

# Transfert de phtalates dans les eaux de surface en milieu urbain

Marie-Jeanne Teil, Martine Blanchard, Cendrine Dargnat,  
Brigitte Garban, Donatienne Ollivon, Karen Larcher-Tiphagne, Annie Desportes et Marc Chevreuil

« Laboratoire Hydrologie et Environnement » Ecole Pratique des Hautes Etudes  
UMR 7619 Sisyphé, Université Pierre et Marie Curie

Transfert de phtalates dans les eaux de surface en milieu urbain.....	1
1. Introduction.....	1
2. Matériel et Méthodes.....	2
2.1. Sites de prélèvement.....	2
2.2. Extraction et dosage.....	2
3. Résultats - Discussion.....	2
3.1. Contexte de l'étude.....	2
3.2. Evolution du DEHP au cours de la crue.....	4
3.2.1 La crue hivernale de 2004.....	4
3.2.2 Variation des concentrations de DEHP au cours de la crue.....	4
3.3. Comparaison avec l'évolution de l'azote ammoniacal.....	5
3.4. Phénomènes d'hystérésis.....	5
3.5. Evolution des concentrations des autres phtalates au cours de la crue.....	6
3.6. Flux.....	7
4. Conclusion et Perspectives.....	7
Bibliographie.....	8

## 1. Introduction

De nombreuses substances organiques de synthèse sont dispersées dans les différents compartiments de l'environnement et sont susceptibles de représenter une menace pour les écosystèmes.

Dans ce contexte, nous avons suivi le devenir particulier d'une famille de contaminants très répandus : les phtalates qui sont utilisés dans l'industrie des polymères en tant que plastifiants. Leur production mondiale s'élève à 3 millions de tonnes par an dont le quart est représenté par le di-éthylhexyl phtalate (DEHP) (Hervé-Bazin *et al.*, 2001). Ils sont intégrés à divers polymères comme le chlorure de polyvinyle (PVC) ou le polyéthylène téréphtalate (PET). Leurs applications sont multiples principalement dans le bâtiment et les travaux publics. Ils entrent aussi dans la composition des emballages alimentaires, des cosmétiques, du matériel médical à usage unique et des enrobages de médicaments (Hauser *et al.*, 2004).

Plusieurs composés de phtalates sont suspectés d'effets toxiques, en particulier de perturbations endocriniennes. Ainsi, le DEHP a été inscrit sur la liste des 33 substances prioritaires pour l'eau de ressource par la CEE (2001). Le DEHP entraîne chez les Rongeurs, des effets cancérigènes par prolifération des peroxysomes, notamment hépatiques, ainsi que des effets oestrogéniques par potentialisation de l'activité de la  $\beta$  aromatasase (Akingbemi, 2004). Le problème est d'actualité car il se trouve que le PET utilisé maintenant en substitution du PVC, a récemment été mis en cause dans la possible libération de DEHP (Biscardi *et al.*, 2003).

La protection des eaux de surface qui représentent la ressource en eau potable, est un enjeu majeur et dans ce cadre, l'objectif de notre étude a été de suivre le transfert des phtalates dans la Seine d' Alfortville à Conflans et leur évolution en région parisienne, au cours de la crue hivernale de 2004.

## 2. Matériel et Méthodes

### 2.1. Sites de prélèvement

Les sites d'étude sont indiqués sur la **Figure 1**. Ils sont situés le long de la Seine, de l'amont à l'aval de Paris et sur la Marne et l'Oise, avant leur confluence avec la Seine.

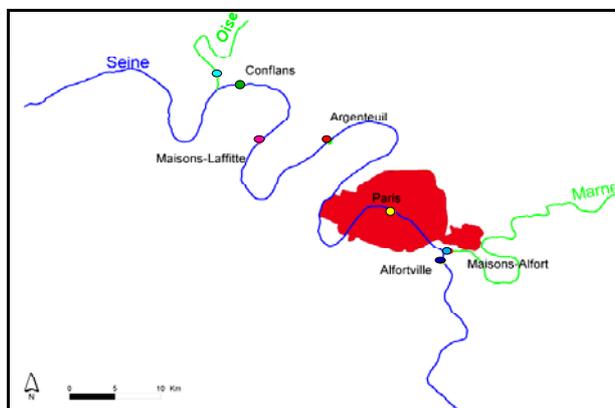


Figure 1. Localisation des sites de prélèvement

### 2.2. Extraction et dosage

Des échantillons de 3 L d'eau de surface ont été recueillis dans des flacons en verre. Les phtalates ont été extraits des échantillons dans les 48 heures suivant le prélèvement, par un mélange hexane/dichlorométhane (85v/15v) et concentrés à 0.5 ml par évaporation rotative, d'après la technique décrite par Vitali *et al.* (1997). Ils ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution avec détection par capture d'électrons. Des précautions particulières ont été respectées pendant le traitement pour éviter la contamination des échantillons et des blancs ont été réalisés pour chaque étape. Tout le matériel utilisé était en verre et les solvants, de qualité picograde pour nanlyse des résidus organiques.

Les déterminations ont été réalisées avec un standard externe contenant  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  de chacun des phtalates suivants : diméthyl phtalate (DMP), diéthyl phtalate (DEP), di-n-butyl phtalate (DnBP), butylbenzyl phtalate (BBP), diéthylhexyl phtalate (DEHP) et di-n-octyl phtalate (DnOP). Les limites de détection ont été comprises entre 2 et  $10 \text{ ng L}^{-1}$ .

## 3. Résultats - Discussion

### 3.1. Contexte de l'étude

Le régime hydrologique correspondant aux jours de collecte des différents échantillons aux différents sites amont/aval, de 2002 à 2004 à été présenté sur la **Figure 2**.

Les échantillonnages ont principalement été réalisés en période de faibles débits.

La période de crue est peu documentée et indispensable pour la connaissance des flux annuels.

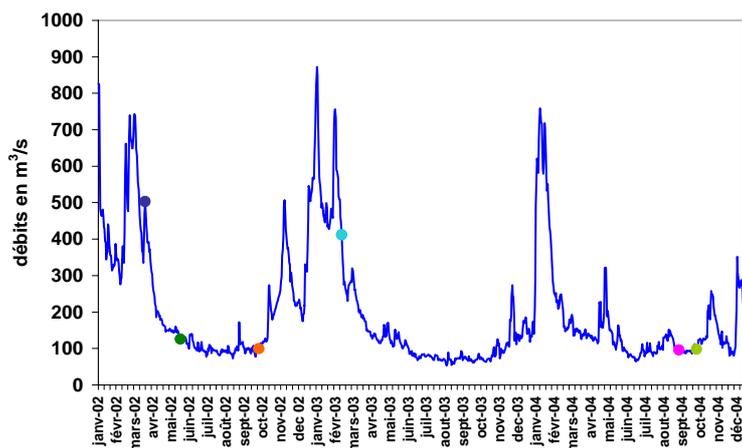


Figure 2. Conditions hydrologiques des échantillonnages de 2002 à 2004

Ainsi, pour le DEHP, l'évolution des concentrations de 2002 à 2004 aux différents sites sont indiquées sur la **Figure 3**. Les valeurs les plus élevées sont trouvées à Argenteuil, confirmant nos résultats de 2003 et qui sont peut-être à rapprocher des activités industrielles particulièrement importantes dans cette zone. Dans l'ensemble, les concentrations de DEHP semblent indépendantes du débit.

Nos résultats sont globalement plus élevés que ceux de Lahoussine (2000) pour la même zone : 330 à 1340 ng/L et 30 à 250 ng/L, respectivement.

A l'échelle internationale, nos concentrations sont en concordance avec les niveaux mesurés en Europe : Allemagne 80 à 1100 ng/L, Italie 280 à 3000 ng/L, Suède 300 à 1800 ng/L. En revanche aux USA ou au Canada les valeurs étaient beaucoup plus éparpillées de 0.2 à 2700 ng/L en relation avec une plus grande variabilité du niveau d'anthropisation des zones étudiées (Fromme *et al.*, 2002).

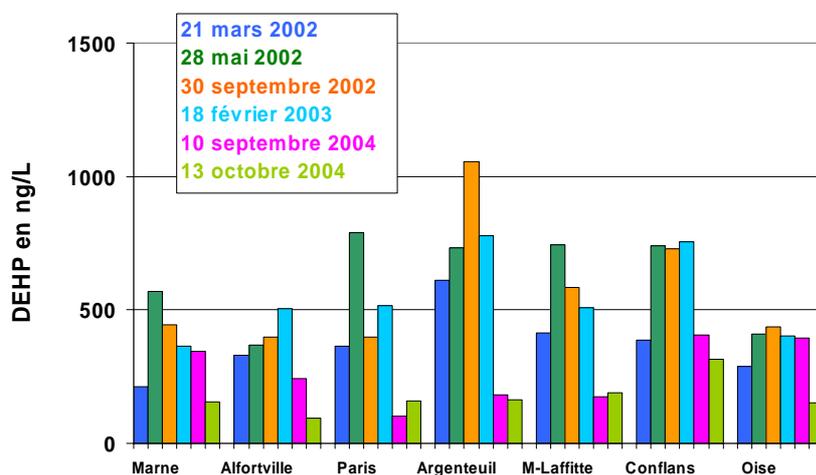


Figure 3. Evolution spatio-temporelle des concentrations de DEHP de 2002 à 2004

Ces premiers résultats ne permettent pas de préciser les flux annuels des composés et il était nécessaire d'étudier précisément un épisode de crue.

## 3.2. Evolution du DEHP au cours de la crue

### 3.2.1 La crue hivernale de 2004

Les caractéristiques hydrologiques de la crue hivernale de 2004 que nous avons étudiée correspondent à une longue période pluvieuse répartie sur l'ensemble du bassin qui a eu lieu pendant 30 jours en janvier et février.

Cette crue se situe dans une année de type sec avec un débit annuel cumulé relativement faible de  $7677 \times 10^6 \text{ m}^3$ , proche de celui de 1996 :  $6811 \times 10^6 \text{ m}^3$  qui est une référence en la matière et environ deux fois plus faible qu'en 2001, année de type humide :  $16586 \times 10^6 \text{ m}^3$  (**Figure 4**).

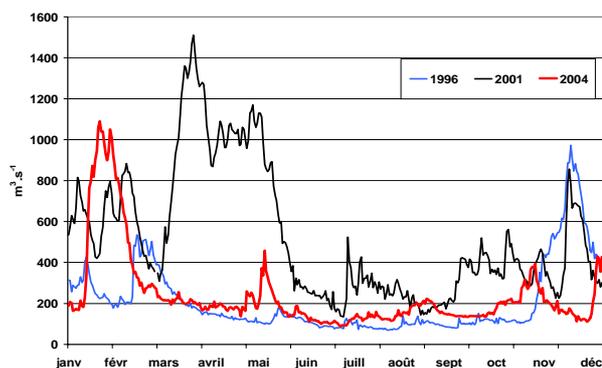


Figure 4. Profils du débit de la Seine en 1996, 2001 et 2004

### 3.2.2 Variation des concentrations de DEHP au cours de la crue

Nous avons suivi l'évolution des concentrations en phtalates à Paris par celle du DEHP en tant que composé pilote car il est le plus abondant. Elles ont été comprises entre 96 et 1123 ng/L. Simultanément, nous avons indiqué les concentrations en matières en suspension (MES) et le débit de la Seine.

Une élévation brutale des concentrations en DEHP a été observée, correspondant à la montée des eaux mais dont le pic a précédé de 9 jours le pic du débit, et qui chute rapidement avant ce dernier. Le pic de DEHP trouve vraisemblablement son origine dans le ruissellement des eaux pluviales mélangées à des eaux usées par débordement du réseau unitaire

Un premier pic de MES, vraisemblablement lié à une remise en suspension de dépôts légers accumulés en période de basses eaux, riches en matière organique dans le lit du fleuve et également dans les collecteurs du réseau d'assainissement a été mesuré, suivi d'un second pic, lié à des particules terrigènes provenant de l'érosion de l'amont du bassin versant (Meybeck *et al.*, 1998).

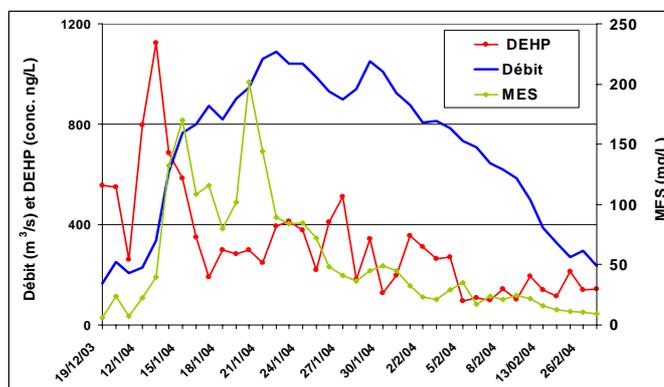


Figure 5. Concentration en DEHP et en matières en suspension et débit au cours de la crue

Les concentrations en MES ont montré une évolution indépendante de celles des concentrations en DEHP puisque leurs maximum de concentrations surviennent 3 et 7 jours plus tard (*Figure 5*).

### 3.3. Comparaison avec l'évolution de l'azote ammoniacal

Nous avons suivi simultanément l'évolution des concentrations du DEHP et de l'azote ammoniacal et nous avons constaté qu'il existait un parallélisme étroit entre les deux profils, ce qui plaide en faveur d'une même origine domestique (*Figure 6*).

Les valeurs maximales ont coïncidé avec des périodes de précipitations importantes. En effet deux mécanismes différents sont mis en jeu lors d'une pluviométrie élevée : l'apport par les déversoirs d'eaux usées du réseau domestique et le lessivage des surfaces urbanisées, à l'instar de ce qui été décrit pour d'autres polluants organiques tels que les polychlorobiphényles ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Chevreuil *et al.*, 1998).

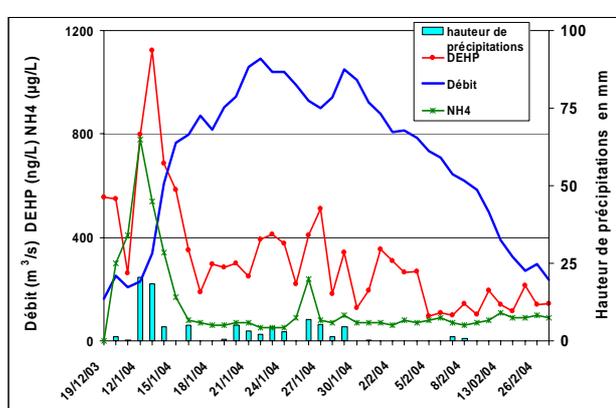


Figure 6. Concentration en DEHP et en  $NH_4$ , débit et pluviométrie au cours de la crue

Cela confirme l'hypothèse précédente d'une augmentation des apports par les réseaux d'assainissement en début de crue, ces derniers étant ensuite dilués lors des forts débits ultérieurs.

### 3.4. Phénomènes d'hystérésis

Nous observons des courbes d'hystérésis de type orthograde des MES organiques et minérales (*Figure 7a*), traduisant un accroissement plus rapide des concentrations en MES par rapport aux débits (Meybeck *et al.*, 1998). Elles s'expliquent par la remise en suspension des dépôts fins dans le lit fluvial au cours de la montée des eaux en début de crue. En fin de crue la source locale de matériel particulaire s'étant tarie, les remises en suspension ont été plus faibles.

Concernant le DEHP on retrouve une courbe d'hystérésis de type orthograde traduisant l'augmentation brutale des concentrations (*Figure 7b*). Le profil très différent de celui des MES, traduit la précocité du pic de concentration ainsi que son indépendance vis-à-vis de l'évolution de la concentration des particules quelle que soit leur nature.

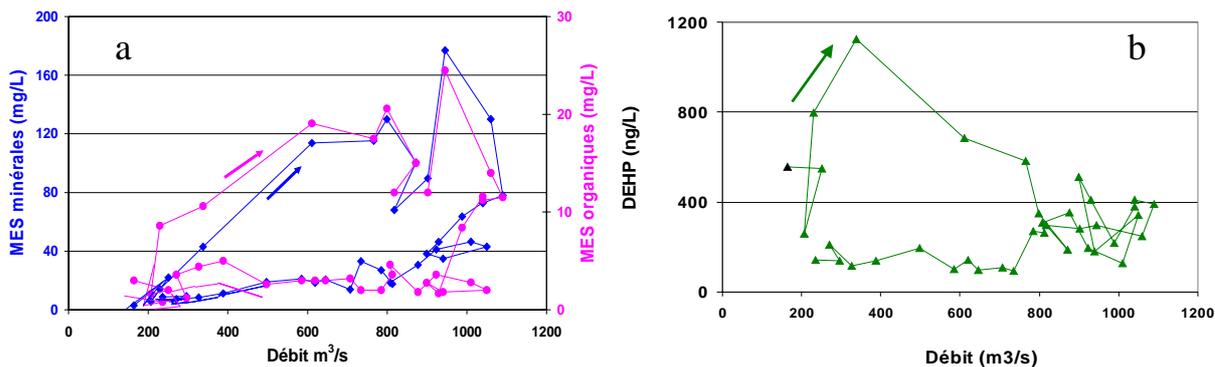


Figure 7. Courbe d'hystérésis entre le débit et les concentrations en MES (a) et la concentration en DEHP (b)

### 3.5. Evolution des concentrations des autres phtalates au cours de la crue

Nous avons suivi les évolutions des 5 autres phtalates étudiés (Figure 8).

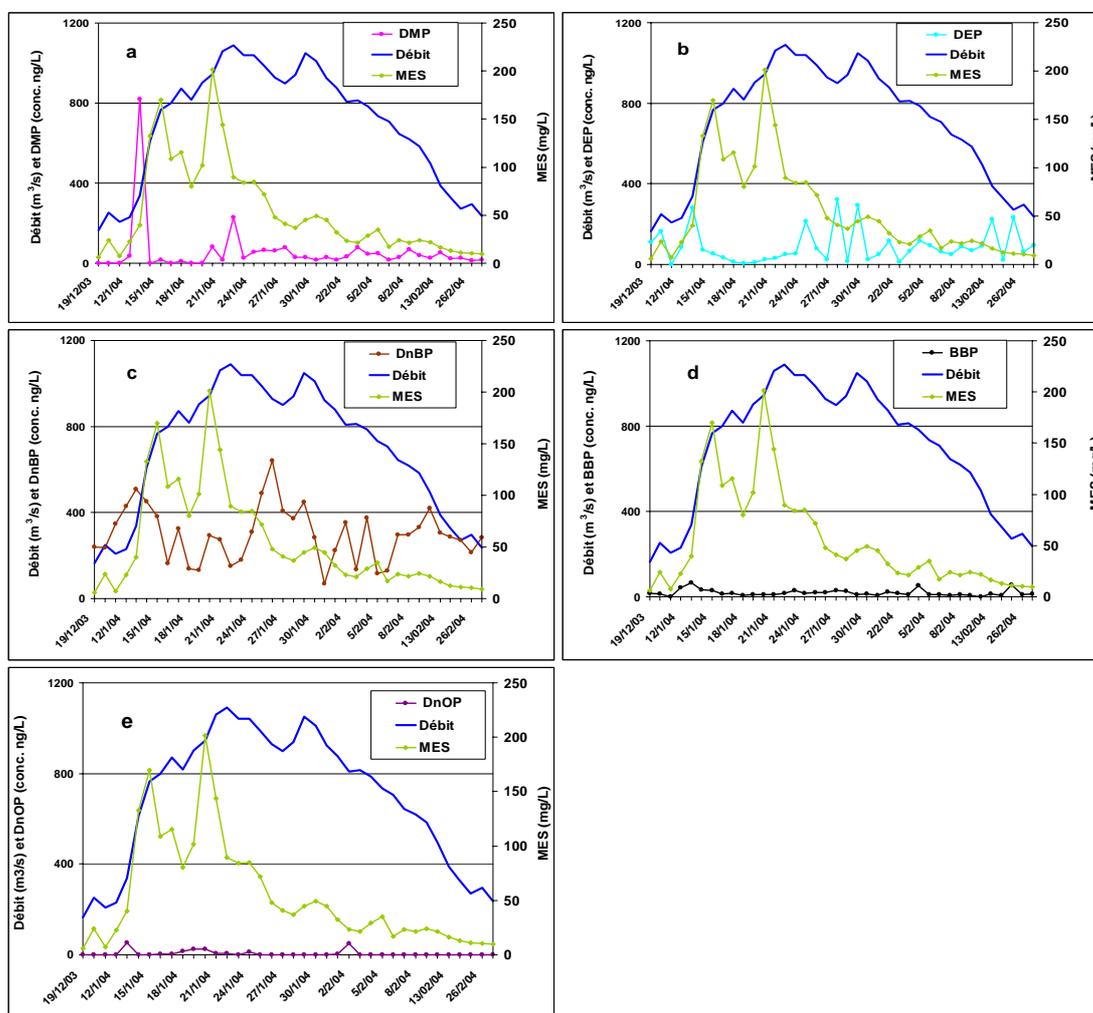


Figure 8. Concentrations en DMP, DEP, DnBP, BBP et DnOP au cours de la crue

L'ensemble des valeurs est indiqué dans le **Tableau 2** présenté en annexe.

Les intervalles de concentrations ont été pour le DMP : 10-819 ng/L, pour le DEP : 7-321 ng/L, pour le DnBP : 68-640 ng/L, pour le BBP : 6-66 ng/L et pour le DnOP : 2-53 ng/L au cours de la crue.

Seul, le DMP a montré un pic exceptionnellement élevé en début de crue avec une chute brutale précédant de 4 jours, celle que nous avons décrite pour le DEHP. Cela est à mettre en relation avec la plus grande volatilité et la plus grande solubilité de ce composé. Le même comportement a été observé pour le DEP mais avec des valeurs maximales classiques correspondant à sa moindre importance dans les profils de production (Lahoussine, 2000). Le DnBP et le BBP qui sont pourtant produits en quantité équivalente, ont présenté un profil différent avec une succession de pics tandis que les concentrations du BBP restent très basses. Enfin, le DnOP a été peu abondant, confirmant nos résultats antérieurs (Blanchard *et al.*, 2004).

### 3.6. Flux

Les flux de 5 phtalates ont été mesurés pendant le cycle de crue.

En se basant sur les concentrations moyennes des différents phtalates mesurées les années précédentes, en régime permanent le flux transitant pendant le reste de l'année a été estimé.

Si l'on considère la contribution de la crue au flux annuel, l'apport est le plus important est observé pour le composé le plus soluble, le DMP.

Globalement la contribution de la crue décroît avec l'augmentation du poids moléculaire des composés.

Considérant le flux total transitant pendant l'année, le DEHP est le composé prépondérant en relation avec son importance majeure dans les utilisations industrielles.

Tableau 1. Flux estimé de 5 phtalates dans la Seine à Paris

	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP
Concentration moyenne en µg/L	0.007	0.048	0.288	0.009	0.388
Flux transitant pendant la crue en kg	93	187	657	39	667
Flux transitant pendant le reste de l'année en kg	37	255	1529	48	2060
Flux annuel global en kg	130	442	2186	87	2727
Contribution de la crue au flux annuel	71 %	42 %	30 %	45 %	25 %

## 4. Conclusion et Perspectives

Le comportement des phtalates en rivière est à ce jour peu documenté.

Notre étude a montré que les sources d'apport à la Seine des phtalates proviennent essentiellement de rejets urbains industriels et domestiques et du ruissellement par la pluie qui lessive les surfaces urbanisées. Elles semblent indépendantes de la remise en suspension des sédiments par l'accroissement du débit.

Le comportement du DEHP au cours de la crue du fleuve a montré la prévalence du transport en phase dissoute.

Nos perspectives sont de préciser les phases de transport des différents composés, d'étudier les fluctuations des concentrations en fonction des cycles hydrologiques et de la pluviométrie. Une étude conjointe des concentrations des phtalates dans les eaux de pluie et de réseau d'assainissement ainsi que de leur comportement en station d'épuration, permettra, à l'instar de ce qui a été réalisé pour les polluants organiques persistants, de constituer une base de données, première étape de la modélisation de leur cycle environnemental.

## Bibliographie

- Akingbemi, Benson T., Ren-shan Ge, Gary R. Klinefelter, Barry R. Zirkin, et Matthew P. Hardy. "Phthalate-induced Leydig cell hyperplasia is associated with multiple endocrine disturbances," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101(3): 775–780.
- Biscardi D., Monarca S., De Fusco R. Senatore F., Poli P., Buschini A., Rossi C. et Zani (2003). Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by *Tradescantia*/micronuclei test, Comet assay on leukocytes and CG/MS. *The Science of the Total Environment*, **302**, 101-108.
- Blanchard M., Teil M.J., Motelay-Massei A., Garban B., Ollivon D., Tiphagne K. et Chevreuil M. (2004). Transfert de phtalates en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface. Rapport GDR PIREN-SEINE 2003, janvier 2004, Thème V, 12 p.
- Chevreuil M., Thévenot D., Scribe P., Blanchard M., Duclos Y., Garmouma M., Gonzalez Calderon A., Irace S., Teil M.J.: .Micropolluants organiques: une boîte de Pandore. In *La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé* (Meybeck M, de Marsily G & Fustec E, eds). Elsevier, Paris, 1998. pp 439-481.
- CEE (2001). Décision N° 2455/2001/CEE du 20 novembre 2001.
- Fromme H., Küchlert T., Otto T., Pilz K., Müller J. et Wenzel A. (2002). Occurrence of phtalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, **36**, 1429-1438.
- Hauser R., Duty S., Geoffrey-Balley L. et Calafat M. (2004). Medications as a source of human exposure to phtalates. *Environmental Medicine*, **112**, 751-753.
- Hervé-Bazin B., Laudat-Hesbert A., Mahieu C. et Dornier G. (2001). Le point des connaissances sur les phtalates. *Travail & Sécurité : (Paris)*, **604**, 1-4.
- Lahoussine V. (2000). Contamination par des di-esters de l'acide phtalique (phtalates) dans l'environnement aquatique en Ile-de-France. Thème : l'alimentation en eau potable. Rapport d'Etude de l'Université de Paris-Sud, 46p.
- Meybeck M., Mouchel J.M., Idlafkih Z., Andreassian V. et Thibert S. Transferts d'eau, de matières dissoutes et particulaire dans le réseau fluvial. In *La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé* (Meybeck M, de Marsily G & Fustec E, eds). Elsevier, Paris, 1998. pp 345-389.
- Vitali M., Guidotti M., Macilenti G. et Cremisini C. (1997). Phtalate esters in freshwaters as markers of contamination sources – A site study in Italy. *Environment International*, **23**, 337-347.

## Annexe

Tableau 2. Concentrations de 6 phtalates (ng/L) dans l'eau brute de la Seine à Paris au cours de la crue d e2004

ng/L	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
19/12/03	<ld	109.1	239.1	15.6	556.1	<ld
29/12/03	<ld	165.7	236.4	14.7	549.2	<ld
2/1/04	<ld	<ld	347.8	<ld	260.9	<ld
12/1/04	36.6	84.5	429.4	43.7	797.0	<ld
13/1/04	819.1	281.5	509.5	66.2	1123.0	53.2
14/1/04	<ld	72.3	451.6	31.2	684.8	<ld
15/1/04	16.8	53.1	382.1	29.0	584.6	<ld
16/1/04	<ld	34.4	164.9	13.5	349.6	1.8
17/1/04	10.1	11.7	325.9	14.9	189.0	4.3
18/1/04	<ld	7.0	140.0	7.0	297.5	14.0
19/1/04	<ld	9.7	131.6	9.7	282.6	24.4
20/1/04	80.7	26.1	294.2	9.5	298.9	23.7
21/1/04	15.6	30.5	274.9	10.2	249.2	6.4
22/1/04	231.1	49.0	150.6	17.5	392.2	6.6
23/1/04	26.9	53.9	181.3	29.4	411.5	<ld
24/1/04	54.6	214.3	310.9	16.8	378.2	12.6
25/1/04	64.2	79.3	490.7	18.9	218.9	<ld
26/1/04	63.1	24.7	640.2	19.5	408.7	<ld
27/1/04	79.0	320.7	408.7	27.9	511.2	<ld
28/1/04	29.4	16.4	373.9	26.8	180.7	<ld
29/1/04	29.3	292.5	447.1	8.4	342.7	<ld
30/1/04	16.0	24.0	284.0	12.0	128.0	<ld
31/1/04	27.9	49.6	68.3	6.2	195.5	<ld
1/2/04	17.2	117.0	223.7	24.1	354.5	3.4
2/2/04	34.0	12.8	352.8	17.0	310.3	51.0
3/2/04	80.1	66.3	135.3	11.0	265.1	<ld
4/2/04	44.9	117.0	377.3	53.9	269.4	<ld
5/2/04	49.3	95.6	117.2	9.2	95.6	<ld
6/2/04	17.7	63.3	129.1	10.1	108.9	<ld
7/2/04	29.9	50.9	296.2	6.0	98.7	<ld
8/2/04	67.5	89.9	296.8	9.0	143.9	<ld
9/2/04	39.4	70.9	330.7	7.9	102.4	<ld
10/2/04	26.9	91.5	419.8	<ld	193.8	<ld
13/02/04	53.7	223.0	305.7	12.4	140.4	<ld
16/02/04	23.9	21.5	286.6	7.7	115.7	<ld
20/02/04	26.4	234.6	271.8	55.9	212.2	<ld
26/2/04	14.2	63.8	215.0	9.4	139.4	<ld
2/03/04	17.5	96.3	284.4	13.1	144.4	<ld