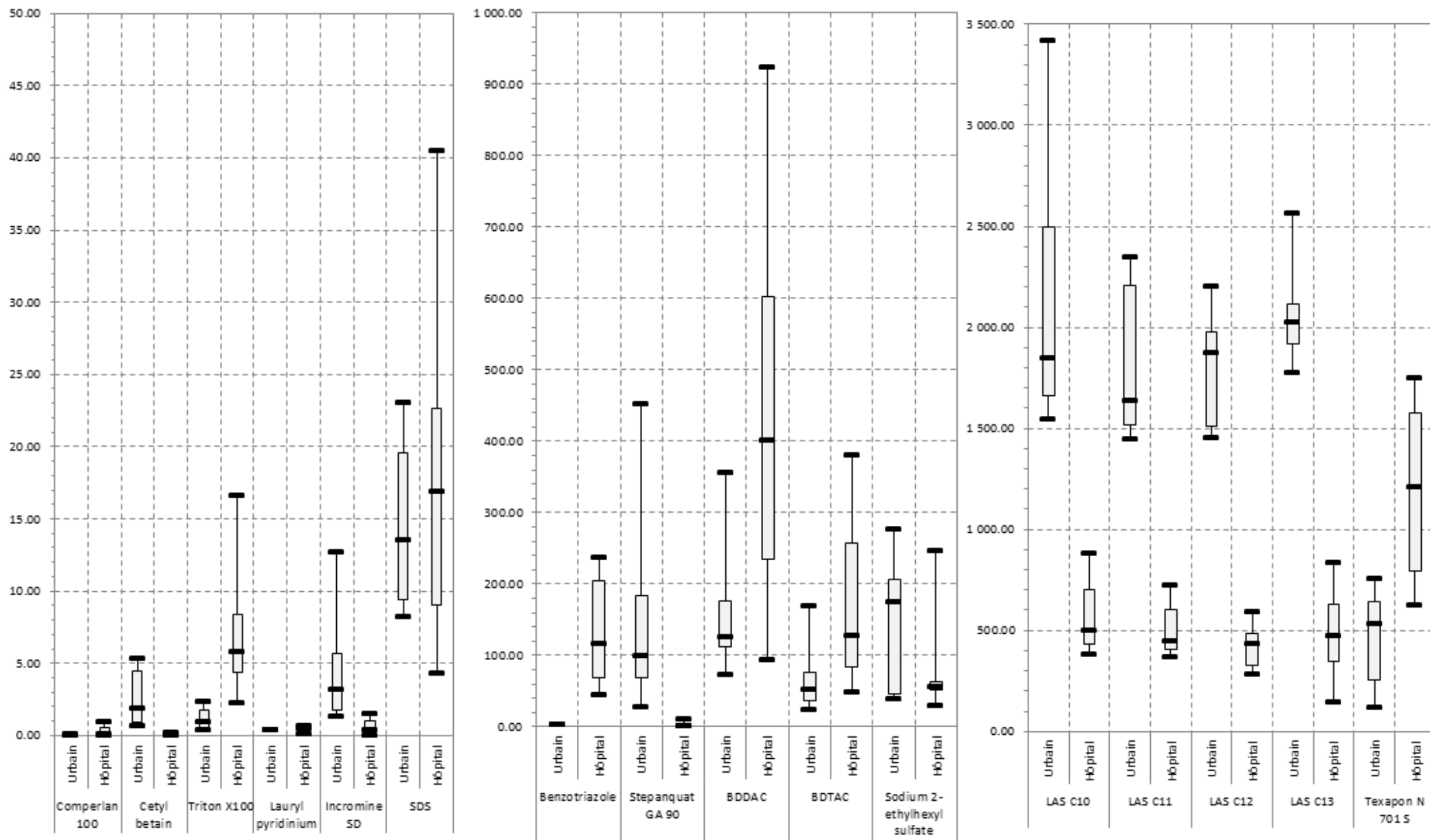


Figure 6: Concentrations totales en détergents et biocides dans les effluents urbains et hospitaliers (n=11)

(Concentrations exprimées en  $\mu\text{g/L}$ ; [D25 - médiane - D75], D10 et D90 représentent les valeurs extrêmes)

### 3.1.2. Partition dissous – particulaire dans les eaux usées

Le pourcentage de la concentration d'une substance dans la fraction dissoute par rapport à la concentration totale est défini à l'aide du facteur  $f_D$  défini comme  $f_D (\%) = C_{\text{dissous}}/C_{\text{total}} \times 100$ . Les résultats de partition des détergents et des biocides des eaux usées urbaines et hospitalières entre les fractions dissoutes et particulaires sont regroupés en Figure 7. Sans surprise, les ammoniums quaternaires présentent les fractions dissoutes les plus faibles. En effet, ces substances, en plus de leur caractère hydrophobe, possèdent une charge cationique ce qui induit une interaction ionique entre celles-ci et la surface électronégative des particules.

Globalement, les résultats de partition sont homogènes entre les deux effluents, indiquant que la nature de l'origine de l'effluent ne semble pas influencer la partition de ces composés. Quelques différences existent cependant entre les deux effluents, mais concernent principalement des composés ayant une faible fréquence de détection, notamment le lauryl pyridinium chloride, le cetyl betaine et le comperlan 100. Pour les LAS C<sub>10-13</sub>,  $f_D$  est compris entre 45 et 97 %. On observe également, une diminution de  $f_D$  corrélée avec une augmentation de la chaîne alkyle des LAS. En effet, plus la chaîne alkyle augmente, plus l'affinité pour la fraction dissoute diminue. Ce partitionnement est en accord avec le caractère hydrophobe de ces substances, représenté par une augmentation de leur log Kow (de 1,94 pour LAS C<sub>10</sub> à 3,42 pour LAS C<sub>13</sub>).

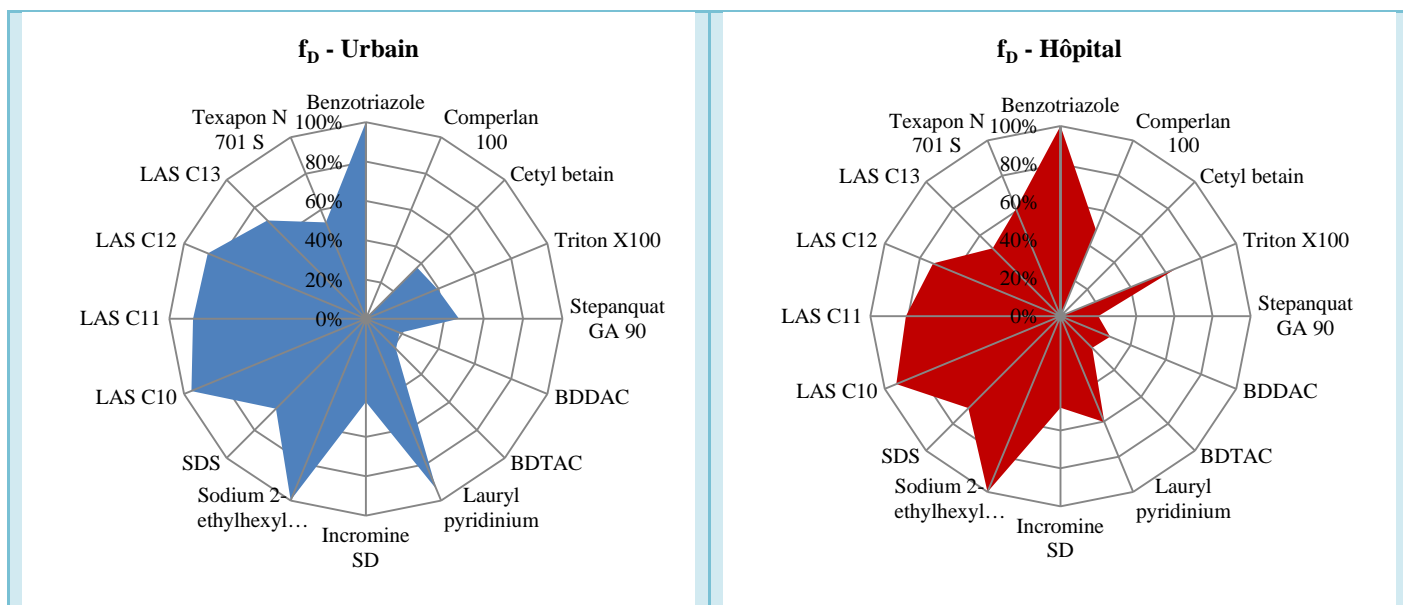


Figure 7 : Partitions moyennes des eaux usées urbaines et hospitalières (n=11) entre les fractions dissoutes et particulaires

## 3.2. Stabilité des détergents en réseau

### 3.2.1. Effluents urbains (Galerie de Chouilly)

Les concentrations totales (dissous + particulaire) en  $\mu\text{g/L}$  des détergents quantifiés dans 100% des effluents sont représentées dans la Figure 8.

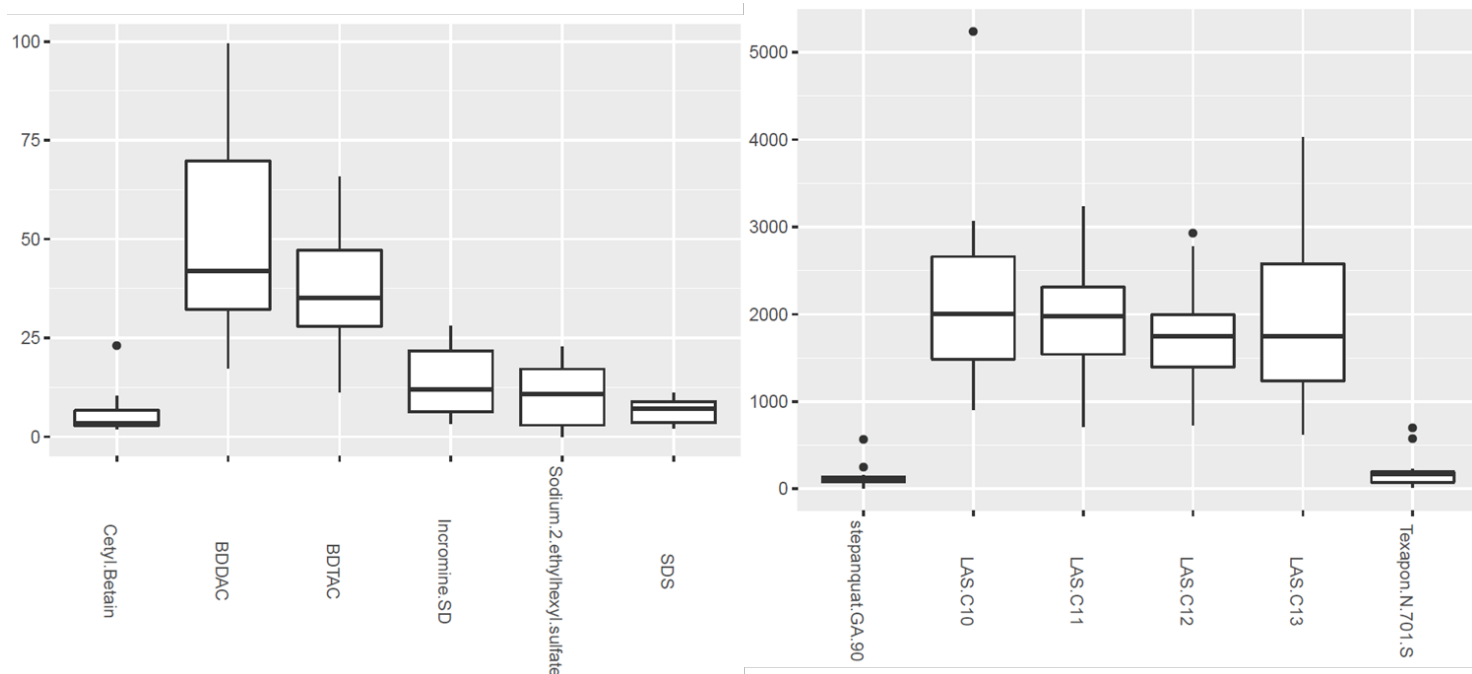


Figure 8: Concentrations totales en  $\mu\text{g/L}$  en détergents dans l'effluent urbain de Chouilly (n=26); à gauche les substances dont la concentration médiane est inférieure à 100  $\mu\text{g/L}$  et à droite, supérieure à 100  $\mu\text{g/L}$

Ces campagnes sont intéressantes puisqu'elles permettent, d'une part, de comparer les concentrations en détergents de l'effluent urbain de la STEP de Bellecombe (26600 EH) avec celles de la galerie de Chouilly (60000 EH). Ce nouveau site confirme la **prédominance des LAS** dans l'effluent urbain, avec des concentrations retrouvées toujours supérieures ou égales au **mg/L**. Bien qu'ils soient bien éliminés en traitement secondaire par boues activées, les concentrations résiduelles restent de l'ordre de 100  $\mu\text{g/L}$  (Bergé et al. 2017). Sachant que leur PNEC s'élève à 21  $\mu\text{g/L}$  (Margot et al. 2015), ils représentent un risque pour le milieu récepteur en cas de faible dilution. Les ordres de grandeur de concentrations des autres substances sont très similaires entre les deux sites, avec seulement trois composés dont les concentrations sont significativement différentes : le BDDAC, le sodium 2-ethyl-hexyl sulfate et le Texapon (sodium laureth sulfate), dont les concentrations sont inférieures sur le site de Chouilly, par rapport au site de Bellecombe.

D'autre part, ce nouveau site permet d'étudier l'effet du temps de séjour (45 minutes) dans le réseau sur les concentrations en détergents. A titre d'exemples, les concentrations en BDTAC et LAS C10 sont représentées dans la figure 9. Cette figure montre qu'hormis quelques exceptions, aucune différence significative n'est observée entre l'entrée et la sortie.

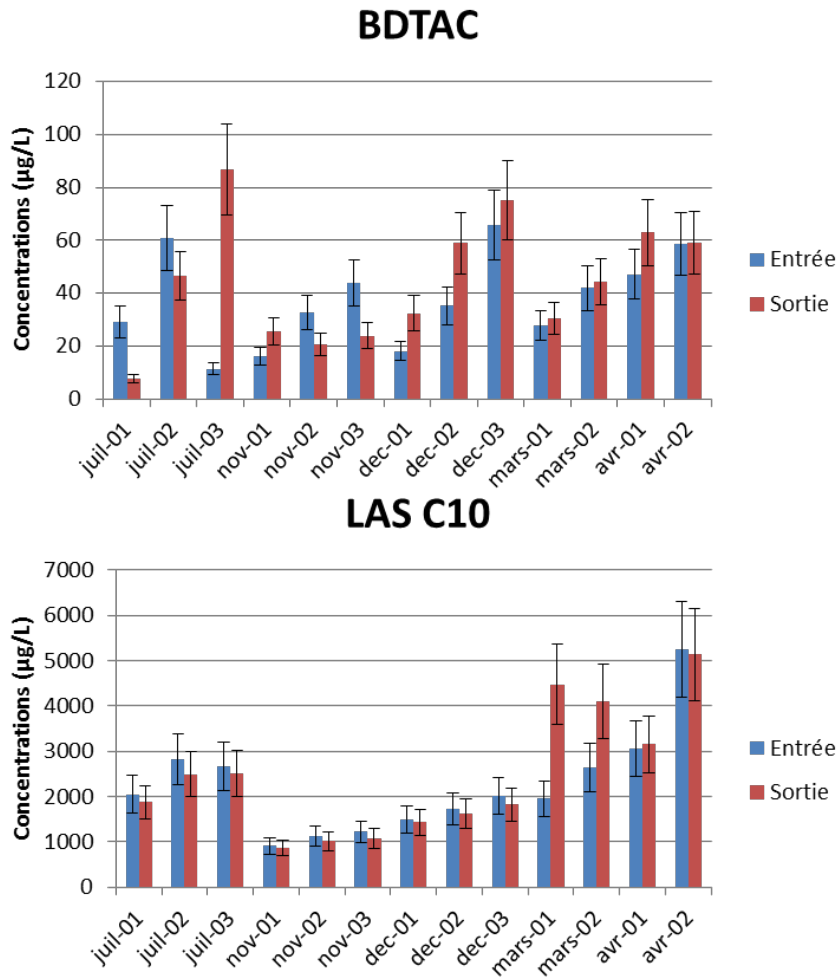


Figure 9: Concentrations totales en µg/L en BDTAC et LAS C10 en entrée et sortie de la galerie de Choully

### 3.2.2. Effluents hospitaliers (Pôle Santé Arcachon)

Le suivi mené sur ce site a été réalisé en collaboration avec le projet REMPARG. Comme pour l'effluent urbain, il permet de **comparer** les concentrations retrouvées dans l'effluent du Centre Hospitalier Alpes Léman (CHAL, site SIPIBEL) et celui du Pôle Santé d'Arcachon (PSA). D'autre part, il permet d'étudier la **dégradation potentielle** des détergents en réseau, en conditions anaérobie, grâce à des prélèvements en amont et en aval d'un tronçon dont le temps de séjour approximatif est de 3 heures en journée, et de 10 heures la nuit.

De manière globale, **l'effluent du PSA est moins contaminé**, avec une concentration médiane totale en détergents de 2500 µg/L, contre 3300 µg/L pour l'effluent du CHAL. Quatre substances sont en concentrations environ 100 fois inférieures dans l'effluent du PSA : le benzotriazole, les benzalkoniums BDDAC et BDTAC, et le sodium lauryle sulfate. Il est bon de rappeler que la liste de détergents analysés a été déterminée en fonction de la consommation du CHAL. Ces résultats montrent qu'elle doit être ajustée en fonction du site considéré. Par ailleurs, une molécule présente des concentrations environ 30 fois supérieures dans l'effluent du PSA : le sodium 2-ethylhexyl sulfate. Des discussions sont en cours avec le projet REMPARG afin de tenter d'expliquer ces différences.

Enfin, les concentrations en détergents ont été comparées en amont et en aval du tronçon. Sans surprise, aucune dégradation n'a été observée. En effet, la majorité des détergents ne sont pas dégradés en conditions anaérobies (Ying 2006). Une seule évolution notable a pu être observée : l'augmentation de la concentration en LAS (Figure 10).

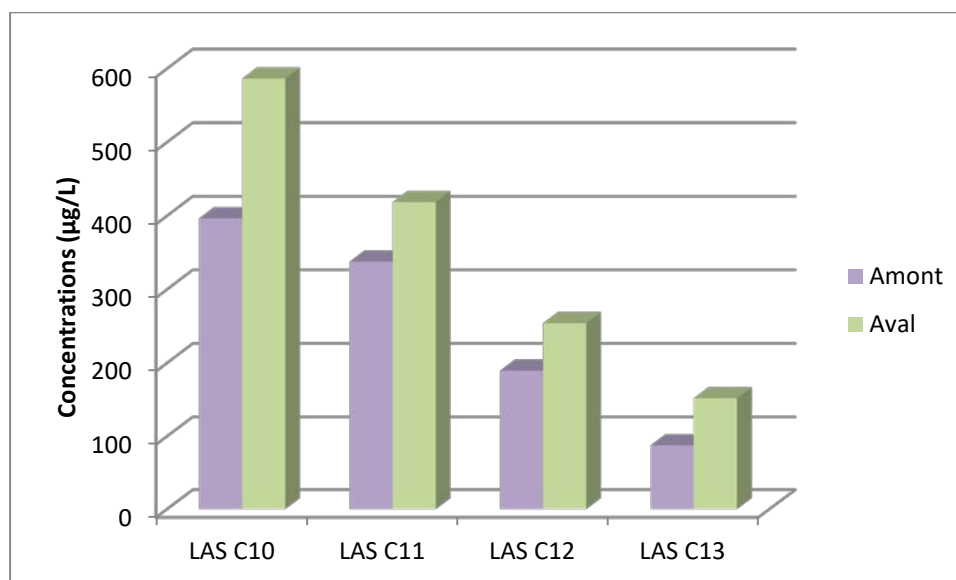


Figure 10: Concentrations totales en µg/L en LAS en amont (n=5) et en aval (n=5) du tronçon du Pôle Santé d'Arcachon

En parallèle, une diminution des concentrations en matière en suspension est observée entre l'amont et l'aval. Bien que nous analysons les fractions dissoute et particulaire de l'effluent, la fraction colloïdale (cf. Figure 1) reste une source d'incertitude. Cette augmentation en LAS pourrait donc être le reflet du transfert de ces derniers de la fraction colloïdale vers la fraction dissoute.

## 4. Conclusions

Une méthode unique, sélective et sensible d'analyse de différentes familles de détergents a été mise au point, à la fois sur la fraction dissoute et particulaire des eaux usées. L'application de cette méthode à un grand nombre d'échantillons a permis de démontrer son adéquation avec l'analyse d'échantillons environnementaux.

D'autre part, cette étude a permis, d'une part, de faire un état des lieux de la contamination en détergents d'effluents urbains et hospitaliers sur différents sites. Elle révèle des concentrations extrêmement élevées en LAS, surtout en urbain. Au niveau hospitalier, la présence d'ammonium quaternaire et d'alkyl sulfates est significative. D'autre part, l'étude de la répartition dissous/particulaire a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption des détergents et démontre l'utilité d'analyser séparément les fractions dissoute et particulaire. Enfin, compte-tenu de ces données, il serait intéressant de suivre les concentrations de cette liste de détergents dans les boues.

## 6. Référence bibliographiques

---

AFNOR (2014). PR FD T90-230

Berge A, Giroud B, Wiest L, Domenjoud B, Gonzalez-Ospina A, Vulliet E (2016): Development of a multiple-class analytical method based on the use of synthetic matrices for the simultaneous determination of commonly used commercial surfactants in wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1450, 64-75

Bergé A, Wiest L, Giroud B, Baudot R, Vulliet E (2017): Occurrence of multi-class surfactants in urban wastewater: contribution of a healthcare facility to the pollution transported into the sewerage system, *Environmental Science and Pollution Research*, online, DOI:10.1007/s11356-017-0470-8

Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, Takada H (2001): Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in okyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environmental Science & Technology* 35, 1041-1049

Lecomte V 2016: Rapport SIPIBEL 2011-2015 : résultats de quatre années de suivi, d'études et de recherches, sur le site pilote de Bellecombe, accessed in [www.graie.org/Sipibel/publications](http://www.graie.org/Sipibel/publications)

Margot J, Rossi L, Barry DA, Holliger C (2015): A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Water* 2, 457-487

Traverso-Soto JM, Lara-Martin PA, Gonzalez-Mazo E, Leon VM (2015): Distribution of anionic and nonionic surfactants in a sewage-impacted Mediterranean coastal lagoon: Inputs and seasonal variations. *Science of the Total Environment* 503, 87-96

Ying GG (2006): Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International* 32, 417-431

Zhang C, Cui F, Zeng GM, Jiang M, Yang ZZ, Yu ZG, Zhu MY, Shen LQ (2015): Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Science of the Total Environment* 518, 352-362