

ORIGINES ET FLUX DE BIOCIDES ET DE FILTRES UV DANS LES STATIONS D'ÉPURATION DES EAUX USÉES

THÈSE N° 3053 (2004)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ ENVIRONNEMENT NATUREL, ARCHITECTURAL ET CONSTRUIT

Institut des sciences et technologies de l'environnement

SECTION DES SCIENCES ET INGÉNIERIE DE L'ENVIRONNEMENT

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Cécile PLAGELLAT

ingénieur chimiste, ENS Montpellier, France
et de nationalité française

acceptée sur proposition du jury:

Prof. J. Tarradellas, directeur de thèse
Dr L. De Alencastro, rapporteur
Prof. Ch. Holliger, rapporteur
M. T. Kupper, rapporteur
Dr C. Mougin, rapporteur
Prof. J. Readman, rapporteur

Lausanne, EPFL
2004

REMERCIEMENTS

Le travail effectué pendant ces trois années n'aurait pas vu le jour sans la participation de certaines personnes que je souhaite remercier.

Tout d'abord, je tiens à témoigner ma gratitude au Professeur Tarradellas pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire d'écotoxicologie et pour l'intérêt porté à ce travail.

Je souhaite tout particulièrement remercier Thomas Kupper, sans qui le projet SEA n'existerait pas, pour m'avoir épaulé pendant ces trois années, pour ses précieux conseils et ainsi que pour la confiance témoignée dans la réalisation de ce projet.

J'assure au Dr Luiz Felipe de Alencastro et à Dominique Grandjean ma profonde reconnaissance pour leur patience, leur disponibilité et leurs soutiens scientifiques.

Un grand merci à toute l'équipe du CECOTOX sans qui l'ambiance chaleureuse et exceptionnelle n'existerait pas ; plus particulièrement à Sophie Campiche et Annick Tauxe pour cette complicité de «thésarde», à Kristin Becker Van Slooten pour sa disponibilité et ses précieux conseils ainsi qu'à Alain Sciboz pour son renfort dans les manipulations.

Merci de l'accueil au sein de l'Unité de Phytopharmacie et Médiateurs Chimiques de l'INRA de Versailles et plus spécialement de la gentillesse de Lucien Kerhoas pour avoir effectué les analyses en LC/MS et d'Aline Ghanem avec qui il a été agréable de travailler.

Il serait injuste de ne pas remercier toutes les personnes croisées lors de ces trois années et qui par leurs remarques ou leur aide ont participé à l'avancement de ce travail.

Merci aux canton de Vaud, Fribourg, Berne, Lucerne, Bâle campagne, Argovie et Zurich, ainsi qu'à l'OFEFP qui ont permis à ce projet de vivre par leur financement.

Une pensée chaleureuse pour ma famille et surtout pour mon mari, qui a su me reconforter et me redonner du courage lors des moments difficiles.

VERSION ABRÉGÉE

La dégradation de notre environnement devient une préoccupation grandissante avec l'augmentation de l'industrialisation et la commercialisation toujours plus élevée de substances chimiques. Actuellement, 100 000 substances se retrouvent sur le marché dont 3 000 vendues en grande quantité. En Europe, 200 et 300 nouvelles substances et environ 50 notifiées en Suisse, sont commercialisées par an.

La pollution trouve son origine dans les nombreux produits fréquemment utilisés par les particuliers et les entreprises. La persistance et l'écotoxicité de certaines substances organiques qui composent ces produits deviennent problématiques pour la qualité de notre environnement. Limiter leur rejet commence par la connaissance des sources potentielles de rejet de ces polluants. Le projet développé lors de cette thèse consiste à déterminer les sources de certains composés par l'analyse des flux dans les boues d'épuration. En effet, à travers le système de désapprovisionnement des biens aqueux de l'anthroposphère, une gamme variée de composés organiques provenant des ménages privés, des artisanats, des industries, et des eaux de ruissellement des bassins versants, aboutit dans les boues d'épuration.

La carbendazime, le diuron, l'Irgarol 1051®, l'octhiline, la perméthrine, le tributylétain (TBT) et le triphénylétain (TPT) ont de multiples applications comme biocides tandis que le méthyle benzilidène camphre (4-MBC), l'octyle méthoxy cinnamate (OMC), l'octocrylène (OC) et l'octyle triazone (OT) sont utilisés comme filtre UVB dans de nombreux cosmétiques. Leur toxicité pour des organismes non ciblés ainsi que la possibilité de bioaccumulation en font des composés d'intérêt préoccupant pour l'environnement. Contenus dans des produits d'usage courant, ces composés sont rejetés dans les eaux usées. Leurs propriétés physico-chimiques les rendent plus ou moins lipophiles et susceptibles de persister dans les boues d'épuration. En analysant des boues d'épurations de sites sélectionnés pour des bassins versants et des stations d'épuration des eaux usées (STEPS) bien caractérisés, il a été possible de mettre en évidence certaines sources de rejet de ces composés comme les ménages privés, les industries et les eaux de ruissellement.

La première étape de cette étude a donc été de développer des méthodes analytiques permettant la quantification de ces composés dans les boues d'épuration. Du fait de leurs propriétés chimiques différentes, quatre méthodes distinctes ont été nécessaires. Ces méthodes permettent de récupérer de 75% à 106% de ces composés dans les boues et de les déterminer avec des limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matière sèche. Les analyses de boues d'épuration, prélevées sur 12 sites à deux périodes d'échantillonnage, montrent que la plupart de ces substances persistent dans tous les échantillons à des concentrations moyennes de $6,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ PS (poids sec) pour la carbendazime, $9,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ PS pour le diuron, $98,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ PS pour la perméthrine, $148 \mu\text{g}/\text{kg}$ PS pour le TBT, $1777 \mu\text{g}/\text{kg}$ PS pour le 4-MBC, $110 \mu\text{g}/\text{kg}$ PS pour l'OMC, $4834 \mu\text{g}/\text{kg}$ PS pour l'OC et $5517 \mu\text{g}/\text{kg}$ PS pour l'OT. L'octhiline n'a pas été détectée tandis que l'Irgarol 1051®

et le TPT sont trouvés dans 7 et 11 échantillons respectivement.

Le transfert des substances des eaux usées vers les boues d'épuration est le paramètre important dans l'analyse des flux par les boues d'épuration. Une étude a été effectuée sur le devenir de la carbendazime et de la perméthrine dans deux STEPs. Tandis que la perméthrine est éliminée de façon efficace (>94%) au cours des différents traitements, jusqu'à 70% de la carbendazime rejetée dans les eaux usées se retrouve dans l'effluent final. Même si l'adsorption aux particules jouent un rôle important dans le processus d'élimination de la perméthrine des eaux usées, la part de la perméthrine dans les boues d'épuration du stockeur ne représente que 4 à 15% des flux dans les eaux usées. La carbendazime reste quand à elle préférentiellement dans la phase liquide des eaux usées et donc une très faible partie aboutit dans les boues d'épuration (environ 1%). Ainsi, selon les propriétés des composés organiques, le flux dans les boues d'épuration est plus ou moins représentatif de ce qui est réellement utilisé dans le bassin versant. De plus, il a été montré que la proportion de perméthrine aboutissant dans les boues d'épuration varie selon le type de traitement effectué sur la STEP. Une comparaison des flux de polluants dans les boues d'épuration entre différents sites ne peut donc pas être effectuée sans connaître le devenir de ces polluants à travers les STEPs.

Afin de déterminer les sources des substances, les flux ont été calculés par habitant selon trois types de sites bien caractérisés. Le type A comprend des sites ayant un système séparatif de collecte des eaux usées et un bassin versant constitué essentiellement de ménages privés, le type B contient des sites avec un système unitaire de collecte des eaux usées des ménages privés, des artisans et des eaux de ruissellement tandis que le type C est composé de sites avec un système unitaire de collecte des eaux usées des ménages privés, des artisans, des industries et des eaux de ruissellement. Les résultats sont les suivants :

Les eaux de ruissellement sont la principale source de la carbendazime dans les eaux usées tandis que le diuron provient essentiellement des eaux de ruissellement et des industries. Les ménages privés jouent un rôle important dans les flux de perméthrine et de TBT dans les eaux usées.

Pour les filtres UV, les flux par les ménages privés sont importants mais il semblerait que les eaux de ruissellement ainsi que les eaux industrielles peuvent aussi être une source potentielle. Une différence de consommation des cosmétiques entre le milieu rural des type A et urbain (type B et C) est envisageable et peut éventuellement empêcher une bonne estimation des origines.

ABSTRACT

Adverse effects on the environment have become a matter of increasing concern considering the increase of industrialization and of the amount of commercialized chemicals. At present, approximately 100'000 substances are on the market, 3000 are sold at high volumes. In Europe, 200 to 300 new substances are authorized every year (in Switzerland, approximately 50).

Contamination is induced by consumption of numerous products frequently applied by private or professional users. Persistence and ecotoxicity of certain organic compounds contained in these products might have impacts on the quality of our environment. Knowledge on potential sources of these substances is the first step in order to limit their release. The project developed within the present PhD thesis aims at determining the sources of certain compounds by applying material flux analysis on the basis of sewage sludge. Presently, a large number of anthropogenic organic compounds originating from private households, craft industry, industry and stormwater is disposed of into the collector system and ends up in sewage sludge.

Carbendazim, diuron, Irgarol 1051®, octhiline, permethrin, tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPT) comprise numerous applications as biocides and pesticides whilst methylbenzylidene camphor (4-MBC), octyl methoxy cinnamate (OMC), octocrylene (OC) and octyl triazone (OT) are used as UV-screens (type UVB) in a large number of cosmetic products. Their toxic effects on non-target organisms and their potential for bioaccumulation give rise to environmental concern. These substances are used as ingredients in products of daily use and are disposed of into wastewater. Due to their physico-chemical properties they are more or less lipophilic and are likely to persist in sewage sludge. On the basis of the analysis of sewage sludge samples from well characterized sites (catchments and wastewater treatment plants, WWTPs) it is possible to determine the sources (private households, craft industry, industry and stormwater).

The first step of this study was the development of analytical methods which allow for quantification of these compounds in sewage sludge. Due to their different physico-chemical properties, four different methods were required. These methods have recovery rates ranging between 75 and 106 % and limits of detection in the order of $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry matter. The analysis of sludge from 12 sites obtained within 2 sampling periods show that most of the substances are present in all samples. Mean concentrations were 6,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dm (dry matter) for carbendazim, 9,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.m. for diuron, 98,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.m. for permethrin, 148 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.m. for TBT, 1777 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.m. for 4-MBC, 110 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.m. for OMC, 4834 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.m. for OC and 5517 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.m. for OT. Octhiline was not detected whilst Irgarol 1051® and TPT were found in 7 and 11 samples, respectively.

The transfer of these compounds from wastewater into sludge is an important parameter for material flux analysis on the basis of sewage sludge. A study on the fate of carbendazim and permethrin during wastewater treatment has been carried out on two WWTPs. Whilst removal of permethrin was high (>94%) up to 70% of carbendazim present in sewage were found in treat-

ment plant effluents. Adsorption is an important process for removal of permethrin. However, only 4 to 15 % of the load in wastewater was transferred to sewage sludge. Carbendazim is mainly associated to the aqueous phase and thus, a very small quantity ends up in sludge (approximately 1%). Therefore, the loads found in sewage sludge are more or less representative for consumption of the compounds in the catchments according to their physico-chemical properties. Additionally, it has been shown that the part of permethrine ending up in sludge depends on the treatment techniques of the WWTPs. Thus, for comparison of the pollutant loads in sewage sludge between different sites their fate in the WWTPs has to be known.

The loads per inhabitant of the three well characterized types of sites have been calculated in order to determine the sources of the substances. Type A comprises sites with a separate sewer system and a catchment where mainly private households are present. Type B has a combined sewer system collecting sewage from private households, craft industry and stormwater whilst type C comprises a combined sewer system which includes effluents from private households and industry as well as stormwater. The results are as follows:

Stormwater is considered as main source of carbendazim in wastewater whilst diuron originates mainly from stormwater and from industrial effluents. Private households contribute significantly to the loads of permethrine and TBT in sewage.

For UV-screens the loads from private households are also important but stormwater and industrial effluents are likely to be potential sources as well. A difference in consumption between rural (type A) and more urban sites (type B and C) is possible which might hamper a proper estimate of the sources of UV-screens.

KURZFASSUNG

Die Beeinträchtigung unserer Umwelt im Zusammenhang mit der Industrialisierung und der vermehrten Verwendung von chemisch-synthetischen Stoffen gibt zunehmend Anlass zu Besorgnis. Momentan befinden sich rund 100'000 Substanzen auf dem Markt, wovon 3000 in grossen Mengen verkauft werden. In Europa werden jährlich 200 bis 300, in der Schweiz etwa 50 neue Stoffe in Verkehr gebracht.

Die Umweltbelastung wird von zahlreichen Stoffen und Produkten verursacht, die in privaten Haushalten und von Unternehmen häufig verwendet werden. Die Persistenz und die Ökotoxizität von gewissen Substanzen, die in Produkten enthalten sein können, sind für unsere Umwelt problematisch. Die Verminderung der Freisetzung solcher Stoffe setzt die Kenntnis ihrer potenziellen Quellen voraus. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden die Quellen von Stoffen mittels Stoffflussanalyse auf der Basis von Klärschlamm bestimmt. Tatsächlich gelangt eine breite Palette von organischen Verbindungen, welche von den privaten Haushalten sowie von Industrie und Gewerbe entsorgt werden oder im Meteorwasser enthalten sind, ins Kanalisationssystem und verbleiben im Klärschlamm.

Carbendazim, Diuron, Irgarol 1051®, Ochlorinon, Permethrin, Tributylzinn (TBT) und Triphenylzinn (TPT) sind Biozide mit vielfältigen Anwendungen, währenddem Methylbenzyliden-campher (4-MBC), Octylmethoxycinnamat (OMC), Octocrylen (OC) und Octyltriazon (OT) als UVB Schutzfilter in zahlreichen Kosmetikprodukten eingesetzt werden. Aufgrund ihrer Toxizität gegenüber Nicht-Zielorganismen sowie ihres Bioakkumulationspotenzials gelten sie als Problemstoffe für die Umwelt. Sie sind in Produkten des täglichen Gebrauchs enthalten und gelangen nach ihrer Verwendung ins Abwasser. Sie sind mehr oder weniger lipophil und dürften in den Schlamm transferiert werden. Die Analyse von Klärschlamm von gezielt ausgewählten und eingehend charakterisierten Beobachtungsstandorten (Einzugsgebiet und Abwasserreinigungsanlage, ARA) ermöglicht den Nachweis der wichtigsten Eintragsquellen, nämlich die privaten Haushalte, die Industrie und das Meteorwasser.

Der erste Schritt der vorliegenden Studie bestand in der Entwicklung von Analysemethoden, welche den quantitativen Nachweis dieser Verbindungen im Klärschlamm erlaubten. Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften wurden vier verschiedene Methoden entwickelt. Die Wiederfindungsraten dieser Analysemethoden lagen zwischen 75 und 106 % und die Detektionsgrenzen in der Grössenordnung von $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz (TS). Bei der Analyse von Klärschlammproben, welche an 12 Standorten in zwei Beprobungskampagnen entnommen wurden, konnten die meisten dieser Verbindungen in allen Proben nachgewiesen werden. Die mittleren Konzentrationen waren wie folgt: $6,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS für Carbendazim, $9,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS für Diuron, $98,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS für Permethrin, $148 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS für TBT, $1777 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS für 4-MBC, $110 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS für OMC, $4834 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS für OC und $5517 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS für OT. Ochlorinon wurde in keiner Probe gefunden, währenddem Irgarol 1051® in 7 und TPT in 11 Proben nach-

gewiesen werden konnten.

Der Transfer der Stoffe vom Abwasser in den Klärschlamm ist ein wichtiger Parameter für die Stoffflussanalyse auf der Basis von Klärschlamm. Eine Untersuchung über den Verbleib von Carbendazim und Permethrin wurde in zwei ARA durchgeführt. Die Elimination von Permethrin im Laufe der Abwasserreinigung war relativ hoch (>94%). Bei Carbendazim wurde dagegen bis zu 70% der im Abwasser enthaltenen Menge im Ablauf der ARA gefunden. Obwohl die Adsorption an Partikel für Permethrin eine wichtige Rolle bei der Elimination in der ARA spielt, betrug die Fracht im stabilisierten Klärschlamm nur 4 bis 15% der Fracht im Abwasser. Carbendazim lag im Abwasser hauptsächlich gelöst vor und gelangte nur zu geringen Anteilen in den Klärschlamm (ca. 1%). Dies zeigt, dass die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindungen bestimmen, wie gut die Fracht im Klärschlamm den Verbrauch im Einzugsgebiet widerspiegelt. Zudem wurde gezeigt, dass die Fracht von Permethrin im Klärschlamm durch die Schlammbehandlung beeinflusst wird. Ein Vergleich der Frachten von Schadstoffen an verschiedenen Standorten ist demnach ohne Kenntnis des Verhaltens dieser Stoffe in der ARA nicht möglich.

Um die Quellen der Substanzen zu bestimmen, wurden die Frachten pro angeschlossenen Einwohner der drei eingehend beschriebenen Standortstypen berechnet. Typ A beinhaltet Standorte, deren Einzugsgebiet mittels Trennsystem entwässert wird. Abwasser fällt hauptsächlich aus privaten Haushalten an. Typ B weist ein Mischsystem auf, welches Abwasser aus privaten Haushalten, gewerbliches Abwasser sowie Meteorwasser enthält. Typ C weist ebenfalls ein Mischsystem mit Abwasser aus privaten Haushalten, Industrie und Gewerbe sowie Meteorwasser auf. Die Resultate sind wie folgt: für Carbendazim ist Meteorwasser die Hauptquelle, währenddem Diuron hauptsächlich durch Meteorwasser und industrielles Abwasser eingetragen wird. Die privaten Haushalte spielen für den Anfall von Permethrin und TBT im Abwasser eine wichtige Rolle. Für den Eintrag von UV-Filtern sind die privaten Haushalte wichtig. Industrielles Abwasser sowie Meteorwasser können als weitere potenzielle Quellen jedoch nicht ausgeschlossen werden. Das Verbrauchsprofil an den ländlichen Standorten des Typs A, welches sich von den B- und C-Standorten unterscheiden dürfte, könnte eine korrekte Herleitung der Quellen von UV-Filtern erschweren.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	I
VERSION ABRÉGÉE	III
ABSTRACT	V
KURZFASSUNG	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
TABLE DES ANNEXES	XIII
ABRÉVIATIONS	XV
INTRODUCTION	1
I. Le projet SEA	3
I.1. Généralités	3
I.2. Les boues comme indicateur du métabolisme anthropique	3
I.3. Le modèle métabolique	4
II. Objectifs	6
III. Les composés étudiés	8
III.1. Les biocides	8
III.1.1. Généralités	8
III.1.2. Structure et propriétés physico-chimiques	9
III.1.3. Utilisations	11
III.1.4. Toxicité	15
III.1.5. Ecotoxicité	16
III.1.6. Comportement dans l'environnement	22
III.1.6.1. Dégradation	22
III.1.6.2. Distribution et mobilité	27
III.1.6.3. Bioaccumulation	29
III.1.7. Présence dans l'environnement	30
III.1.8. La présence et le devenir des biocides dans les STEPs	34
III.2. Les filtres UV	36
III.2.1. Généralités	36
III.2.2. Structure et propriétés physico-chimiques	38
III.2.3. Utilisations	41
III.2.4. Toxicité	44
III.2.5. Ecotoxicité	45
III.2.6. Comportement dans l'environnement	46
III.2.6.1. Dégradation	46
III.2.6.2. Distribution et mobilité	46
III.2.6.3. Bioaccumulation	46
III.2.7. Présence dans l'environnement	47
III.2.8. La présence et le devenir de ces composés dans les STEPs	47
III.3. Récapitulatif	48
IV. Les systèmes de désapprovisionnement des eaux usées	49
IV.1. Systèmes d'assainissement des eaux urbaines	49
IV.1.1. Le système unitaire	50
IV.1.2. Le système séparatif	50
IV.2. Caractéristiques générales des STEPs	51

IV.2.1. La filière eau	51
IV.2.1.1. Les prétraitements.....	51
IV.2.1.2. Le traitement primaire	52
IV.2.1.3. Les traitements physico-chimiques	53
IV.2.1.4. Le traitement biologique.....	53
IV.2.2. La filière boue.....	55
IV.2.2.1. Epaissement des boues	55
IV.2.2.2. L'hygiénisation.....	55
IV.2.2.3. Stabilisation	55
IV.2.2.4. Le conditionnement des boues	56
IV.2.2.5. Déshydratation des boues	56
IV.2.2.6. Elimination finale des boues.....	56
IV.2.3. Processus d'élimination lors de l'épuration des eaux usées	57
MATÉRIEL ET MÉTHODES	59
I. Monitoring sur la base des boues d'épuration	61
I.1. Le réseau d'observation : caractéristiques des sites	61
I.1.1. Les sites de type A.....	61
I.1.2. Les sites de type B	61
I.1.3. Les sites de type C.....	61
I.2. Prélèvements des échantillons de boues.....	62
I.3. Détermination des flux spécifiques observés dans les boues	63
II. Comportement pendant l'épuration des eaux usées	65
II.1. La STEP de Mittleres Emmental.....	65
II.1.1. Caractéristiques générales et fonctionnement	65
II.1.2. Prélèvements	66
II.1.2.1. Eaux usées, effluent primaire et effluent final	67
II.1.2.2. Boues de l'épaississeur	67
II.1.2.3. Boues activées.....	67
II.1.2.4. Boues hygiénisées et boues du digesteur	67
II.1.2.5. Boues du stockeur	67
II.1.2.6. Surnageant de l'épaississeur	67
II.1.2.7. Surnageant du stockeur	68
II.1.2.8. Prélèvement pour l'étude de la partition des composés entre la phase aqueuse et les particules en suspension.....	68
II.1.3. Débits et temps de séjour	68
II.2. La STEP de Chevilly.....	69
II.2.1. Caractéristiques générales et fonctionnement	69
II.2.2. Prélèvements	69
II.2.3. Débits et temps de séjour	69
II.3. Méthodes d'analyse des flux dans les STEPs	70
II.3.1. Taux d'élimination et bilan de matière	70
II.3.1.1. STEP de Mittleres Emmental.....	70
II.3.1.2. STEP de Chevilly	72
II.3.2. Partition des biocides entre les particules en suspension et la phase aqueuse	72
III. Les méthodes analytiques	73
III.1. Protocole d'analyse des organoétains	73
III.1.1. Extraction des boues de STEPs.....	73
III.1.2. Dérivatisation et purification	73
III.1.3. Détection et quantification	73
III.2. Protocole d'analyse des autres biocides.....	74
III.2.1. Essais préliminaires d'extraction	74
III.2.2. Essais préliminaires de purifications	75

III.2.3. Extraction et purification des boues d'épuration	75
III.2.3.1. Le diuron, la carbendazime et la perméthrine	75
III.2.3.2. L'Irgarol 1051® et l'octhiline	76
III.2.4. Extraction et purification des eaux de STEP.....	76
III.2.5. Dérivatisation.....	76
III.2.5.1. La carbendazime.....	76
III.2.5.2. Le diuron.....	77
III.2.6. Détection et quantification.....	78
III.2.6.1. La carbendazime.....	78
III.2.6.2. Le diuron.....	79
III.2.6.3. L'Irgarol 1051® et l'octhiline	79
III.2.6.4. La perméthrine.....	80
III.3. Analyse des filtres UV dans les boues de STEP.....	80
III.3.1. Extraction et purification	81
III.3.2. Détection et quantification.....	82
III.4. Contrôle qualité des méthodes	83
III.4.1. Généralités	83
III.4.2. Conservations des échantillons	84
III.4.2.1. Conservation des biocides dans les eaux	84
III.4.2.2. Conservation des filtres-UV dans les boues	85
III.4.3. Taux de récupération	86
III.4.4. Limite de détection et limite de quantification	87
III.4.5. Répétabilité	89
III.5. Récapitulatif.....	90
RÉSULTATS ET DISCUSSION	91
I. Monitoring sur la base des boues d'épuration.....	93
I.1. Concentrations des biocides dans les boues	93
I.2. Concentrations des filtres UV dans les boues	96
I.3. Impact de l'épandage des boues sur les organismes du sol.....	99
I.4. Paramètres influençant la concentration des polluants organiques dans les boues	101
I.4.1. Traitement des boues	101
I.4.2. Période d'échantillonnage	103
I.4.3. Temps de séjour dans le stockeur	104
I.5. Récapitulatif.....	107
II. Comportement des biocides pendant l'épuration des eaux usées.....	108
II.1. Filière des eaux.....	108
II.1.1. Concentrations dans les eaux	108
II.1.1.1. STEP de Mittleres Emmental.....	108
II.1.1.2. STEP de Chevilly.....	109
II.1.2. Coefficient de partition	109
II.1.3. Flux journaliers par habitant dans les eaux usées	112
II.1.4. Flux journaliers	114
II.1.4.1. Flux dans les eaux usées, les eaux après décanteur primaire et les eaux épurées....	114
II.1.4.2. Impacts des surnageants en retour	116
II.1.5. Processus d'élimination lors de l'épuration des eaux usées.....	117
II.1.6. Concentrations dans le récepteur aquatique de la STEP de Mittleres Emmental	120
II.2. Filière des boues.....	122
II.2.1. Boues mixtes et boues activées (STEP de Mittleres Emmental), boues fraîches (STEP de Chevilly)	122
II.2.2. Boues épaissies, boues du digesteur, boues hygiénisées et du stockeur	125
II.3. Bilan de matière	127
II.3.1. Bilan de matière dans la filière eau	127
II.3.2. Bilan de matière dans la filière boue.....	129

II.4. Bilan général sur les STEPs	129
II.5. Récapitulatif	133
III. Origines des substances et estimation de la consommation	134
III.1. Carbendazime, diuron, perméthrine et TBT	134
III.1.1. Flux spécifiques dans les boues	134
III.1.2. Influence du devenir dans les STEPs.....	136
III.1.3. Estimation de la consommation	138
III.2. Filtres UV.....	139
III.2.1. Flux spécifiques dans les boues	139
III.2.2. Estimation de la consommation	141
III.3. Récapitulatif	143
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	145
ANNEXES	151
BIBLIOGRAPHIE	209
CURRICULUM VITAE.....	223

TABLE DES ANNEXES

I : Domaines d'utilisation des biocides étudiés selon l'enregistrement des produits à l'OFSP.....	153
II : Annexe 4.13 de l'ordonnance 814.013 sur les substances dangereuses pour l'environnement....	155
III : Concentrations des filtres UV dans des crèmes solaires vendues en Suisse.....	156
IV : Caractéristiques des STEPs du réseau d'observation (2001)	157
V : Caractéristiques des échantillons de boues	158
VI : Debits sur les STEPs de Mittleres Emmental et de Chevilly	159
VII : Temps de séjour sur la STEP de Mittleres Emmental.....	161
VIII : Détermination de la matière en suspension des eaux de STEP.....	162
IX : Protocole d'analyse des biocides	163
X : Analyses chromatographiques des biocides.....	175
XI : Protocole d'analyse des filtres UV dans les boues	188
XII : Analyse chromatographique des filtres UV	190
XIII : Régressions linéaires des dopages	198
XIV : Concentrations des biocides en 2001 dans les boues de STEPs des différents sites du réseau d'observation	201
XV : Concentrations des filtres UV en 2001 dans les boues des STEPs des différents sites du réseau d'observation	202
XVI : Concentrations de la carbendazime et de la perméthrine dans les eaux des STEPs de Mittleres Emmental et de Chevilly	203
XVII : Flux journalier de la carbendazime et de la perméthrine sur les STEPs de Mittleres Emmental et de Chevilly	204
XVIII : Concentrations dans les boues des STEPs de Mittleres Emmental et de Chevilly	205
XIX : Flux dans les boues des STEPs de Mittleres Emmental et de Chevilly.....	206
XX : Flux spécifiques annuels dans les boues d'épuration suivant les différents types de site.....	207

ABRÉVIATIONS

a.i.	ingrédient actif
BCF	facteur de bioconcentration
CECOTOX	Chimie Environnementale et Ecotoxicologie
cm	centimètre
CFF	chemins de fer fédéraux
COD	carbone organique dissous
DAD	détecteur à barrette de diodes
DBO ₅	demande biologique en oxygène
DCO	demande chimique en oxygène
DI	diamètre interne
EC ₅₀	concentration qui produit un certain effet sur 50 % des organismes testés
ECD	détecteur à capture d'électron
ED ₅₀	dose qui produit un certain effet sur 50 % des organismes testés
FPS	facteur de protection solaire
g	gramme
GC	chromatographie gazeuse
GPC	chromatographie d'exclusion stérique
h	heure
ha	hectare
hab	habitant
HAPs	hydrocarbures aromatiques polycycliques
Hc	constante de Henry
HFBA	anhydride de l'acide heptafluorobutyrique
HPLC	chromatographie liquide à haute pression
j	jour
K _d	coefficient de distribution eau/particule en suspension ou d'adsorption
kg	kilogramme
K _{oc}	coefficient de distribution eau/carbone organique
K _{ow}	coefficient de partition octanol/eau
λ	longueur d'onde
L	litre

LC ₅₀	concentration qui tue 50 % des organismes testés (lethal concentration)
LD	limite de détection
LD ₅₀	dose qui tue 50 % des organismes testés (lethal dose)
LOEC	concentration la plus basse à laquelle on observe un effet (low observed effect concentration)
LQ	limite de quantification
4-MBC	méthyle benzilidène camphre
MES	matière en suspension
mg	milligramme
mPa	millipascal
nm	nanomètre
NOEC	concentration sans effet observable (no observed effect concentration)
OMC	octyle méthoxycinnamate
OC	octocrylène
OFEFP	office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage
OFSP	office fédéral de la santé publique
OT	octyle triazone
Pa	Pascal
PAHs	hydrocarbures polyaromatiques
PCBs	biphényles polychlorés
PEC	concentration environnementale prédite
PFPD	détecteur photométrique à flame pulsée
PNEC	concentration sans effet prévisible sur l'environnement (Predicted non effect concentration)
ppb	partie par milliard, parts per billion, 10 ⁻⁹
ppm	partie par million, parts per million, 10 ⁻⁶
ppt	partie par billion, parts per trillion, 10 ⁻¹²
PS	poids sec
PVC	polychlorure de vinyle
sem	semaine
SEA	Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungslangen Observation du métabolisme anthropique dans le bassin versant d'une sélection de stations d'épuration des eaux usées
STEP	station d'épuration des eaux usées

T _{1/2}	temps de demi-vie
TBT	tributylétain
TBTCl	chlorure de tributylétain
TBTF	fluorure de tributylétain
TBTO	oxyde de bis(n-tributylétain)
TPT	triphénylétain
TPTAc	acétate de triphénylétain
TPTOH	hydroxyde de triphénylétain
UIOM	unité d'incinération d'ordures ménagères
UV	ultra violet
V _p	pression de vapeur

INTRODUCTION

I. LE PROJET SEA

I.1. GÉNÉRALITÉS

Dans l'anthroposphère, région en contact avec les activités humaines, divers processus engendrés par celles-ci peuvent être décrits comme un métabolisme (Baccini et Brunner, 1991). De façon analogue à un organisme vivant, notre société puise les substances vitales à son fonctionnement, les transforme puis en rejette les déchets métaboliques. L'anthroposphère interagit donc de façon permanente avec l'environnement, source d'énergie et récepteur des émissions. Les déchets liés à la voie eau sont ici la base de ce travail. Les substances contenues dans les produits utilisés par les ménages privés, les industries, l'artisanat ou celles rejetées dans l'atmosphère se retrouvent en grande partie dans les eaux usées où elles seront entraînées vers les stations d'épuration des eaux usées (STEPs) via le système d'assainissement urbain. La production de composés organiques chimiques pour l'utilisation domestique et industrielle ne cesse de croître. Inévitablement, cette augmentation se répercute sur leur présence et leur concentration dans les effluents et les boues d'épuration. De même que des substances interdites qui persistent dans l'environnement se retrouvent dans les boues. De nombreux polluants organiques (les biphenyles polychlorés ou PCBs ; les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou PAHs...) ont été mis en évidence dans les STEPs aussi bien dans les boues, les eaux usées que dans les effluents (Becker van Slooten et al., 1994 ; Thornton et al., 2001 ; Fauser et al., 2003 ; Marttinen et al., 2003).

Selon les propriétés de ces substances, celles-ci seront dégradées ou transférées aux boues, ou persisteront dans les eaux épurées, inchangées. Certains composés contenus dans des produits d'usage courant peuvent donc s'accumuler dans l'environnement et engendrer des effets nocifs sur les organismes terrestres et aquatiques. Un modèle métabolique décrivant les transferts de substances entre les bassins versants et les STEPs a été élaboré à partir de la méthode des flux de substances effectuée par Baccini et Brunner (1991) et de l'analyse des métaux lourds dans les boues de station d'épuration (Chassot, 1995).

I.2. LES BOUES COMME INDICATEUR DU MÉTABOLISME ANTHROPIQUE

Toute activité anthropique influence la composition des eaux usées qui se répercute sur les boues d'épuration, reflets de notre société. Chassot (1995) a mis en évidence que les boues sont appropriées pour l'observation du métabolisme anthropique à deux conditions : la connaissance des bassins versants et du fonctionnement des STEPs, et la saisie d'un nombre suffisant d'échantillons de boues représentatives. L'Institut de Recherche en Protection de l'Environnement et en Agriculture de Liebefeld a lancé le projet SEA (*Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen*) en 1997. Un réseau d'observation d'environ 30 stations d'épuration situées dans les cantons de Vaud, Fribourg, Berne, Lucerne, Bâle, Argovie et Zurich, a été mis en place. Chaque bassin versant et

chaque STEP ont été caractérisés afin de connaître tous les facteurs et processus influençant la présence des polluants dans les boues : type d'activité dans le bassin versant, structure socio-économique, système de désapprovisionnement des eaux, technologie de traitement, production de boues... A peu près 200 échantillons de boues d'épuration ont été analysés en métaux lourds. Le test en conditions réelles du réseau d'observation a montré que les flux des métaux lourds observés dans les boues d'épuration répondent bien aux émissions dans le bassin versant (Chasot et al., 1999).

De plus, la facilité d'échantillonnage, l'effet mémoire par leur stockage et le facteur de concentration des substances font que les boues sont plus adéquates que les eaux usées et les eaux épurées pour l'analyse du système.

I.3. LE MODÈLE MÉTABOLIQUE

Les eaux polluées, de nature à contaminer les eaux dans lesquelles elles seraient déversées, doivent être raccordées à la station d'épuration centrale (loi sur les eaux - LEaux¹, article 4.f). Elles sont dénommées «eaux usées».

Les boues sont donc particulièrement bien appropriées pour améliorer les connaissances sur l'origine, les flux et la répartition des substances dans l'environnement. L'utilisation des boues d'épuration comme indicateur de l'activité anthropique est possible par l'entremise d'un modèle décrivant les flux entre le bassin versant, la STEP et l'environnement (figure 1-1). Les eaux usées ont quatre origines différentes : les eaux domestiques qui englobent les eaux vannes (toilettes...) et les eaux ménagères (lavage...), les eaux artisanales et industrielles, les eaux de ruissellement (les eaux pluviales en provenance de surfaces rendues imperméables) et les eaux claires.

Les substances transportées par les eaux usées peuvent être rejetées dans l'environnement via les STEPs selon trois voies : celle du sol agricole par l'épandage des boues, celle de l'eau de surface par le rejet des eaux épurées et celle de l'air par les unités d'incinération des ordures ménagères (UIOM) et l'évaporation lors de la phase d'aération du bassin biologique. En Suisse, les boues ne sont plus mises en décharge. Le paramètre central du modèle métabolique est le flux des substances observées dans les boues d'épuration. A l'aide du réseau d'observation il est possible de recenser leur acheminement vers les STEPs via les eaux usées selon les caractéristiques du bassin versant et de déterminer leurs sources. Il est ainsi possible de mettre à disposition un instrument efficace à coûts limités pour :

- La détection précoce de substances problématiques pour l'environnement et la détermination de leurs origines

1. 814.20 Loi fédérale sur la protection des eaux accessible sur : http://www.admin.ch/ch/f/rs/814_20/

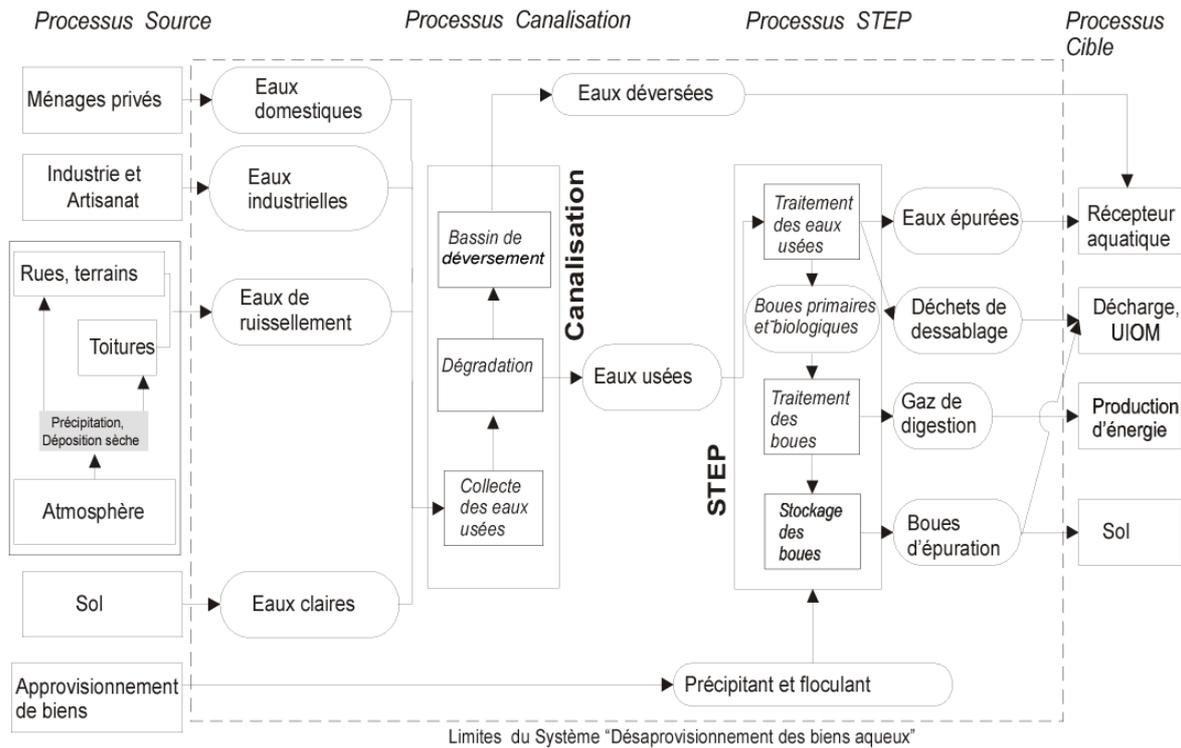


Figure 1-1: Modèle métabolique du système «désapprovisionnement des biens aqueux» (Chassot, 1995)

- La contribution aux mesures préventives afin d'observer l'apport de ces substances et de le limiter
- La réalisation d'un contrôle des mesures prises pour la protection des eaux.

Plusieurs substances ont été analysées à travers le réseau SEA : les muscs polycycliques (Brändli et al., 2003 ; Kupper et al., 2004), les nitro muscs (Herren et Berset, 2000), les PCBs, les PAHs, les pesticides organochlorés (Berset et Herren, 1999), les phthalates (Berset et Holzer, 2001), les nonylphénol polyéthoxylates, les alkyle benzène sulfonates linéaires, les éléments du groupe platine et des métaux lourds (Chassot et al., 1999).

II. OBJECTIFS

Ces dernières années, l'impact sur l'environnement de micro-polluants organiques est considéré d'importance prioritaire. Cependant les connaissances des sources, flux, comportements et du devenir dans l'environnement de certains polluants sont limitées.

Ce projet, mandaté par l'OFEFP (Office Fédéral de l'Environnement, des Forêts et du paysage) ainsi que par 7 cantons (Vaud, Fribourg, Berne, Lucerne, Bâle, Argovie et Zurich), a pour objectif principal l'étude des flux de certains micro-polluants organiques dans les boues d'épuration afin d'améliorer le modèle existant décrivant les flux de substances dans l'anthroposphère entre les biens sources (eaux industrielles, privées et de ruissellement) et les biens cibles (boues d'épuration, eaux épurées). Ce modèle ayant été mis en place par l'analyse de métaux lourds dans les boues d'épuration, il est nécessaire maintenant de travailler avec des micro-polluants organiques afin d'intégrer d'autres paramètres tels que la dégradation, la volatilisation et l'influence des propriétés chimiques des substances sur l'adsorption aux particules des eaux usées. Etant donné que ce modèle est basé sur les flux et sur le comportement des substances dans les STEPs, il est nécessaire de travailler avec des composés chimiquement différents aux utilisations variées et dont les propriétés diverses vont influencer leur évolution dans les STEPs et les bassins versants.

Le travail de ce projet porte sur la détermination des flux dans les boues d'épuration de deux types de polluants organiques : des biocides et des filtres UV. Ces substances, dont la présence dans l'environnement peut poser problème, se trouvent dans des produits usuels (cosmétiques, désherbants, produits vétérinaires...) et peuvent ainsi aboutir via les eaux usées dans les boues d'épuration. Peu de données sont accessibles sur la consommation et l'utilisation de ces produits ; l'analyse des flux par ce modèle est un moyen de mettre en avant des sources potentielles de contamination.

La plupart de ces substances n'ont jamais fait l'objet d'étude dans les boues d'épuration et certaines ont été très peu, voir jamais, analysées dans des matrices environnementales. Ainsi, la première étape de ce projet a été de développer et de mettre en place des **méthodes analytiques** fiables pour doser ces substances dans les **boues**. Puis d'adapter ces méthodes d'analyse pour leur quantification dans les eaux des STEPs.

Afin de permettre une corrélation juste entre les quantités trouvées dans les boues et celles utilisées en amont, il est nécessaire de connaître l'évolution de ces composés à travers les STEPs. Le **transfert des substances** des eaux usées vers les boues d'épuration est un paramètre important pour la modélisation des flux. La deuxième étape de ce projet a donc été d'analyser ces composés dans des STEPs, au niveau de différents traitements, afin d'étudier leurs **comportements et leur devenir** à travers les différents traitements de la STEP.

A l'aide des méthodes d'analyse, des boues d'épuration ont été analysées afin de déter-

miner dans une troisième étape les **flux spécifiques** des composés dans 12 STEPs du réseau d'observation. La comparaison des flux en fonction des caractéristiques des sites d'observation permettent d'en déduire les **sources potentielles d'émission** de ces composés dans les eaux usées des STEPs.

III. LES COMPOSÉS ÉTUDIÉS

III.1. LES BIOCIDES

III.1.1. Généralités

N'importe où se trouve une source de nutriments ou de moisissures, des organismes comme les bactéries, les algues, les levures, les insectes... se développent. Ces organismes peuvent altérer des matériaux, interférer avec les procédés industriels en endommageant le matériel et avoir un impact sur la santé humaine. La principale défense contre ces organismes sont les produits biocides.

Selon la directive européenne concernant la mise sur le marché des produits biocides (98/8/CE¹), les biocides sont définis comme *«les substances actives ou préparations contenant une ou plusieurs substances actives, qui sont présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur, qui sont destinées à détruire, à repousser ou à rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique»*. Il existe 5 classes de biocides (D'Arcy, 2002) :

- les bactériostatiques qui limitent la prolifération des bactéries
- les bactéricides qui éliminent les bactéries
- les fongicides qui protègent de la dégradation par les champignons
- les algicides qui protègent de la dégradation par les algues
- les insecticides qui détruisent les insectes nuisibles

Ils sont utilisés dans une vaste gamme de produits industriels et domestiques (désinfectant, protecteur du bois, produits antisalissure...) pour tuer ou inhiber la croissance d'organismes vivants nuisibles. L'utilisation de biocides se fait dans divers endroits ; dans les hôpitaux, les laveries, les cuisines, les piscines.... Leur fonction principale étant de détruire des organismes, ces substances rejetées dans l'environnement sont susceptibles d'être nuisible pour le milieu vivant. Dans le cadre de ce projet, la carbendazime, le diuron, l'Irgarol 1051®, l'octhiline, la perméthrine, le tributylétain et le triphénylétain, aux nombreuses utilisations industrielles et domestiques, ont été étudiés.

Le terme biocide réfère à une application non agricole. Néanmoins, dans les substances étudiées certaines, telles que la carbendazime, le diuron, la perméthrine et le triphénylétain, sont utilisées comme pesticide (produit chimique destiné à lutter contre les parasites animaux et

1. accessible sur : <http://ecb.jrc.it/biocides/>

végétaux nuisibles aux cultures¹) dans les produits phytosanitaires.

III.1.2. Structure et propriétés physico-chimiques

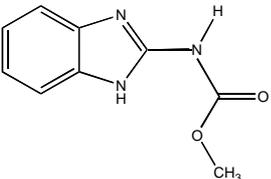
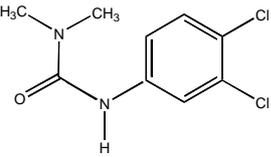
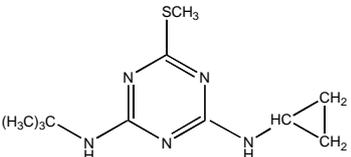
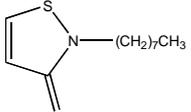
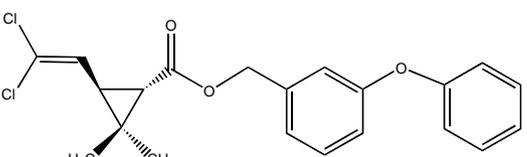
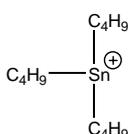
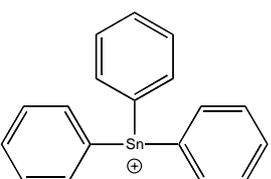
Le tableau 1-1 répertorie les propriétés de ces composés qui font partie de différentes familles chimiques et biocidiques :

- La carbendazime est un fongicide systémique de la famille des benzimidazoles qui inhibe la synthèse de bêta-tubuline,
- Le diuron est un algicide et un herbicide systémique de la classe des phénylurées qui inhibe la photosynthèse par le blocage du transfert d'électrons,
- L'Irgarol 1051® est un algicide de la famille des triazines qui inhibe le transport d'électrons lors de la photosynthèse,
- L'octhiline est un fongicide et un bactéricide de la famille des isothiazolones,
- La perméthrine est un insecticide de la famille des pyréthroides qui paralyse le système nerveux des insectes en bloquant les canaux sodiques, les transmissions synaptiques et l'ATPase. La perméthrine est un composé synthétique similaire à l'insecticide naturel le pyrethrum provenant du chrysanthème, mais elle reste active plus longtemps par rapport à son analogue naturel,
- Le tributylétain (TBT) et triphénylétain (TPT) sont des fongicides et algicides de la famille des organoétains.

A part l'octhiline et le diuron qui sont considérés comme moyennement solubles, ces substances sont difficilement solubles voir pratiquement insolubles (perméthrine) dans l'eau. Leurs pressions de vapeur (V_p) suggèrent que dans l'atmosphère elles existent principalement sur les matières en suspension et sont éliminées puis rejetées dans l'environnement par déposition sèche ou humide. De plus, les constantes de Henry (H_c) déterminées étant faibles (<1), une évaporation de ces substances de l'eau devrait être minime. D'après leur coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$), on peut s'attendre à une bioaccumulation faible (carbendazime) à élevée (perméthrine, très apolaire) dans l'environnement. Le diuron se décompose à une température de 180-190 °C. La carbendazime et l'Irgarol 1051® sont des bases faibles : pKa de 4,53 (Mazellier et al., 2002) et de 5,2 respectivement (KEMI, 1992a). La perméthrine comporte 4 stéréoisomères (figure 1-2).

1. Le Petit Larousse illustré 1999. © Larousse, 1998.

Tableau 1-1: Propriétés et structures des biocides étudiés

<p>Carbendazime (N° CAS : 10605-21-7)</p> 	<p>M (g/mol) 191,2 Solubilité eau (mg/L) 8 (24°C, pH7) (a) Log Kow 1,51 à pH 7 (a) Vp (mPa) 0,15 (25°C) (a) Henry (Pa m³ mol⁻¹) 3,5.10⁻³ (b)</p>
<p>Diuron (N° CAS : 330-54-1)</p> 	<p>M (g/mol) 233,1 Solubilité eau (mg/L) 36,4 (25°C) (i) Log Kow 1,97 - 2,75 (a)(c)(j) Vp (mPa) 1,1.10⁻³ (25°C) (a) Henry (Pa m³ mol⁻¹) 7,0.10⁻⁶ (b)</p>
<p>Irgarol 1051® (N° CAS : 28159-98-0)</p> 	<p>M (g/mol) 253,4 Solubilité eau (mg/L) 7 (25°C, pH7) (d) Log Kow 3,95 (d) Vp (mPa) 8,8.10⁻²(25°C) (d) Henry (Pa m³ mol⁻¹) 3,2.10⁻³ (b)</p>
<p>Octhilinone (N° CAS : 26530-20-1)</p> 	<p>M (g/mol) 213,3 Solubilité eau (mg/L) 500 (25°C) (a) Log Kow 2,45 (a) Vp (mPa) 4,9 (25°C) (a) Henry (Pa m³ mol⁻¹) 2,09.10⁻³ (b)</p>
<p>Perméthrine (N° CAS : 52645-53-1)</p> 	<p>M (g/mol) 391,3 Solubilité eau (mg/L) 0,005 (25°C) (e) Log Kow 6,5 (e) Vp (mPa) 1,97.10⁻³(25°C) (f) Henry (Pa m³ mol⁻¹) 0,154 (b)</p>
<p>Tributylétain (N° CAS : 1461-22-9 -TBTCI)</p> 	<p>M (g/mol) 289,7 Solubilité eau (mg/L) 1 à 100 (g) Log Kow 3,18 - 3,84 (g) Vp (mPa) 9.10⁻² - 9 (g) Henry (Pa m³ mol⁻¹) -</p>
<p>Triphénylétain (N° CAS : 639-58-7 - TPTCI)</p> 	<p>M (g/mol) 349,7 Solubilité eau (mg/L) 1-78 (h) Log Kow 2,02 - 4,4 (h) Vp (mPa) 4,7.10⁻² - 1,9 (g) Henry (Pa m³ mol⁻¹) -</p>

(a) Anonymus, 1997, (b) Calculé : Pression de vapeur (en Pa) X masse molaire / solubilité (en mg/L), (c) Verschueren, 1996, (d) Ciba-Geigy, 1995, (e) Schimmel et al., 1983, (f) Laskowski, 2002, (g) WHO, 1990b, (h) Fent, 1996a, (i) Jirkovsky et al., 1997, (j) Field et al., 2003

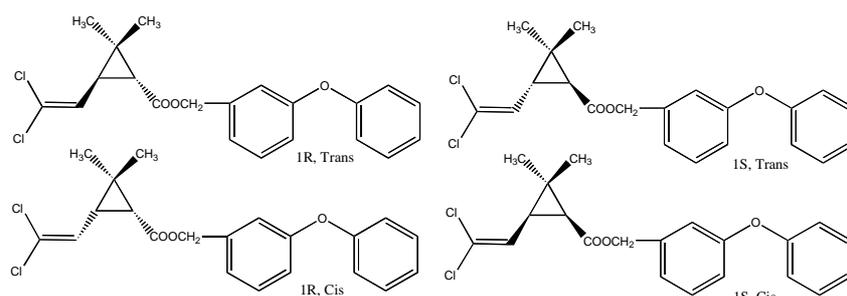


Figure 1-2: Structure des quatre stéréo-isomères de la perméthrine

L'isomère (1R, cis) suivi de l'isomère (1R, trans) sont les insecticides les plus actifs. La solubilité dans l'eau des deux isomères cis et trans est proche : 0,003 mg/L pour l'isomère cis et 0,006 mg/L pour le trans (Laskowski, 2002).

Les propriétés des organoétains dépendent du pH, de la température et des anions présents qui déterminent leur spéciation. Dans l'eau de mer, il est considéré que trois espèces du TBT restent en équilibre : hydroxyde, chlorée et carbonate (WHO, 1990b). A un pH inférieur à 7,0, les formes prédominantes sont le $\text{Bu}_3\text{SnOH}_2^+$ et le Bu_3SnCl ; à pH 8, le Bu_3SnCl , le Bu_3SnOH et le $\text{Bu}_3\text{SnCO}_3^-$ coexistent et à pH en dessous de 10, le Bu_3SnOH et le $\text{Bu}_3\text{SnCO}_3^-$ prédominent.

III.1.3. Utilisations

L'Europe est le deuxième consommateur de biocides (26 % du marché) précédée par l'Amérique du Nord (43 %). Les domaines d'utilisation les plus importants en 2002 sont donnés dans la figure 1-3. Il en ressort que l'utilisation de biocides pour la protection du bois domine le marché.

Lors d'un inventaire de l'utilisation des biocides au Danemark en 1998/99 (Lassen et al., 2001), la consommation des substances actives dans les produits biocides a été estimée entre 3 600 et 5 530 tonnes par an. De telles données ne sont pas disponibles pour la Suisse. Néanmoins, la demande industrielle de biocides en Europe est devancée par l'Allemagne (25 % du marché), suivie de l'Angleterre, la France et les pays nordiques (15 % du marché). Quatre pour-cent du marché européen est représenté par la Suisse (Martin, 2002).

Suite à la directive Européenne 98/8/CE un programme de travail a été établi afin de faire un examen systématique de toutes les substances actives se trouvant sur le marché (Règlement (CE) N° 2032/2003) dans lequel apparaît une liste des substances actives existantes identifiées ainsi que les produits les contenant et faisant partie du programme. Le tableau 1-2 donne les types de produits notifiés pour les biocides étudiés.

La loi sur les toxiques en Suisse régit la mise sur le marché des substances toxiques ainsi

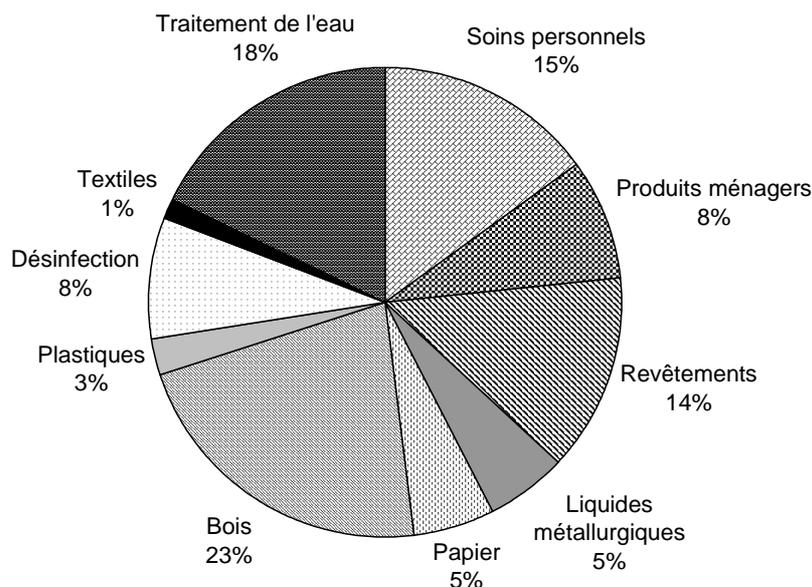


Figure 1-3: Répartition de la consommation européenne des biocides selon les secteurs (D'Arcy, 2002)

que les produits qui les contiennent. Les substances et produits chimiques doivent faire l'objet d'une déclaration accompagnée de leur composition, doivent être classés et étiquetés en fonction de leur toxicité. Toutes les substances pouvant présenter un risque pour l'homme et les animaux sont obligatoirement déclarées à l'Office Fédéral de la Santé Public (OFSP). L'annexe I page 153 répertorie les domaines d'utilisation ainsi que le type d'utilisation (professionnel ou publique) des produits enregistrés à l'OFSP depuis 1970 contenant les biocides faisant l'objet de cette étude (communication personnelle de M Steffen Wengert de l'OFSP). Des données plus précises sur les quantités utilisées ainsi que les produits vendus en Suisse ne sont pas disponibles.

• La carbendazime

En 1991, la vente mondiale du bénomyle et de la carbendazime est estimée à 50 % et 20 % respectivement de la vente totale de fongicide de la famille des benzimidazoles. La carbendazime est un des fongicides de cette famille le plus utilisé dans le monde (WHO, 1993b). En 1988, la vente totale de carbendazime est évaluée à 3600 tonnes (IPCS, 1993). Elle est utilisée comme préservateur de peintures, d'enduits, de mastics, de textiles...

• Le diuron

Le diuron est utilisé en agriculture et il est retrouvé dans des produits pour la protection du bois, pour le traitement de surfaces, le traitement de l'eau et l'entretien des automobiles, dans des herbicides pour particulier etc. La vente de diuron comme désherbant urbain pour les rues et places est interdite en Suisse depuis 1994 (Gerecke et al., 2002, Chèvre, 2003). De plus, les chemins de fer fédéraux (CFF) ont stoppé l'utilisation du diuron comme herbicide sur les rails à partir de 1993 (CFF, 2000).

Tableau 1-2: Type de produits contenant les biocides étudiées

Type de produits selon la directive européenne 98/8/CE	Composés
Désinfectants utilisés dans le domaine privé et dans le domaine de la santé publique (désinfection de l'air, des surfaces... dans les lieux privés, publics et industriels y compris les hôpitaux)	P
Produits biocides destinés à l'hygiène vétérinaire	P
Désinfectants pour les surfaces en contact avec les denrées alimentaires et les aliments pour animaux (désinfecter du matériel, des conteneurs... utilisés pour la production, le stockage ou la consommation...)	O
Désinfectants pour l'eau de boisson	P
Produits de protection utilisés à l'intérieur de conteneurs (pour protéger les produits manufacturés, autres que les denrées alimentaires....)	D, C, O
Produits de protection pour les pellicules (pour protéger les pellicules ou les revêtements)	D, C, I, O
Produits de protection du bois	O, P, TBTO
Produits de protection des fibres, du cuir, du caoutchouc et des matériaux polymérisés	C, I, O, P
Protection des ouvrages de maçonnerie	D, C, I, O
Protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication	C, O
Produits antimoisissures	C, O
Produits de protection des fluides utilisés dans la transformation des métaux	C, O
Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropodes	P
Répulsifs et appâts	P
Produits antisalissure	D, I
Fluides utilisés pour l'embaumement et la taxidermie	P

C : carbendazime, D : diuron, I : Irgarol 1051®, O : octhiline, P : perméthrine et TBTO : oxyde de bis(tributylétain)

• L'Irgarol 1051®

L'Irgarol 1051® remplace les organoétains dans les peintures antisalissure. Il est aussi utilisé dans les peintures émulsives, entre autre dans les peintures pour les murs extérieurs. La concentration de l'Irgarol 1051® dans les formulations de peinture est de 1,5 à 3 % (Hall et al., 1999).

• L'octhiline

Dans l'étude danoise sur les biocides, 5 produits enregistrés contiennent l'octhiline comme préservatif de produits finis (préservatif du cuivre, de l'eau dans les systèmes de refroidissement, de réchauffement...) et les pourcentages de substance active dans les produits sont compris entre 0,005 et 0,007 (Lassen et al., 2001). Sharpell (1980) cite son application dans le latex et les peintures à l'huile, comme produit de protection utilisé dans les conteneurs de peinture et pour le traitement des peaux. L'octhiline a été récemment introduite comme biocide dans les procédés de fabrication du papier (Simpson, 2002). Elle est aussi retrouvée dans des

adhésifs pour papier peint à des concentrations de 5,9 à 133 µg/g (Nakashima et al., 2000).

• La perméthrine

La perméthrine a été synthétisée pour la première fois en 1973 et mise sur le marché en 1977 comme une pyréthroïde photostable. Approximativement 335 tonnes de perméthrine sont utilisées en 1984 dans le monde contre 600 tonnes en 1983 (WHO, 1990a). Elle est retrouvée dans des nébulisateurs et pulvérisateurs domestiques d'insecticide, des pulvérisateurs pour chien et chat contre les puces, des insecticides et répulsifs pour protéger les habits contre les mites etc. (NPFC, 1997).

• Les organoétains

En 1980, l'utilisation mondiale des organoétains était de 30 000 tonnes dont 67 % comme stabilisateur de PVC, 10 à 13 % comme préservatif du bois, 6,6 à 10 % pour les peintures antisalissure et moins de 6,6 % pour d'autres utilisations (WHO, 1990b). En 1996, la production mondiale est estimée à 50 000 tonnes par an et l'utilisation comme biocide des organoétains tri-substitués est approximativement de 8000 tonnes par an (Fent, 1996a). L'utilisation du TBT date de 1950. La production mondiale de TBT est passée de 35 000 tonnes en 1995 à 5 000 tonnes en 2000. En 1992, en Angleterre, sur un marché total de 1000 tonnes, environ 90 % était utilisé pour la production de peintures antisalissure, 10 % pour la protection du bois et le reste (<0,5 %) était utilisé pour le PVC (Anonymus, 2003). La production annuelle en Allemagne est estimée à 2000 tonnes dont 70 % sont exportés.

Le tributylétain est utilisé dans des polymères en PVC comme stabilisateur, dans des peintures antisalissure, des produits de protection du bois, de charpente, des textiles et de matériaux (pierre, cuir, papier), dans les systèmes de refroidissement, dans les peintures dispersives et en agriculture. Le triphénylétain est lui utilisé comme antimite, phytosanitaire (triphénylétain acétate autorisé en Suisse) et dans les peintures antisalissure (Evans et Karpel, 1985 ; Fent, 1996a). L'utilisation de peintures antisalissure contenant du tributylétain et du triphénylétain est interdite en Suisse selon l'annexe 4.13 de l'ordonnance 814.013 sur les substances dangereuses pour l'environnement mise en vigueur le 1^{er} juillet 1988 (annexe II page 155), du fait de leur forte écotoxicité pour le milieu aquatique. Néanmoins dans la communauté européenne, l'utilisation des organoétains dans les peintures antisalissure était autorisée jusqu'en 2003 (directive 2002/62/CE¹) pour les bateaux de plus de 25 m. Une étude sur le lac Léman au niveau du Bouveret, montre la possibilité qu'il existe en Suisse une utilisation illicite de peintures antisalissure à base d'organoétains (Jaccard, 2002). Dans un projet d'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques (ORRChim), il est mentionné l'interdiction future de mettre sur le marché ou d'employer dans des vernis ou pour les eaux industrielles, des produits contenant des trialkylétains et des triarylétains à l'état «libre». L'utilisation du TBT dans les textiles reste très

1. accessible sur http://www.mer.equipement.gouv.fr/administration/03_internat/09_textes_ref/directive_2002-62.pdf

vague et peu documentée, il n'en n'est pas moins qu'un scandale a éclaté en 2000 sur la présence du TBT à des concentrations de 2,2 ng/g dans les maillots de l'équipe de football allemande Borussia Dortmund.

III.1.4. Toxicité

• La carbendazime

La carbendazime présente une faible toxicité aiguë. Les valeurs de LD₅₀ (letal dose, dose tuant 50 % des organismes testés) déterminées sur plusieurs espèces exposées par différentes voies sont comprises entre 2000 et 12 000 mg/kg. Des gavages de rats sur 90 jours ont permis de fixer la dose sans effet observable à 16 mg/kg/j pour une exposition de brève durée (WHO, 1993b). A l'issue d'une étude d'alimentation où des rats mâles et femelles avaient reçu 2500 mg de carbendazime par kg de nourriture, une réduction du nombre des érythrocytes ainsi que du taux d'hémoglobine et de l'hématocrite a été observée. Aucun effet toxique sur le foie n'a été constaté. Parmi les rats mâles qui avaient reçu de la carbendazime à raison de 2500 mg, ou davantage, par kg de nourriture, une augmentation peu importante du nombre de cas d'atrophie testiculaire diffuse et de prostatite a été observée. Chez le rat, la dose sans effet observable est de 500 mg/kg de nourriture. La carbendazime est potentiellement mutagène mais les informations actuelles ne permettent pas de mettre en évidence de façon fiable la génotoxicité et la mutagénicité.

• Le diuron

La diuron est faiblement toxique pour les mammifères (LD₅₀-orale-rat = 3400 mg/kg et LD₅₀-dermale-lapin > 2000 mg/kg, Anonymus, 1997) mais est tératogène à fortes doses (ETN, 1996a). Des effets chroniques attribués à des doses moyennes et fortes de diuron sont une augmentation de la mortalité, un retard du développement, l'anémie, le changement de la structure chimique du sang.

• L'Irgarol 1051®

L'Irgarol 1051® a une faible toxicité sur les mammifères avec des LD₅₀ orale de 5000 mg/kg et dermale supérieure à 2000 mg/kg (Ciba-Geigy, 1995).

• L'Octhilinone

Peu de données sont accessibles sur la toxicité de l'octhilinone. La LD₅₀ pour un test de toxicité aiguë par voie orale sur le rat est de 1470 mg/kg (Anonymus, 1997). Des allergies dermatites par contact sont diagnostiquées sur l'homme (Mathias et al., 1983).

• La perméthrine

La perméthrine n'a qu'une toxicité aiguë modérée pour les mammifères, la LD₅₀ par voie orale varie considérablement selon les espèces, le poids et le rapport des isomères cis/trans (430

à 4000 mg/kg WHO, 1990a). Des études sur des animaux suggèrent que la perméthrine serait plus toxique pour les nouveau nés que pour l'homme adulte. L'isomère cis est plus toxique que l'isomère trans pour les rats et les souris (Miyamoto, 1976). Les signes d'intoxication aiguë apparaissent en deux heures et persistent jusqu'à trois jours. La perméthrine chez les mammifères est rapidement métabolisée et est complètement éliminée en 12 jours. Elle est faiblement toxique par voie dermale. A forte dose la perméthrine peu affecter le système nerveux. Une diminution de la fertilité des rates et des effets sur le système immunitaire de certains animaux ont été observés (ETN, 1996b). L'UKEA (United Kingdom Environment Agency), l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) et le JEA (Japan Environmental Agency) ont classé la perméthrine comme disrupteur endocrinien (Birkett et Lester, 2003).

• Les organoétains

Le TBT et le TPT sont modérément toxiques par voie orale et voie dermale. Pour les souris et les rats, la LD₅₀ par ingestion de TBTO est de 44 à 234 mg/kg (WHO, 1990b) et par ingestion de TPTOH elle est de 110 à 209 mg/kg (Anonymus, 1997). Dans la souris, le TBTO est excrété via les fèces ce qui indique une faible absorption par le corps. Le temps de demi-vie dans les tissus de mammifères est de 23 à 30 jours (WHO, 1990b). L'UKEA (United Kingdom Environment Agency), l'USEPA (United States Environmental Protection Agency), l'OSPAR (Oslo and Paris commission) et le JEA (Japan Environmental Agency) ont classé le TBT comme disrupteur endocrinien (Birkett et Lester, 2003).

III.1.5. Ecotoxicité

• La carbendazime

La carbendazime est très toxique pour le milieu aquatique (tableau 1-3) mais reste faiblement biodisponible grâce à sa forte adsorption sur les sédiments. Après 7 jours dans un milieu aquatique en anaérobiose, 98 % de la carbendazime est liée au sédiment (WHO, 1993b). Les espèces benthiques sont les plus susceptibles d'être exposées à la carbendazime.

Cuppen et al. (2000) ont étudié la réponse des macroinvertébrés d'un microcosme aquatique exposé à différentes concentrations de carbendazime pendant 4 semaines. La communauté macroinvertébrée est sérieusement affectée par l'application de la carbendazime. Les macroinvertébrés de la classe des turbellariés (vers plats *Dugesia lugubris* - Concentration sans effet observable ou NOEC de 3,3 µg/L), oligochètes (vers annélides *Dero sp.* NOEC de 3,3 µg/L) et hirudinées (sangue *Alboglossiphonia heteroclita* NOEC de 3,3 µg/L) ainsi que l'amphipode *Gammarus pulex* (NOEC de 33 µg/L) et l'escargot *Bithynia tentaculata* (NOEC de 33 µg/L) sont les plus sensibles. Tandis que la population d'escargots *Bithynia* diminue, celle d'autres gastéropodes augmente en présence de carbendazime. Elle affecte donc la structure de l'écosystème aquatique, directement en provoquant la réduction du zooplancton et de macro-invertébrés et indirectement en stimulant la croissance du phytoplancton (par la réduction des consommateurs) et des macrophytes (par l'élimination des organismes pathogènes) (Van den Brink, 2000).

Une NOEC de 500 µg/L a été déterminée sur l'algue verte *Selenastrum capricornutum* et de 13 µg/L pour le crustacé *Daphnia magna* (WHO, 1993b). Lors d'essais sur la toxicité chronique de la carbendazime sur un microcosme aquatique extérieur, Cuppen et al. (2000) déterminent une NOEC sur l'ensemble de la communauté macroinvertébrée de 3,3 µg/L. Sachant que lors de cet essai, des NOECs inférieures à 3,3 µg/L (concentration la plus basse testée) ont été déterminées pour trois organismes. Un facteur 10 a été utilisé pour le calcul de la concentration sans effet prévisible (PNEC) dont la valeur est de 0,33 µg/L.

Tableau 1-3: Toxicité de la carbendazime pour les organismes aquatiques (µg/L) et terrestres (mg a.i./kg PS)

	Endpoint	Durée	Organismes et espèces	EC ₅₀ ^a	Réf.	
Aquatique	survie	48h	crustacé <i>Daphnia magna</i>	320	(b)	
	survie	96h		<i>Daphnia magna</i>		91-399
	survie	48h		<i>Gammarus pulex</i>		1041
	survie	96h		<i>Gammarus pulex</i>		177
	survie	48h	turbellarié <i>Dugesia lugubris</i>	876		
	survie	96h		134		
	survie	48h	oligochète <i>Dero digitata</i>	980		
	survie	96h		<i>Stylaria lacustris</i>		821
	survie	96h	poisson truite arc-en-ciel – <i>Oncorhynchus mykiss</i>	410	(c)	
	survie	96h		poisson chat – <i>Ictalurus punctatus</i>		19
	croissance	72h	algue <i>Scenedesmus subspicatus</i>	419	(e)	
	croissance	72h	algue <i>Selenastrum capricornutum</i>	1300	(d)	
	Terrestre	survie	7j	crustacé <i>Daphnia magna</i>	61	(b)
couleur et flotaison		7j	<i>Gammarus pulex</i>		53	
		21j			16	
réponse aux stimuli tactiles		25/28j	gastropode <i>Bithynia tentaculata</i>	8130		
		7j	turbellarié <i>Dugesia lugubris</i>	22		
				21j	14	
survie	28j	ver <i>Lumbricus rubellus</i>	6,4	(f)		
survie	56j	nématodes	12,6	(g)		
abondance	16j	vers de terre	3,1-65,1			
biomasse	16j	vers de terre	1,36-46,0			
survie	14j	ver <i>Lumbricus terrestris</i>	0,9			
survie	28j	ver <i>Lumbricus terrestris</i>	2,6			
abondance	16 sem	nématodes omnivores	1,24-9,63		(h)	

a. concentration qui produit un certain effet sur 50 % de la population

(b) van Wijngaarden et al., 1998, (c) Palawski et Knowles, 1984, (d) WHO, 1993b, (e) Anonymus, 1997,

(f) Burrows et Edwards, 2004, (g) Rombke et al., 2004, (h) Moser et al., 2004

La carbendazime est connue pour sa forte toxicité envers les vers de terre. Des effets aigus (principalement mortalité) sont observés avec des concentrations allant de 0,9 à 5,7 mg d'ingré-

dient actif (a.i.) par kg de sol, en utilisant différentes espèces de ver, temps de test et substrat. Les effets chroniques apparaissent à des concentrations entre 0,6 et 1,9 mg a.i./kg de sol. Une étude sur l'effet de la carbendazime sur la diversité des vers de terre dans divers sols, montre que le *Lumbricus terrestris* et *Lumbricus rubellus* sont les plus sensibles. La NOEC sur l'abondance varie de 2,16 à >87,5 kg a.i./ha (Rombke et al., 2004). La population de nématodes et de vers de terre est affectée de façon significative par la carbendazime contrairement à l'activité microbienne (Burrows et Edwards, 2004). La biomasse des vers de terre (*Lumbricus rubellus*) est le paramètre le plus sensible avec une EC₅₀ de 1,9 a.i. mg/kg poids sec (PS) après 28 jours de traitement. Moser et al. (2004) déterminent une NOEC pour l'effet de la carbendazime sur l'abondance des nématodes omnivores de 0,48 à 12,93 mg a.i./kg PS. Les NOECs pour l'effet de la carbendazime pendant 16 semaines sur les communautés de collemboles et de mites varient de 0,36 à 87,5 kg a.i./ha (Koolhaas et al., 2004). Weyers et al. (2004) déterminent des PNECs, selon différentes méthodes, de 0,053 et 0,015 mg a.i./kg PS avec un facteur d'extrapolation de 10 et une PNEC de 0,254 mg a.i./kg PS avec un facteur d'extrapolation de 5.

• Le diuron

Le diuron est un important inhibiteur de croissance du phytoplancton. Les quelques valeurs regroupées dans le tableau 1-4 montrent qu'il est moins toxique pour les poissons (sauf pour la carpe) que pour les invertébrés aquatiques. La PNEC a été évaluée à 6 ng/L avec un facteur d'extrapolation de 10 (Chèvre, 2003).

Tableau 1-4: Toxicité du diuron pour les organismes aquatiques

Endpoint	Durée	Organismes et espèces		EC ₅₀ (µg/L)	Réf.
survie	96h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	400	(b)
survie	96h		<i>Daphnia pulex</i>	17 900	(c)
survie	24h		<i>Daphnia magna</i>	1400	(a)
survie	96h		<i>Gammarus fasciatus</i>	700	
survie	96h		<i>Gammarus lacustris</i>	160	
survie	48h	poisson	truite arc-en-ciel- <i>Oncorhynchus mykiss</i>	4300	(a)
survie	96h		carpe - <i>Cyprinus carpio</i>	610	
survie	96h		crapet Arlequin - <i>Lepomis macrochirus</i>	5800	
survie	96h		tête de boule - <i>Fathead minnow</i>	14 200	
croissance	10j	algue	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	10-20	(a)
croissance	96h		<i>Scenedesmus quadricaudata</i>	100	(b)
survie	7j	crustacé	<i>Daphnia pulex</i>	7100	(c)
survie	10j	poisson	tête de boule juvénils- <i>Fathead minnow</i>	27 100	

(a) Verschueren, 1996, (b) Flum et Shannon, 1987, (c) Nebeker et Schuytema, 1998

Pour les organismes du sol, des tests de toxicité chronique de 28 jours effectués dans nos laboratoires sur les collemboles (*Folsomia candida*) donne une EC₅₀ de 19,7 mg a.i./kg PS pour la reproduction et de 279 mg a.i./kg PS pour la survie (communication personnelle de Campiche

S. d'après les données de Neddad, 2003) . La NOEC est estimée à 10 mg a.i./kg PS. Ainsi une PNEC de 100 µg a.i./kg PS a été estimée avec un facteur 100 d'extrapolation. Un test de toxicité aiguë sur le ver *Eisenia foetida* donne une LC₅₀ supérieure à 1000 µg/cm² (Roberts et Dorough, 1984).

• L'Irgarol 1051®

L'Irgarol 1051® a une forte toxicité pour les algues et une toxicité plus faible pour les poissons et crustacés (tableau 1-5). Dahl et Blanck (1996) déterminent lors d'un test de 21 jours une NOEC de 16 ng/L pour la communauté de periphytons marins. Une étude de la toxicité à court terme de l'Irgarol 1051® dans le lac Léman met en évidence une toxicité plus faible pour les macrophytes (concentration la plus basse avec effet observable, ou LOEC, sur l'inhibition de synthèse de 2,5 à 25,3 µg/L) que pour les algues (LOEC de 8 à 80 ng/L) et à long terme l'Irgarol 1051® provoque un changement de structure de la communauté du phytoplancton avec une NOEC de 7,6 ng/L (Nystrom et al., 2002).

Tableau 1-5: Toxicité de l'Irgarol 1051® pour les organismes aquatiques

	Endpoint	Durée	Organismes et espèces		EC ₅₀ (µg/L)	Réf.
TA ^a	survie	48h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	5300	(c)
	survie	96h	poisson	truite arc-en-ciel – <i>Oncorhynchus mykiss</i>	790	
	survie	96h		crapet Arlequin – <i>Lepomis macrochirus</i>	2600	
TC ^b	croissance	3j	algue	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	4,03	(c)
	croissance	5j		<i>Selenastrum capricornutum</i>	1,26	(d)
	croissance	5j		<i>Navicula pelliculata</i>	0,09	
	croissance	14j	macrophyte	<i>Lemna gibba</i>	1,65	

a. TA : toxicité aiguë

b. TC : toxicité chronique

(c) Hall et al., 1999, (d) KEMI, 1994

• L'octhiline

Comme pour les données toxicologiques, peu de résultats de tests écotoxiques sont accessibles pour l'octhiline. Néanmoins, ceux rapportés par le Pesticide Manual (Anonymus, 1997) montrent une forte toxicité pour le milieu aquatique (tableau 1-6).

Tableau 1-6: Toxicité aiguë de l'octhiline pour les organismes aquatiques

Endpoint	Durée	Organismes et espèces		EC ₅₀ (µg/L)
survie	48h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	180
survie	96h	poisson	truite arc-en-ciel – <i>Oncorhynchus mykiss</i>	65
survie	96h		crapet Arlequin – <i>Lepomis macrochirus</i>	196

• La perméthrine

La truite arc-en-ciel exposée à une concentration sublétales de perméthrine dans l'eau

(0,09 à 0,35 µg/L) et dans la nourriture (85 à 350 µg/kg) pendant 20 et 40 jours, montre des changements histologiques au niveau des branchies : séparation épithéliale ou nécrose, fusion des lamelles branchiales secondaires adjacentes, augmentation du nombre des cellules des muqueuses etc. (Kumaraguru et al., 1982). Solomon et al. (2001) ont analysé la distribution des données sur la toxicité de la perméthrine pour les organismes aquatiques ce qui donne un 10^{ème} de centile pour tous les organismes d'eau douce, les arthropodes et les vertébrés d'eau douce d'une valeur de 220, 170 et 1400 ng/L respectivement. La distribution des données de toxicité sur tous les organismes montre que les mollusques sont les moins sensibles tandis que l'espèce la plus sensible est un crustacé (*A.bahia*).

Le tableau 1-7 résume quelques résultats de tests écotoxiques. Lors d'essais sur terrain et en utilisation normale, cette forte toxicité potentielle ne se manifeste pas du fait de la forte adsorption du composé par les sédiments et de sa décomposition rapide (WHO, 1990a). Ortego et Benson (1992) montrent que des interactions de la perméthrine avec les acides humiques et flaviques peuvent altérer la toxicité de la perméthrine en milieu aquatique. Kaushik et al. (1985) ont investi l'effet de la perméthrine sur le zooplancton pélagique dans un lac de 10 ha. Le Macrozooplancton (daphnie et copépodes) sont les plus sensibles. Leur nombre passe de 100-1000 dans le bassin non traité à 1-10 dans un bassin traité à une concentration nominale de 0,5 µg/L. Chez le microzooplancton (rotifères) la toxicité aiguë ne se manifeste qu'à la concentration de 50 µg/L. Après 30 jours sans traitement, la population de macrozooplancton retourne à la normale d'un point de vue quantitatif mais la diversité des espèces zooplanctoniques reste réduite. Siegfried (1993) a comparé la toxicité de la perméthrine vis à vis des insectes aquatiques et terrestres. Les insectes aquatiques sont généralement plus sensibles avec des LD₅₀ variant de 0,73 à 5,2 ng a.i./mg de poids corporel pour les organismes aquatiques et de 3,9 à 69 ng a.i./mg de poids corporel pour les insectes terrestres. La perméthrine est toxique pour les abeilles : 24h-LD₅₀-orale : 98 ng/abeille (Anonymus, 1997). Un test de toxicité aiguë sur le ver *Eisenia foetida* donne une LC₅₀ supérieure à 1000 µg/cm² (Roberts et Dorrough, 1984).

• Les organoétains

La toxicité des organoétains a fait l'objet de multiples recherches dont certains résultats sont donnés dans les tableaux 1-8 et 1-9. Tandis que la toxicité du TBT est très bien connue, celle du TPT est peu documentée. La toxicité du TBT pour les organismes aquatiques est associée à la forme cationique (TBT⁺) et considérée comme indépendante du contre ion (Maguire, 2000). Le TBT et TPT sont extrêmement toxiques pour une grande variété d'organismes aquatiques, avec pour le TPT une toxicité un peu plus faible que le TBT. Il a été trouvé que le TBT induisait de grosses déformations physiologiques et anatomiques dans les mollusques non ciblés tels que l'amincissement des coquilles (Waldock et al., 1996), des anomalies de croissance des huîtres et le phénomène imposex (formation du pénis chez les femelles) chez un mollusque marin. His (1996) détermine la concentration limite de 20 ng/L au dessus de laquelle on observe sur les huîtres *Crassostrea gigas* des anomalies dans la formation des coquilles de larve, des mortalités et une réduction de la croissance des larves. Le phénomène imposex (effet endrogè-

ne) est initié chez *Nucella lapillus* à une concentration inférieure à 2,44 ng TBT⁺/L et toutes les femelles sont stériles à des concentrations supérieures à 7,32 ng TBT⁺/L (Gibbs et Bryan, 1996).

Tableau 1-7: Toxicité de la perméthrine pour les organismes aquatiques

Endpoint	Durée	Organismes et espèces		EC ₅₀ (µg/L)	Réf.
survie	48h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	1,26	(a)
survie	96h		<i>Gammarus pseudolimnaeus</i> immature	0,17	
survie	3h		<i>Daphnia pulex</i>	>50 000	(c)
survie	96h	poisson	crapet Arlequin – <i>Lepomis macrochirus</i>	5	(a)
survie	96h		saumon de fontaine - <i>Salvelinus fontinalis</i>	3,2	(b)
survie	96h		larve truite arc-en-ciel – <i>Oncorhynchus mykiss</i>	0,62	
survie	96h		adulte truite arc-en-ciel – <i>Oncorhynchus mykiss</i>	3,17-314	
survie	48h		truite arc-en-ciel – <i>Oncorhynchus mykiss</i>	6-14	(d)
survie	96h		médaka - <i>Oryzias latipes</i>	41	
survie	96h		<i>Menidia beryllina</i>	0,62	
survie	48		<i>Menidia beryllina</i>	2,86	
croissance	96h	algue	<i>Skeletonema costatum</i>	92	(a)
survie	21j	insecte	<i>Brachycentrus americanus</i>	0,17	

(a) WHO, 1990a, (b) Kumaraguru et Beamish, 1981, (c) Miyamoto, 1976, (d) Baser et al., 2003

Une PNEC de 0,49 ng/L a été déterminée pour le TBT par Selck et al. (2002) avec un facteur d'extrapolation de 10, valeur bien en dessous des concentrations environnementales reportées. Des effets défavorables sont donc à attendre dans le milieu aquatique.

Tableau 1-8: Toxicité du TBT (µg TBT⁺/L) pour les organismes aquatiques (Hall et al., 1996)

Endpoint	Durée	Organismes et espèces		EC ₅₀	Composé
croissance	4h	algue	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	33	TBTO
survie	48h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	3,43	TBTO
survie	96h		<i>Daphnia magna</i>	5,8	TBTCl
survie	96h		<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	7,6	TBTO
survie	24h	gastropode	<i>Biomphalaria glabrata</i>	102-205	TBTO
survie	24h	poisson	truite arc-en-ciel - <i>Oncorhynchus mykiss</i>	57,4	TBTO
survie	96h		crapet Arlequin – <i>Lepomis macrochirus</i>	492	TBTO
survie	96h		truite arc-en-ciel - <i>Oncorhynchus mykiss</i>	3,4	TBT
survie	96h		truite des lac canadiens- <i>Salvelinus namaycush</i>	12,6	TBT
survie	120h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	3,3	TBTCl
survie	5j	amphibien	grenouille rousse - <i>Rana temporaria</i>	28	TBTf

Dreher (2003) rapporte pour le TBT des EC₅₀ entre 12 et 75 mg/kg de sol pour les collemboles *Folsomia candida* sur une test de reproduction de 28 jours et détermine une PNEC de

0,12 mg a.i./kg de sol PS.

Tableau 1-9: Toxicité du TPT pour les organismes aquatiques ($\mu\text{g TPT}^+/\text{L}$)

Endpoint	Durée	Organismes et espèces		EC ₅₀	Composé	Ref.
survie	96h	crustacé	<i>Gammarus fasciatus</i>	62,8	TPTOH	(c)
survie	48h		<i>Daphnia magna</i>	15,7	TPTOH	(b)
survie	48h		<i>Daphnia magna</i>	0,27-27	TPTAc	
survie	96h	poisson	larve tête-de-boule - <i>Pimephales</i>	7,1	TPTOH	(b)
survie	96h		tête-de-boule - <i>Pimephales promelas</i>	19	TPTOH	(c)
survie	96h		crapet Arlequin – <i>Lepomis macrochirus</i>	22	TPTOH	
survie	48h		truite arc-en-ciel - <i>Oncorhynchus mykiss</i>	28,5	TPTOH	(d)
survie	96h		truite arc-en-ciel - <i>Oncorhynchus mykiss</i>	14	TPTOH	
survie	48h		carpe - <i>Cyprinus carpio</i>	47,6	TPTOH	

(b) Fent, 1996a, (c) Toxnet : <http://toxnet.nlm.nih.gov>, (d) Verschueren, 1996, (e) Anonymus, 1997

III.1.6. Comportement dans l'environnement

III.1.6.1. Dégradation

• La carbendazime

Abiotique. La photo-décomposition de la carbendazime dans l'eau a été mise en évidence (Mallat et al., 1997 ; Panades et al., 2000 ; Boudina et al., 2003). A pH 8 le temps de demi-vie est de 21 jours à la lumière du soleil et de 61 jours dans le noir. Le produit de dégradation majeur est l'aminobenzimidazole dont la formation peut être expliquée par un mécanisme de photohydrolyse avec perte du groupe COOCH_3 (Mallat et al., 1997 ; Mazellier et al., 2002). La photodégradation de la carbendazime augmente avec le pH et la quantité d'oxygène dissous (Panades et al., 2000). Mais étant donné sa rapidité à se lier aux sédiments, ce mode de dégradation doit être minoritaire dans l'environnement, ce qui explique sa persistance dans l'eau et des temps de demi-vie élevés de 6 à 25 semaines (Cuppen et al., 2000). En effet, malgré un coefficient de partage octanol/eau de 1,51, une étude montre qu'après 7 jours, 98 % de la carbendazime se retrouve dans le sédiment (WHO, 1993b).

Biotique. La carbendazime est dégradée lentement dans les sols, principalement par les micro-organismes. Lors d'une étude sur l'effet de différents facteurs sur la dégradation de la carbendazime dans le sol, Gupta et Sharma (1989) trouvent que la carbendazime persiste pendant 120 jours, la persistance étant 15 à 20 % plus élevée dans les sols stérilisés que dans les sols non stérilisés. L'aminobenzimidazole est un des principaux produits de dégradation (figure 1-4), qui apparaît comme instable dans les sols où il est décomposé très rapidement, en trois semaines, par les micro-organismes (Helweg, 1977).

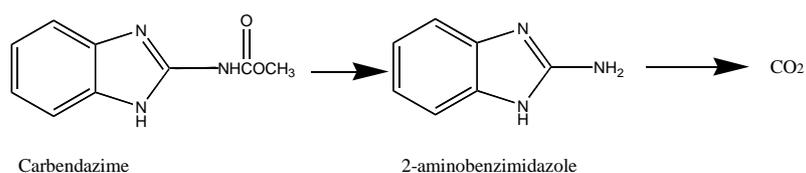


Figure 1-4: Chemin de dégradation de la carbendazime dans les sols proposé par (Helweg, 1977)

Le temps de demi-vie dans le sol n'est pas affecté de façon significative par la quantité initiale de carbendazime utilisée : $T_{1/2}$ de 3,1 à 13,9 semaines dans les 15 premiers cm du sol (Jones et al., 2004). C'est une substance considérée comme modérément à fortement persistante avec des temps de demi-vie allant de 1 mois jusqu'à 2 ans selon le type de sol, le pH, la température du sol et la quantité d'eau (WHO, 1993b, Gupta et Sharma, 1989). Le temps de demi-vie dans un sol à pH 5,5 est de 26 mois tandis qu'avec un pH de 7,2 il est de 3 mois. La carbendazime est adsorbée fortement sur les sols particulièrement sur ceux qui sont acides et qui ont une forte quantité de matières organiques. La baisse de pH dans le sol peut augmenter la présence de la carbendazime sous forme cationique et ainsi augmenter les interactions avec le sol (Jones et al., 2004). En milieu aquatique, en aérobie et en anaérobie, des temps de demi-vie de 61 jours et 743 jours respectivement ont été déterminés (WHO, 1993b).

La carbendazime est tellement persistante, qu'après application elle reste sur le feuillage et est retrouvée par la suite sur les feuilles mortes (WHO, 1993b).

• Le diuron

Abiotique. Le diuron est relativement stable dans l'eau à pH neutre avec des temps de demi-vie de 290 et 150 jours à pH 7 et 9, respectivement (Farran et Ruiz, 2004). Il peut être hydrolysé par les acides et les bases. La dégradation photochimique est partielle créant des produits qui peuvent s'accumuler dans l'environnement. La perte des halogènes du groupement phényle est la voie principale de la photodégradation du diuron (Volmer, 1998). Exposé à la lumière naturelle dans l'eau, il montre une persistance de 75 % après 2 mois et son temps de demi-vie est alors de 93 jours. Le produit de déhalogénéation photolytique est le fénuron (figure 1-5). Les résultats de toxicité obtenus avec le test Microtox® (bactérie *Vibrio fischeri*) montrent que les échantillons dégradés ont une toxicité plus élevée que celle du diuron (Farran et Ruiz, 2004).

D'autres photoproduits ont été mis en évidence à la surface du sable et dans l'eau résultant de la déchlorination oxydative et réductrice, de l'oxydation au niveau des groupement méthylés, du couplage des noyaux aromatiques et de la déméthylation (Tanaka et al., 1986 ; Jirkovsky et al., 1997).

Biotique. 67 à 99 % du diuron est dégradé en 10 semaines en condition aérobie par des micro-

organismes isolés de sédiments et d'eau d'étang. Plusieurs mélanges de ces cultures fongiques et bactériennes dégradent le diuron formant 6 à 7 produits dont le produit majoritaire est la 3,4-dichloroaniline (figure 1-5) (Ellis et Camper, 1982). En condition anaérobie, le diuron subit une déchlorination réductrice en 3-(3-chlorophenyl)-1,1-diméthylurée (CPDU, figure 1-5) dans les sédiments en 17 et 55 jours à 25 et 30 °C respectivement, mais pas dans les sédiments stériles (Attaway et al., 1982). Après 55 jours à 5, 15 et 37 °C, aucune dégradation n'a lieu.

La principale dégradation du diuron dans le sol se fait par l'activité microbienne et enzymatique, la dégradation chimique étant insignifiante (Sorensen et al., 2003). Le diuron est un herbicide persistant avec des temps de demi-vie dans le sol de 30 à 4000 jours (Jury et al., 1984 ; Anonymus, 1997 ; Field et al., 2003). La dégradation du diuron, entre autre la désalkylation, est favorisée lorsque le sol est amendé en fumier et inhibée lorsque le sol est amendé en boue d'épuration (Doyle et al., 1978). Ce phénomène a aussi été observé avec l'atrazine mais aucune explication n'a été donnée.

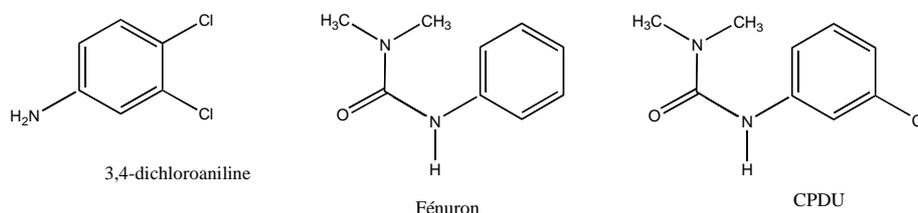


Figure 1-5: Principaux produits de dégradation du Diuron

• L'Irgarol 1051®

Abiotique. Sa photodégradation est lente, des temps de demi-vie de 36 à 148 jours ont été déterminés dans de l'eau stérilisée. Le principal produit de dégradation est le GS 26575 (figure 1-6). L'Irgarol 1051® est stable à l'hydrolyse avec un temps de demi-vie supérieur à 200 jours (Hall et al., 1999).

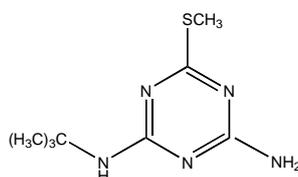


Figure 1-6: GS 26575, produit de dégradation de l'Irgarol 1051®

Biotique. L'Irgarol 1051® subit une dégradation microbienne lente en milieu aérobie et aucune dégradation en milieu anaérobie : $T_{1/2}$ de 201 et 96,4 jours en milieu aérobie et de 8503 et 2050 jours en milieu anaérobie dans les systèmes sédiment/eau de mer et sédiment/eau douce respectivement (KEMI, 1992a). La dégradation microbienne dans le sol est relativement lente : le temps de demi-vie en condition aérobie est de 101 jours (KEMI, 1992a). Des études sur la dis-

sipation de l'Irgarol 1051® dans un microcosme marin montre qu'il se dégrade dans l'eau avec un temps de demi-vie de 24 jours.

• L'octhiline

Abiotique. L'octhiline est stable à la lumière (Anonymus, 1997).

Biotique. 40 % à 100 % de la concentration initiale en octhiline (1 ppm) est détruit en un mois dans de l'eau de rivière (Anonymus, 1997).

• La perméthrine

Abiotique . Elle est stable en milieu acide et en milieu neutre, mais hydrolysée en milieu basique ($T_{1/2}$ 242 j) avec une vitesse de dégradation plus rapide pour l'isomère trans que l'isomère cis. Holmstead et al. (1978) mettent en évidence une photodégradation de la perméthrine dans l'eau et à la surface du sol exposé à la lumière. Le clivage de la fonction ester et l'interconversion cis/trans sont les réactions majoritaires. La dégradation dans le sol est similaire à celle dans l'eau mais plus lente et la photo-isomérisation moins importante. Les temps de demi vie de photolyse dans l'eau et le sol sont respectivement de 110 et 104 jours (Laskowski, 2002).

Biotique. Les micro-organismes jouent un rôle important dans la dégradation. Dans un sol enrichi en boue d'épuration, la dégradation de la perméthrine est plus rapide que dans un sol non amendé, en partie due à l'activité microbienne. L'interconversion cis/trans est alors de moindre importance (98 % de la perméthrine récupérée est de configuration cis; Doyle et al., 1981). La dégradation dans un sol non amendé est la conséquence de réactions chimiques. Dans l'eau, la perméthrine est dégradée plus rapidement que dans le sédiment ce qui s'explique par le fait que dans le sédiment, la perméthrine adsorbée est moins accessible aux micro-organismes (Sharom et Solomon, 1981). De plus, l'isomère cis est plus stable que l'isomère trans face à la dégradation biologique et chimique. Lutnicka et al. (1999) étudient la dégradation des pyréthroides dans un écosystème aquatique et trouvent un temps de demi-vie de 1,3 à 3,6 jours. Lee et al. (2004) identifient les bactéries des sédiments responsables de la dégradation de la perméthrine dans la phase aqueuse du sédiment.

La perméthrine est faiblement à moyennement persistante dans le sol. Dans des sols contenant 3 à 8,5 % de matière organique, la dégradation de la perméthrine est rapide et donne des temps de demi-vie de 3 semaines tandis que dans un sol riche en matière organique (51,8 %) après 16 semaine 75 % de la cis-perméthrine est retrouvée (Williams et Brown, 1979). Dans le sol riche en matière organique l'adsorption sur les particules organiques peut expliquer une plus faible accessibilité à la dégradation. La dégradation de la perméthrine dans un sol inondé est incomplète et plus lente que dans un sol aéré et la dégradation de l'isomère trans est plus rapide dans les deux cas que pour l'isomère cis (Jordan et Kaufman, 1986). Ainsi la dégradation générée par un sol aérobie et anaérobie donne des temps de demi-vie en moyenne de 39,5 jours et de 197 jours respectivement (Laskowski, 2002). House et al. (2000) ont étudié le rapport trans/cis

dans différents composants d'une rivière (eau, sédiment en suspension et sédiment du fond) afin d'en déduire des temps de rétention. En effet étant donné que l'isomère trans se dégrade plus vite que l'isomère cis, plus le temps de séjour sera long, plus la quantité d'isomère trans sera faible et ainsi plus le rapport trans/cis sera petit. Il détermine ainsi que le temps de séjour dans l'eau est inférieur à celui dans le sédiment en suspension qui est lui même inférieur à celui dans le sédiment du fond avec une estimation de 4-26 jours dans le sédiment en suspension et 103-125 jours dans le sédiment du fond. 87 à 90 % de la perméthrine pulvérisée à la surface de l'eau est éliminée en 24h (WHO, 1990a).

• Les organoétains

La dégradation des organoétains dans l'environnement peut être définie comme une perte progressive des groupes organiques du cation Sn^{4+} selon la figure 1-7, qui s'accompagne généralement d'une diminution de la stabilité et de la toxicité.



Figure 1-7: Dégradation des organoétains

Abiotique. La dégradation des organoétains a lieu au moyen de plusieurs procédés dont l'irradiation UV, l'attaque chimique, le clivage thermique et l'irradiation γ (Blunden et Chapman, 1982). Ces deux derniers ne sont pas significatifs dans l'environnement puisque la liaison SnC est stable à des températures supérieures à 200°C et que les irradiations γ sont négligeables à la surface de la terre. L'hydrolyse des dérivés organostanniques se produit à des valeurs extrêmes du pH mais n'apparaît guère dans les conditions qui règnent normalement dans l'environnement. La photo-décomposition se produit par exposition en laboratoire de solutions à un rayonnement ultra-violet de 300 nm (et à un moindre degré, à un rayonnement de 350 nm). Dans le milieu naturel, la photolyse est limitée par la longueur d'onde du rayonnement solaire et par la pénétration du rayonnement ultra-violet dans l'eau. La présence de substances photosensibilisatrices peut accélérer la photodécomposition (WHO, 1990b). Le temps de demi-vie dépend de plusieurs facteurs dont le pH, la température, la salinité... Le TPT est rapidement désalkylé par les radiations UV tandis que le TBT montre une dégradation plus lente (Hoch, 2001). Le TBT dissous dans l'eau distillée n'est pas dégradé après deux mois dans le noir, par contre à la lumière du soleil il subit une photodégradation lente avec un temps de demi-vie supérieur à 89 jours (Maguire, 2000) mais dans l'eau salée son temps de demi-vie est de 18,5 jours (WHO, 1990b). En 21 jours, 42 % de TPT hydroxyde dans l'eau exposé à la lumière se dégrade par un clivage de la liaison carbone-étain (Soderquist et Crosby, 1980).

Biotique. La dégradation environnementale du TBT et probablement du TPT est principalement biologique via la dégradation microbienne et la dégradation par les algues (Fent, 1996a). La biodégradation dépend de l'état du milieu, telle que la température (dégradation plus lente en hiver qu'en été), son oxygénation, son pH, sa teneur en minéraux et ne peut avoir lieu que si

la concentration, en oxyde de TBT par exemple, est inférieure à la concentration létale et inhibitrice pour les bactéries. Le TBT est faiblement à moyennement persistant dans l'eau avec des temps de demi-vie variant de quelques jours à quelques mois (6 jours à 34 semaines) par contre dans les sédiments il paraît beaucoup plus persistant avec des temps de demi-vie de l'ordre du mois à des années (Maguire, 2000). Dans le sol des temps de demi-vie de 15 à 20 semaines ont été mis en évidence selon le type de sol (WHO, 1990b). Pour le TBT, la biodégradation aérobie et anaérobie jouent un rôle important dans l'eau et les sédiments, mais selon les auteurs, la dégradation aérobie est considérée comme plus lente ou plus rapide que la dégradation anaérobie (WHO, 1990b). Peu de données existent sur la dégradation du TPT mais une biodégradation lente dans le sol est observée avec des temps de demi-vie de 20 à 40 semaines (Fent, 1996a).

III.1.6.2. Distribution et mobilité

• Carbendazime

Des valeurs du coefficient de distribution eau/carbone organique (K_{oc}) variant de 122 à 9947 (Gawlik et al., 1998 ; Nemeth-Konda et al., 2002 ; Berglof et al., 2002) ont été déterminées dans différents types de sols (texture et pH différents) ce qui correspond à une mobilité moyenne à très faible. La carbendazime est plus ou moins fortement liée au sol : de 35 % à plus de 90 % de la quantité adsorbée n'est pas désorbable (Nemeth-Konda et al., 2002). Des études effectuées sur terrain ou sur colonne montrent que les eaux ruisselant au-dessus ou à travers un sol traité avec de la carbendazime contiennent moins de 0,4 % de la carbendazime et que celle-ci reste sur la couche superficielle du sol (WHO, 1993b). Dans des essais en laboratoire et sur terrain, Jones et al. (2004) ne trouvent pas de carbendazime à une profondeur en dessous de 15 cm. Koelmans et al. (2000) montrent une faible pénétration de la carbendazime à travers des sédiments, moins de 6 cm en 60 jours avec un K_{oc} de 131. Le niveau supérieur du sédiment détient une concentration élevée en carbendazime après 1 jour indiquant un échange rapide entre la phase solide et la phase aqueuse. Après 7 jours dans un milieu aquatique anaérobie, 98 % de la carbendazime est liée au sédiment (WHO, 1993b). Burrows et Edwards (2004) observent que les résidus de carbendazime extractibles du sol n'évoluent pas en 28 jours mais qu'entre 28 et 56 jours cette fraction diminue fortement.

• Diuron

Le diuron est moyennement mobile (K_{oc} de 480) (Wauchope et al., 1992). L'adsorption du diuron sur des sédiments d'eau douce est corrélée à la teneur en matière organique. Des sédiments avec une faible teneur en matière organique désorbent facilement le diuron (Peck et al., 1980). Des tests en laboratoire, sur la mobilité du diuron dans un sol, montrent que celui-ci ne pénètre pas au delà de 5 cm (Majka et Lavy, 1977). Le diuron s'adsorbe au sol par une combinaison d'interaction hydrophobes, de liaison hydrogènes et par la formation de complexes (Field et al., 2003).

• Irgarol 1051®

Des valeurs de K_{oc} allant de 548 à 2590 (KEMI, 1992a) selon différents types de sols montrent que l'Irgarol 1051® a tendance à s'adsorber fortement aux matières organiques. Dans des sédiments marins, Biselli et al. (2000) déterminent des K_{oc} variant de 251 à 12 589 avec une moyenne de 1995. Dans des sédiments d'eaux douces des K_{oc} de 794 à 25 119 ont été déterminés avec une moyenne de 3162 (Becker van Slooten et al., 2000). L'Irgarol 1051® a donc un faible potentiel de mobilité dans les sédiments riches en matières organiques. Dans l'eau, il s'adsorbera sur les particules en suspension et se retrouvera principalement dans les sédiments.

• Octhilinone

Les données sur la distribution et le devenir de l'octhiline dans l'environnement sont lacunaires, The Pesticide Manual (Anonymus, 1997) mentionne juste qu'elle est fortement adsorbée par le sable et la terre.

• Perméthrine

Dans une expérience de laboratoire sur l'adsorption/désorption de la perméthrine, plus de 95 % de la perméthrine s'adsorbe rapidement aux sédiments et reste fortement adsorbée après plusieurs rinçages à l'eau. De plus, appliquée en solution à une colonne de sédiments, la perméthrine reste à la surface (ne pénètre pas plus que 2 cm) (Sharom et Solomon, 1981). La perméthrine est peu mobile dans le sol avec un K_{oc} de 277000 rapporté par Laskowski (2002). Une expérience dans une rivière a permis de mettre en évidence des coefficients de partition (K_d) entre la phase aqueuse et la phase en suspension des sédiments de 32 à 86630 L/kg pour la cis-perméthrine et de 12 à 331 L/kg pour la trans-perméthrine. La préférence marquée de la perméthrine pour la phase solide est en accord avec la forte hydrophobicité de cette molécule (Long et al., 1998). Liu et al. (2004) ont étudié la distribution de la perméthrine dans les eaux de ruissellement et de rivière. Ils montrent une forte adsorption de la perméthrine sur la matière en suspension avec des K_d de 1 300 000 et 1 500 000 L/kg pour la cis-perméthrine et de 1 100 000 et 1 600 000 L/kg pour l'isomère trans. Dans la rivière, 97 % de la perméthrine est adsorbée aux matières en suspension. Bromilow et al. (2003) étudient l'adsorption de la perméthrine dans un système eau/sédiment. En 30 jours, 98,2 % de la perméthrine est adsorbée au sédiment, avec un coefficient d'adsorption de 343 L/kg.

• Organoétains

La persistance du TBT et du TPT dans l'environnement a été abondamment résumée par Fent (1996a) et Maguire (2000). Les organoétains ont une tendance modérée à forte à s'adsorber aux particules dans l'eau, les sédiments et le sol. Tandis que le TBT se trouve préférentiellement dans la phase dissoute dans les eaux de surface, le TPT est essentiellement associé aux particules. Il a été montré que le TPT acétate est fortement lié au sol et que pendant une période de 6 semaines, 70% du fongicide reste dans les 4 premiers cm. Les possibilités de lessivage sont donc

faibles (Fent, 1996a). Une étude sur les affluents de STEPs, Fent et Müller (1991) montrent que l'adsorption du TBT avec les particules en suspension est fonction de la concentration en particules : plus la quantité de particules en suspension est faible plus le TBT sera dans la phase aqueuse. En milieu aquatique, les organoétains s'adsorbent sur les particules qui sédimentent. Des expériences montrent une adsorption réversible soit une possibilité de relargage faible, mais non négligeable, des organoétains dans la colonne d'eau (Becker van Slooten, 1994).

III.1.6.3. Bioaccumulation

• Carbendazime

Des facteurs de bioconcentration (bioconcentration factor ou BCF) de 23 et 27 ont été rapportés dans le crapet arlequin entier (*Lepomis macrochirus*) pour une exposition de 4 semaines à des concentrations de 0,17 et 0,018 mg/L. Après 14 jours dans une eau non contaminée, plus de 94 % de la carbendazime est éliminée. La truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) montre un BCF plus élevé de 159 (WHO, 1993b) lors d'une exposition de 96h à une concentration de 45 µg/L. Le facteur d'accumulation sol/biota varie de 1,0 à 2,5 pour le ver *Lumbricus rubellus* (Burrows et Edwards, 2004).

• Diuron

Le potentiel de bioconcentration du diuron est de faible à modéré au vu des valeurs de BCF de 3 à 74 déterminées dans la carpe (*Cyprinus carpio*) exposée 6 semaines au diuron (Toxnet¹).

• Irgarol 1051®

L'Irgarol 1051® s'accumule modérément dans les poissons. Le BCF après 28 jours d'exposition dans le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) est de 160 et après 14 jours de phase de déuration, le poisson a éliminé 85 % de l'Irgarol 1051® présent dans la totalité des tissus (KEMI, 1992a). Les BCFs dans le méné tête-de-mouton (*Cyprinodon variegatus*) exposé pendant 35 jours à des concentrations de 36 et 3,6 µg/L sont de 240 et 250 respectivement. Pendant la phase de déuration, 50 % de l'Irgarol 1051® accumulé est éliminé de la totalité des tissus en moins de 3 jours (KEMI, 1992b).

• Othilinone

Aucune accumulation n'est observée dans les poissons exposés à de l'eau contaminée en othilinone (Anonymus, 1997). Aucune autre information n'est disponible sur la bioaccumulation de l'othilinone.

1. <http://toxnet.nlm.nih.gov>

• Perméthrine

Un BCF de 1900 chez les huîtres *Crassostrea virginica* a été mis en évidence par (Schimmel et al., 1983). Néanmoins, la perméthrine disparaît rapidement, en moins d'une semaine, lorsque les huîtres sont remises en eau non contaminée. Le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) exposé pendant 28 jours à la perméthrine présente un BCF de 558 basé sur la concentration dans la totalité du poisson. Les BCFs dans la carpe (*Cyprinus carpio*) et le méné tête-de-mouton entier (*Cyprinodon variegatus*) varient de 330-750 et de 290-620 respectivement (WHO, 1990a). Dans la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) les facteurs dans le sang, les muscles, le foie et la graisse sont respectivement de 30, 30, 300 et 400. Après une phase de dépuración, la perméthrine est éliminée avec un temps de demi-vie de 9 à 35h, sauf dans la graisse où une légère concentration de perméthrine reste (WHO, 1990a). Les organismes aquatiques accumulent donc facilement la perméthrine mais elle disparaît relativement rapidement quand les organismes sont remis en eau propre.

• Organoétains

Sur la base de son coefficient de partage octanol/eau, le TBT ne devrait pas s'accumuler, néanmoins de nombreuses études montrent sa bioaccumulation dans les organismes aquatiques. Les données répertoriées par Maguire (2000) rapportent des BCFs allant jusqu'à 350 000 pour les algues et 50 000 pour les poissons. Pour le TPT, Fent (1996a) répertorie des BCFs dans les poissons de 80 à 4100. Les données de Fent (1996a) montrent que le TBT et le TPT ont un fort potentiel pour s'accumuler dans les poissons à l'état embryonnaire et larvaire ; l'assimilation est rapide, l'élimination très lente et la biotransformation quasi nulle. Becker van Slooten et Taradellas (1994) montrent que le TBT s'accumule relativement rapidement dans les moules zébrées avec un BCF de 900 000 après 35 jours. Lors de la phase de dépuración, après 26 jours en eau naturelle, la moitié du TBT est éliminée.

III.1.7. Présence dans l'environnement

• La carbendazime

La présence de la carbendazime dans l'environnement peut s'expliquer par son utilisation dans divers produits agricoles et biocides mais aussi par le fait que la carbendazime est le métabolite principal d'autres fongicides tels que le bénomyle et le thiophanate-méthyle. Le bénomyle se dégrade rapidement en carbendazime (figure 1-8) son temps de demi-vie est de 80 minutes à pH 8 (Mallat et al., 1997) dans l'eau et de 19h dans le sol (WHO, 1993a).

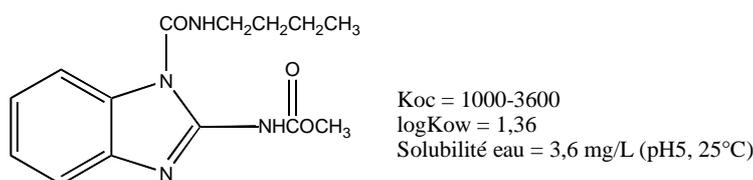


Figure 1-8: Le bénomyle (WHO, 1993a)

Très peu de données sont recensées sur la détection de la carbendazime dans l'environnement. La carbendazime est détectée dans des eaux et sédiments de caniveaux situés près de champs sur lesquels elle est appliquée. Cinq jours après application jusqu'à 2,9 µg/L et 57,7 µg/kg de carbendazime persistent dans les eaux et les sédiments respectivement (Hogendoorn et al., 2000). La carbendazime a été détectée en 1994 en Espagne dans le delta de l'Ebre à des concentrations variant de la limite de détection (0,2 µg/L) à 200 µg/L (Readman et al., 1997). Dans une étude au Japon plus récente sur la détermination dans les eaux de robinet et dans les eaux brutes correspondantes, la carbendazime a été détectée dans 2 échantillons d'eau brute à un niveau de 0,1 et 0,3 µg/L (Makihata et al., 2003).

• Le diuron

Le diuron est rejeté dans l'environnement principalement lors de sa pulvérisation dans les champs et de son utilisation en zone urbaine comme herbicide, entraîné lors des événements pluvieux. Une étude en France rapporte des concentrations dans l'air de 190 à 12 800 pg/m³ (Sanusi et al., 2000). Aux Pays Bas, le diuron est retrouvé dans 4 échantillons de pluie sur 24, à des concentrations allant de 18 jusqu'à 32 ng/L (Duyzer et Vonk, 2003).

Dans des échantillons prélevés près d'un champ recevant du diuron, celui-ci a été détecté à des concentrations de 9,5 à 20,7 µg/L dans des écoulements de champs, de 5,2 à 18,2 µg/L dans des eaux de ruissellement, de la limite de détection à 1,6 µg/L dans des eaux de rivières et de 2,7 à 10,9 µg/L dans des eaux souterraines de puits (Field et al., 1997). Une étude dans le canton de Vaud en Suisse sur la contamination des cours d'eau par les pesticides montre que le diuron est détecté dans 22 sur 78 échantillons en 2000 et 42 sur 65 échantillons en 2001. La concentration de 100 ng/L, limite fixée par l'ordonnance fédérale sur la protection des eaux (OEaux¹) est dépassée 6 fois en 2000 et 10 fois en 2001. Les concentrations maximales sont de 429 ng/L et 1184 ng/L en 2000 et 2001 respectivement (Vioget et Strawczynski, 2002). Le diuron a été détecté dans le lac de Murten en Suisse à des concentrations proches de 20 ng/L jusqu'à une profondeur de 40 m (Gerecke et al., 2001). En Espagne, dans le port de Masnou en Catalogne, le diuron est détecté dans 24 échantillons sur 25 jusqu'à des concentrations d'environ 200 ng/L qui s'explique par son utilisation dans les peintures antisalissure (Ferrer et Barcelo, 1999). Après application du diuron sur un champ, Field et al. (2003) le détectent dans des eaux de surfaces et les eaux sous-terraines (15-36 cm), jusqu'à des concentrations de 28 µg/L et 13 µg/L respectivement. Les eaux de ruissellement durant la saison des pluies éliminent seulement une faible quantité (<1 %) du diuron appliqué.

Dans une étude sur l'évaluation du risque d'herbicide dans les eaux de surfaces Suisses, Chèvre (2003) montre qu'il existe un risque chronique pour les espèces les plus sensibles pendant presque toute la période de mesure des concentrations dans la rivière Aa Mönchaltorf, avec des concentrations d'environ 20 ng/l mesurées de mars à août et une PNEC de 6 ng/L.

1. 814.201 Ordonnance fédérale sur la protection des eaux - http://www.admin.ch/ch/f/rs/814_201/index.html

• L'Irgarol 1051®

Du fait de son utilisation dans les peintures antisalissure, beaucoup d'études détectent l'Irgarol 1051® à des concentrations inquiétantes dans divers compartiments aquatiques marins. Hall et al. (1999) ont résumé certaines données. Des échantillons d'eaux de ports, de marinas et de plages de la Côte d'Azur montrent une contamination allant de 5 ng/L (LD) à 1700 ng/L (Tolosa et Readman, 1996 ; Readman et al., 1993). Dans des sédiments marins côtiers l'Irgarol 1051® est détecté seulement dans les marinas à des concentrations allant jusqu'à 0,04 µg/g et il n'est pas détecté dans les sédiments prélevés au large (Thomas et al., 2000). En Espagne, dans le port de Masnou en Catalogne, l'Irgarol 1051® est trouvé jusqu'à des concentrations de 325 ng/L environ (Ferrer et Barcelo, 1999). En Suisse, des analyses effectuées dans le lac Lemman en 1994/95 et 1999/2000 montrent que les concentrations dans l'eau n'évoluent pas beaucoup par contre les concentrations dans les macrophytes et les sédiments subissent une nette augmentation ce qui montre une certaine accumulation dans ces compartiments (Becker van Slooten et al., 2000). Dans la campagne de 1999/2000, les concentrations varient vont jusqu'à 161,4 ng/L dans les échantillons d'eau, jusqu'à 66,2 ng/g PS (poids sec) dans les échantillons de plancton, jusqu'à 184,3 ng/g PS dans les échantillons de sédiments et jusqu'à 186,8 ng/g PS dans les échantillons de moules.

• L'octhiline

Aucune donnée ne nous est connue sur l'octhiline dans l'environnement.

• La perméthrine

La perméthrine a été détectée dans différents compartiments environnementaux dû fait de son utilisation en agriculture mais aussi comme biocide dans certaines usines (par exemple comme antimite dans des usines de textiles).

Yasin et al. (1996) et Hancock et al. (1997) détectent la perméthrine dans des échantillons d'eau, de sédiments, de bryophytes (mousses) et de poissons prélevés dans une rivière recevant des rejets d'une usine de textile et d'une station d'épuration. Les concentrations dans la rivière varient de 1,8 à 151 ng/L. Les concentrations les plus faibles se trouvent être en amont de l'industrie et de la STEP tandis que les concentrations les plus élevées sont en aval de l'industrie de textile puis de la STEP. Dans les sédiments et les bryophytes, les concentrations varient de 7,8 à 835,3 µg/kg et de 20,8 à 803,2 µg/kg respectivement. Dans ces trois médias, l'isomère cis se trouve être toujours en concentration plus élevée avec un rapport cis/trans en moyenne de 1,6, 2,6 et 1,5 respectivement pour l'eau, les sédiments et les bryophytes. Des concentrations de 53,1 à 6126 µg/kg sont trouvées dans la truite de mer (*Salmo trutta*) et le goujon (*Gobio gobio*) avec un rapport cis/trans variant de 0,67 à 16,16.

House et al. (2000) et Long et al. (1998) ont détecté la perméthrine dans des échantillons de sédiments et d'eaux provenant de différentes rivières. Les concentrations les plus élevées ont

été trouvées pour les échantillons provenant des rivières situées dans un secteur caractérisé par une forte proportion d'activités industrielles et urbaines. Les isomères cis et trans sont détectés respectivement dans 7 et 6 échantillons sur 23 avec des concentrations allant jusqu'à 0,37 µg/L et 0,06 µg/L. Pour les sédiments, 60 % et 53 % des échantillons contiennent de la cis- et trans-perméthrine respectivement. Dans les sédiments du fond, la moyenne des concentrations est de 1392 µg/kg et 189 µg/kg respectivement pour la cis- et trans-perméthrine avec des concentrations variant de 3 à 5451 µg/kg pour le premier isomère et de 3 à 567 µg/kg pour le deuxième. Dans les sédiments en suspension, les concentrations moyennes sont de 4527 et 549 µg/kg respectivement pour la cis- et trans-perméthrine avec des concentrations maximales de 12 553 µg/kg et 1745 µg/kg respectivement. Cette étude reflète la possibilité pour la perméthrine d'entrer dans l'environnement par la voie des rejets de STEP's et d'industries, par le ruissellement urbain et le drainage des pluies ainsi que par l'utilisation en agriculture. De plus, les concentrations retrouvées dans les sédiments peuvent causer un impact sur les invertébrés benthiques.

Frank et al. (1991) détectent la perméthrine dans des échantillons de poissons, sédiments et d'eaux prélevés après traitement par voie aérienne de cultures situées le long de ruisseaux. Six heures après l'application, la perméthrine est détectée dans 2 échantillons sur 12 à des concentrations de 17 et 18 ng/L. Dans les sédiments, après 6 h, 3 échantillons sur 12 sont contaminés à des concentrations variant de 18,1 à 20,7 µg/kg. Après un jour, les résidus sont en dessous de la limite de détection (<5 µg/kg). Sur les 128 poissons analysés, la perméthrine n'est pas détectée (LD de 10 µg/kg). Une étude allemande détecte la perméthrine dans la poussière de maison à une concentration moyenne de 3,17 µg/g et un maximum de 267 µg/g (Seifert et al., 2000). Une étude plus récente aux USA sur 120 maisons montre que 45 % des échantillons de poussière contiennent la cis-perméthrine et 53 % la trans-perméthrine jusqu'à des concentrations de 61,9 µg/g et de 98 µg/g respectivement (Rudel et al., 2003).

• Les organoétains

Leur importante utilisation, font que les organoétains sont détectés dans de nombreux compartiments environnementaux, principalement aquatiques (figure 1-9). Les organoétains peuvent entrer dans l'environnement selon différentes voies : les rejets des eaux usées de STEP's, l'épandage des boues d'épuration, la déposition atmosphérique, le lessivage lors des événements pluvieux, les rejets industriels et les peintures antisalissure des bateaux (Hoch, 2001). Lorsque les organoétains sont utilisés dans les peintures antifouling alors celles-ci deviennent la source principale de ces substances dans le milieu aquatique.

En Suisse, la contamination en TBT dans les eaux de rivière et les sédiments varie de la limite de détection (1 à 5 ng/L) jusqu'à 26 ng/L et de 4,9 à 12,7 µg/kg PS respectivement avec une concentration maximale de 250 µg/kg PS de TBT associé à la matière en suspension dans l'eau (Bätscher et al., 1999 ; Fent, 1996a). Entre 1990 et 1993, une surveillance des concentrations en organoétains a été conduite dans l'eau, les sédiments et le tissu des moules zébrées de quatre lacs suisses. L'état de contamination était alors inquiétant avec des moyennes annuelles

de TBT de 2,5 µg/g PS dans les sédiments et de 36,5 µg/g PS dans les moules zébrées (Becker van Slooten, 1994). Un rapport de la commission internationale pour la protection des eaux du Léman (2000) montre des concentrations dans les moules zébrées jusqu'à 9,3 µg/g PS, montrant une baisse des teneurs par rapport aux campagnes d'analyses des années précédentes.

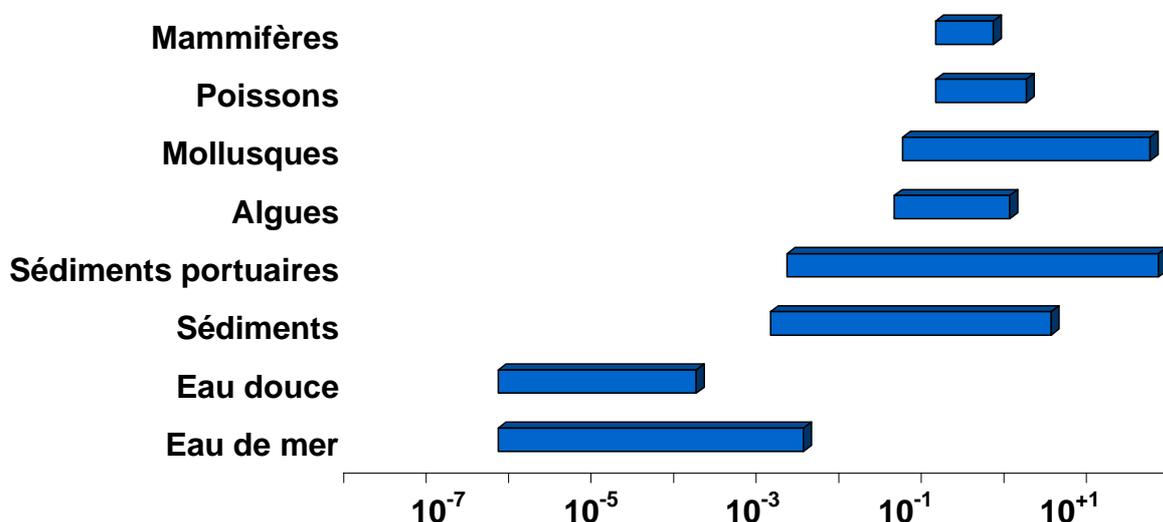


Figure 1-9: Gammes de concentrations du TBT (mg TBT⁺/kg) dans différentes matrices environnementales (Hoch, 2001)

Le TPT est présent dans les eaux douces de port en Suisse. De 1988 à 1990, jusqu'à 190 ng/L de TPT persistent dans les eaux de Lucerne et Stansstad. Entre 1991/1992, cette concentration descend à 90 ng/L (Fent, 1996a). Dans les sédiments de ces ports et les moules zébrées, le TPT est trouvé jusqu'à 380 ng/g et 3880 ng/g PS respectivement. Dans les rivières en Suisse, le TPT est présent à des concentrations variant de la limite de détection (1 à 5 ng/L) à 11 ng/L, provenant de l'agriculture.

III.1.8. La présence et le devenir des biocides dans les STEPs

Il est difficile de déterminer les applications exactes de ces biocides qui pourraient être à l'origine de leur présence dans les STEPs. Néanmoins le diuron, la perméthrine et les organoé-tains ont été trouvés dans les STEPs.

• Carbendazime

Aucune donnée ne nous est connue sur la carbendazime dans les STEPs. L'utilisation comme préservateur de peintures, d'enduits, de mastics, de textiles, comme produit phytosanitaire et ses propriétés physico-chimique permettent d'envisager sa présence dans les eaux usées.

• Diuron

Etant donné sa vaste utilisation, il a été détecté dans des effluents de STEPs en Suisse et

en Allemagne. Gerecke et al. (2002) montrent que 60 % du diuron trouvé dans le lac de Greifensee provient des effluents de STEP. Nitschke et Schussler (1998) déterminent une charge sur un an de 1640 g et 38 g de diuron dans les effluents respectifs d'une STEP urbaine et d'une STEP rurale en Allemagne. Les concentrations varient de la limite de détection (0,04 µg/L) à 1 µg/L. Ce qui correspond à des flux par habitant d'environ 10 µg hab⁻¹an⁻¹. Quatre vingts pourcents des apports totaux en herbicide des effluents de la STEP urbaine est du diuron. Ceci montre sa forte utilisation en 1998 dans les aires urbaines et sa présence dans les eaux usées. Ainsi les effluents peuvent contribuer à la présence du diuron dans les eaux de surface.

• Irgarol 1051®

L'Irgarol 1051® n'a été trouvé que dans 2 échantillons sur 24 échantillons d'effluents de STEP Suisse, à des concentrations allant jusqu'à 15 ng/L (Ollers et al., 2001).

• Ochlilone

Aucune donnée ne nous est connue sur l'ochlilone dans les STEP. Les diverses applications de l'ochlilone dans le latex et les peintures à l'huile, produits utilisés pour la conservation de peinture, du bois, pour le traitement des peaux, comme désinfectant, permettent d'envisager sa présence dans les eaux usées.

• Perméthrine

Woodhead (1983) a trouvé de la perméthrine dans une STEP traitant entre autre les eaux usées d'une firme de textile utilisant la perméthrine comme agent antimite. Dans l'effluent de la fabrique de textile, dans l'affluent et l'effluent de la STEP, la perméthrine est trouvée à une concentration moyenne de 521 µg/L, 137 µg/L et 5,5 µg/L respectivement. Il détermine un taux d'élimination de 95 %. Une étude de 1986/87 sur la présence de la perméthrine dans 12 STEP anglaises, avec différent types de bassins versants, montre que celle-ci est présente dans les boues à des concentrations moyennes de 3,51 mg/kg PS et 7,67 mg/kg PS pour la cis- et trans-perméthrine respectivement (Rogers et al., 1989). Lors d'expérience dans un digesteur en anaérobiose, 60 % de la perméthrine est dégradée en moins de 10 jours aussi bien dans le digesteur contenant de l'azoture de sodium que celui n'en contenant pas (Rogers, 1996). Après 30 jours, 87 % et 96 % de la cis-et trans-perméthrine sont éliminées. La dégradation est donc associée à un phénomène physique ou chimique et non à un processus biologique ou d'adsorption aux particules en suspension.

• Organoétains

Becker van Slooten et al. (1994) ont étudié la contamination des boues suisses par les organoétains dans 27 échantillons et montre un niveau de contamination en TBT aux alentours de 200 µg/kg PS. En 1989, la majorité des échantillons (24 sur 27) sont contaminés en TBT à un niveau inférieure à 350 µg/kg PS. La concentration maximale était de 2 150 µg/kg PS. Le TPT, n'a été détecté que dans 8 échantillons avec une concentration maximale de 2 090 µg/kg PS. En

1991, les boues provenant des mêmes STEPs montrent une contamination en TBT plus basse avec une concentration maximale de 1 100 µg/kg PS et un seul échantillon est contaminé en TPT à 3 400 µg/kg PS. Fent et Müller (1991) ont étudié plus en détail le devenir du TBT à travers une STEP de Zurich. Dans les eaux usées, l'effluent primaire, l'effluent secondaire et l'effluent final, le TBT est détecté à des concentrations moyennes de 157-175, 59, 21 et 2 ng/L respectivement. Durant le traitement, la fraction de TBT associée à la matière en suspension diminue avec la concentration en particules : 88 % et 48 % est associé à la matière solide dans l'affluent et l'effluent secondaire respectivement. Le TBT, adsorbé aux particules en suspension des eaux usées, est éliminé efficacement des eaux usées (élimination de 98,8 %), essentiellement lors de la décantation primaire. La biodégradation par les boues activées est minoritaire. Une étude en laboratoire montre que le TBT à travers les différents traitements de boue (stabilisation aérobie, anaérobie, mésophile et thermophile) subit une dégradation lente (30 % maximum, Fent et Müller, 1991). Une étude Suisse sur 26 boues d'épuration prélevées en 1995 montre que le TBT est présent dans tous les échantillons avec une concentration moyenne de 1 100 µg/kg. Le TPT, a été détecté dans 7 boues avec une teneur moyenne de 500 µg/kg (Fent, 1996b). Dans une étude suisse, des analyses d'un mélange de boue d'épuration de 4 STEPs du canton de Zurich a montré des concentrations de 110 µg/kg PS et 21 µg/kg PS pour le TBT et le TPT respectivement (Arnold et al., 1998). En France, Bancon-Montigny et al., (1999) trouvent le TBT à des concentrations de 71-524 µg/kg PS et ne détecte pas le TPT (<5,8 µg/kg PS).

III.2. LES FILTRES UV

III.2.1. Généralités

Les radiations ultraviolettes (UV) sont caractérisées par des longueurs d'ondes allant de 10 à 400 nm, situées avant celles du visible (400 - 780 nm). La Commission Internationale de l'Eclairage a défini trois régions spectrales pour les UV dans lesquelles certaines propriétés biologiques d'absorption ainsi que des mécanismes d'interactions biologiques peuvent dominer (Anonymus, 1992) : les UVC entre 200 et 280 nm, les UVB entre 280 et 315 nm, les UVA entre 315 et 400 nm.

Même si l'atmosphère constitue un bouclier naturel contre les rayons UV, les UVA et les UVB arrivent tout de même à la surface de la terre. En effet, ce ne sont que les UVC et une fine partie des UVB qui sont filtrés par l'intermédiaire de la couche d'ozone. L'absorption des rayons UV provoque la dissociation de l'ozone O₃ en molécule d'oxygène O₂ et en atome d'oxygène O, et cette réaction de dissociation empêche les radiations d'une longueur d'onde inférieure à 290 nm d'atteindre la terre. Les UVC ne sont donc pas présents sur la surface de la terre et ainsi, ne posent pas de problème pour la santé humaine (Diffey, 1991). Par contre, les radiations UV aux longueurs d'onde supérieures ne sont pas bien filtrées et représentent 10 % d'UVB et 90 % d'UVA. Le trou dans la couche d'ozone (28 millions de km² de superficie), qui recouvre l'antartique, déborde parfois sur les pays voisins. Par exemple, au Chili, à Punta Are-

nas, quand le trou d'ozone stagne au dessus de la ville, le niveau des UVB est 40 % au dessus de la normale. Le 9 octobre 2003 les autorités chiliennes ont averti les 120 000 habitants de Punta Arenas de se mettre à l'abri. La couche d'ozone, qui avait perdu 50 % de son épaisseur habituelle, offrait si peu de protection contre les rayons ultraviolets que ce jour-là, il suffisait de passer sept minutes dehors sans protection pour attraper un coup de soleil.

Ces radiations à fortes teneurs énergétiques, endommagent le système biologique humain (mélanome malin de la peau, cancer non-mélanique de la peau...). L'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer classe comme cancérigène les radiations solaires (groupe 1) en répertoriant les UVA et UVB comme probablement cancérigènes (groupe 2A) (Anonymus, 1992).

La peau est composée de trois couches : la cornée (10 à 20 μm d'épaisseur), l'épiderme (40 à 150 μm) et le derme (1000 à 4000 μm). Les radiations UV pénètrent dans la peau jusqu'à 1 mm (figure 1-10). Les UVB et les UVA sont différents par leur intensité, leur longueur d'onde mais aussi par leur capacité à pénétrer la peau de façon plus ou moins profonde. Les UVB pénètrent à la fois la cornée et l'épiderme et sont assez riches en énergie pour causer de fortes érythèmes de la peau. Les UVA, supérieurs à 350 nm, atteignent le derme (Shaath, 1997).

Le but principal de la protection contre l'exposition aux radiations UV est la réduction de ces effets aigus (érythème, inflammation de la cornée) et de ces effets chroniques (cancer de la peau).

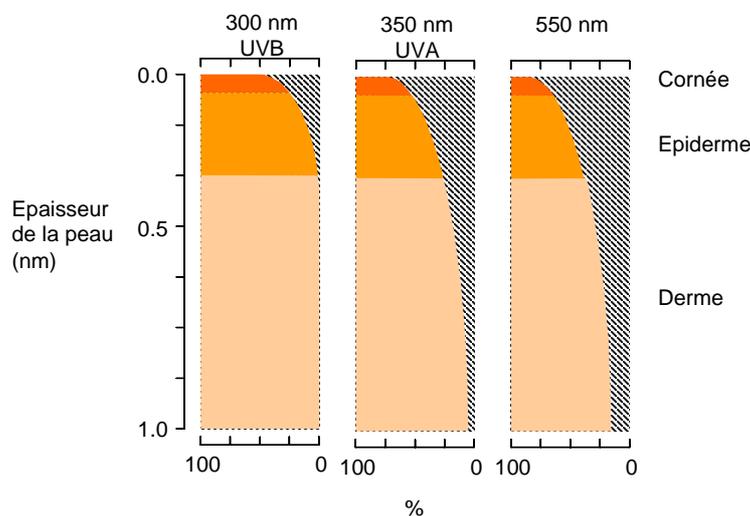


Figure 1-10: Epaisseur de pénétration dans la peau par les UV en fonction des longueurs d'onde (Shaath, 1997)

Quatre filtres UV, les plus utilisés dans les crèmes solaires, sont analysés dans le cadre de ce projet : le 4-Méthyle Benzilidène Camphre (4-MBC), l'Octyle Methoxycinnamate (OMC), l'Octocrylène (OC) et l'Octyle Triazone (OT).

III.2.2. Structure et propriétés physico-chimiques

Selon la directive européenne 76/768/EEC sur les cosmétiques¹, un filtre UV est défini comme «une substance qui, contenue dans les produits cosmétiques solaires, vise à filtrer certains rayons UV afin de protéger la peau de certains effets nocifs de ces rayons».

Il existe deux catégories de filtres UV : les *pigments* (oxyde de zinc, dioxyde de titane...) qui reflètent ou dispersent les rayons UV et les *absorbants chimiques* qui absorbent les rayons UV. Généralement, plusieurs filtres UV sont combinés dans une même formulation afin de recouvrir une plus grande gamme de longueur d'onde et un plus grand indice de protection. Les composés étudiés font partie de la deuxième famille de filtres UV. Les absorbants chimiques sont généralement des composés aromatiques conjugués avec un groupement carbonyle. Ils absorbent dans une gamme de longueur d'onde spécifique (soit les UVA soit les UVB). L'activité et l'efficacité de photo absorption des filtres UV sont étroitement liées à la structure, à leur capacité à délocaliser les électrons. L'énergie de délocalisation des électrons dans ces molécules correspond aux transitions électroniques associées aux longueurs d'onde des UVA et UVB (Shaath, 1997). Ces électrons, appelés électron- π , sont trouvés dans les chaînes linéaires, les composés aromatiques et cycliques, alternant simple et double liaison, comportant ainsi des électrons de résonance. L'énergie des radiations UV est adsorbée par la molécule (excitation photochimique) qui se trouve ainsi dans un état excité de plus faible stabilité ce qui correspond à une transition électronique d'une orbitale liante π vers une orbitale antiliante π^* . En revenant à son état initial (le plus stable) elle réémettra cette énergie avec une magnitude plus faible et donc un effet moins nocif. Un changement de structure sur une molécule conjuguée change les caractéristiques d'absorption au niveau de la longueur d'onde du maximum d'absorption et de son coefficient d'extinction molaire associé. Par exemple, plus la molécule est grande et contient de sites de résonance, plus elle aura un maximum d'absorption à une longueur d'onde élevée (Cockell et Knowland, 1999).

Les caractéristiques des filtres UV étudiés sont réunies dans le tableau 1-10. Ce sont des filtres UVB.

L'effet inductif-répulsif du groupement méthyle en para ainsi que l'effet mésomère attracteur du groupement carbonyle de la molécule de **4-MBC** favorisent la délocalisation mésomérique des électrons selon le schéma de la figure 1-11. Les radiations UV induisent une photoisomérisation de l'isomère trans en isomère cis qui ne change pas de façon significative le pouvoir protecteur de ce filtre UV (Tarras-Wahlberg et al., 1999). En effet, les deux isomères ont le même spectre d'absorption.

L'**OMC** appartient à la famille des cinnamates qui ont une insaturation conjuguée à la fois avec les liaisons aromatiques et avec le groupe carbonyle de la fonction ester. Ceci permet une

1. accessible sur http://www.colipa.com/doc/the_cosmetic_directives.pdf

Tableau 1-10: Caractéristiques des filtres UV étudiés

	4-MBC	OMC	OC	OT
N° CAS	36861-47-9	5466-77-3	6197-30-4	88122-99-0
Formule	C ₁₈ H ₂₂ O	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	C ₂₄ H ₂₇ NO ₂	C ₄₈ H ₆₆ N ₆ O ₆
Noms commerciaux	Eusolex 6300 Uvinul MBC 95	Eusolex 2292 Uvinul MC 80	Eusolex OC Uvinul N539T	Uvinul T150
Masse molaire (g/mol)	254,0	290,0	361,0	823,0
λ _{max} (nm) ^a	297-301	310	302	314
A ^{1%} _{1cm} (EtOH) ^a	970 +/- 20 (λ=299 nm)	850 (λ=310 nm)	340-369 (λ=302 nm)	1550-1662 (λ=314 nm)

a. BASF, 2002 - λ_{max} : longueur d'onde au maximum d'absorption

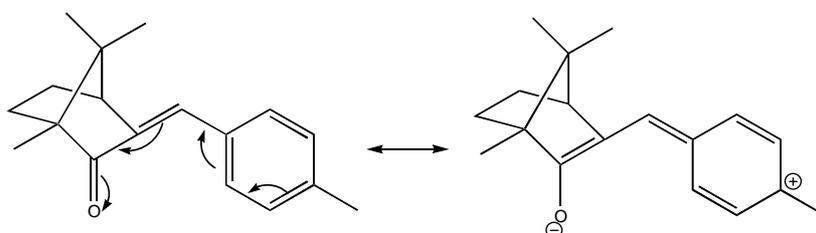


Figure 1-11: Délocalisation des électrons dans la molécule du 4-MBC

délocalisation des électrons selon le schéma de la figure 1-12. Le groupement (-OCH₃) donneur d'électrons situé en para facilite cette délocalisation. Le groupement hydrophobe 2-éthylhexyle diminue fortement la solubilité dans l'eau de cette molécule ce qui la rend plus appropriée pour les formulations de crèmes solaires résistantes à l'eau. L'OMC est sujet à une photoisomérisation; l'isomère trans, utilisé dans les cosmétiques, s'isomérisé en isomère cis doucement après exposition aux UVB et plus rapidement en présence des UVA. Les deux isomères ont le même spectre d'absorption néanmoins l'isomère cis a une absorbance plus faible que l'isomère trans pour le même λ_{max} qui se traduit par une diminution d'efficacité (Tarras-Wahlberg et al., 1999).

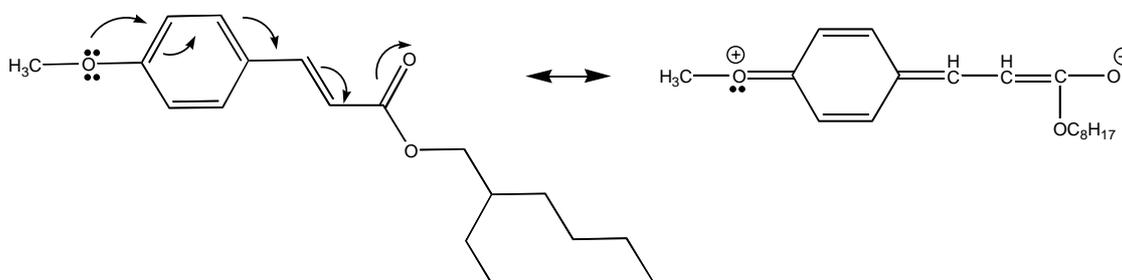


Figure 1-12: Délocalisation des électrons dans la molécule de l'OMC

L'OT contient trois groupements constitués chacun d'eux d'un noyau aromatique substi-

tué en para par une amine (groupement donneur d'électron) qui favorise la conjugaison des électrons avec le carbonyle (figure 1-13). Ces groupements conjugués lui confèrent un fort pouvoir d'absorption à son λ_{\max} ce qui permet donc de l'utiliser en faible quantité dans les cosmétiques tout en obtenant un grand Facteur de Protection Solaire (FPS). De plus, ces groupements hydrophobes en font une molécule adéquate pour les formulations résistantes à l'eau.

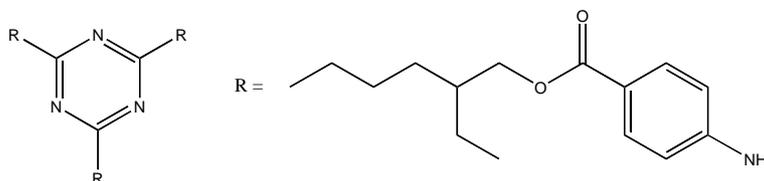


Figure 1-13: Molécule d'octyle triazone

Les propriétés hydrophobes de l'OC (figure 1-14) font qu'il est souvent utilisé dans les formulations résistantes à l'eau. Etant donné son coefficient d'extinction molaire relativement faible, il est utilisé en grande quantité dans les crèmes pour avoir une bonne efficacité d'absorption.

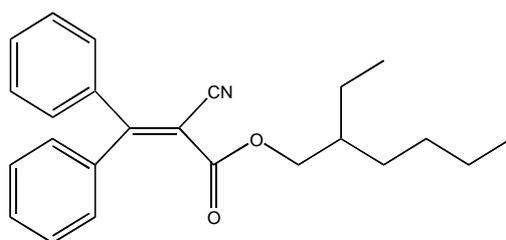


Figure 1-14: Molécule d'octocrylène

Selon les propriétés répertoriées dans le tableau 1-11, ce sont des substances avec de très forts coefficients octanol/eau et une faible solubilité dans l'eau. Comme d'autres substances utilisées dans les cosmétiques tels que les muscs, ces composés sont très lipophiles, il faut s'attendre à une bioaccumulation dans l'environnement.

Tableau 1-11: Propriétés des filtres UV

	Log Kow	Réf.	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Réf.
4-MBC	5,14	b	1,3 mg/L (20°C)	a
			0,2 mg/L (20°C)	b
OMC	6,0 6,1	c b	0,041 mg/L (20°C)	a
			0,2 mg/L (20°C)	b
			0,04 mg/L (20°C)	c
OC	6,9 calculé 6,88	c b	1,3 mg/L (20°C)	b
OT	8,1	a	0,007 mg/L (25°C)	a

a. BASF, 2002 - b. Merck, 2003 c. Haarmann & Reimer, 2002

III.2.3. Utilisations

Les premiers produits solaires étaient conçus dans l'optique de ne filtrer que les UVB, qui sont la cause des érythèmes, car on ignorait alors le danger des UVA. Aujourd'hui, la protection des produits doit s'étendre sur tout le spectre UV, puisque l'on sait que les UVA provoquent le vieillissement prématuré et la perte d'élasticité de la peau, la formation de mélanomes et des cancers cutanés. Quelques filtres UV inorganiques sont utilisés mais la plupart sont des composés organiques. Du fait de la prise en compte du public des effets de rayon UV sur la peau, l'utilisation des crèmes solaires augmente.

La principale utilisation de ces filtres UV est dans les crèmes solaires pour la protection de la peau. Mais ils sont aussi utilisés dans d'autres cosmétiques afin d'éviter la détérioration des colorants, d'augmenter la stabilité à l'oxydation des fragrances et des substances actives et de stabiliser la viscosité des gels et shampoings. Ils sont retrouvés aussi dans des produits non cosmétiques tels que les vernis, plastiques et habits (Anonymus, 2001).

La capacité de ces molécules à pénétrer la peau provoque des irritations. Pour cette raison, la présence de ces substances dans les cosmétiques est régulée. En Suisse, les filtres UV ne peuvent être ajoutés aux cosmétiques qu'à la condition de figurer dans l'annexe de l'ordonnance sur les cosmétiques (OCos¹) du 26 juin 1995 (révisée le 27 mars 2002) selon des concentrations maximales spécifiées (tableau 1-12).

Les filtres UV analysés dans cette étude font partie des 6 filtres UV les plus utilisés en 1998 dans les crèmes solaires en Suisse (Poiger et al., 2004) : sur 68 produits, le BMDMB (Butyle Methoxydibenzoylméthane, filtre UVA), le 4-MBC, l'OMC, le TDSA (Terephthalidene dicamphor sulfonique acide), l'OC et l'OT sont retrouvés dans 81 %, 54 %, 53 %, 28 %, 25 % et 18 % des produits respectivement. Dans l'ordonnance OCos de 2002-2004, 30 filtres UV sont autorisés contre 22 en 1995. Une étude sur 47 produits solaires vendus en Suisse en 2001, montre que pour le 4-MBC, l'OMC et l'OC les concentrations sont proches des limites autorisées et qu'ils se retrouvent respectivement dans 53 %, 81 % et 25 % des produits. Pour l'OT les concentrations se trouvent entre 1-2 % seulement et il est présent dans 19 % des produits. La quantité totale en filtres UV organiques dans les crèmes solaires est comprise entre 5 et 25 % du produit (Hauri et al., 2003).

La figure 1-15 résume le nombre de cosmétiques, autres que les crèmes solaires, mis sur le marché Suisse selon la déclaration contenant des filtres UV (communication personnelle de Dr. Urs Hauri). Il en ressort que l'OT est exclusivement utilisé dans les crèmes solaires tandis que l'OMC est aussi le filtre UV le plus fréquemment utilisé aussi bien dans les crèmes solaires que les autres cosmétiques.

1. 817.042.1 - Ordonnance du DFI sur les cosmétiques - http://www.admin.ch/ch/f/rs/817_042_1/index.html

Tableau 1-12: Concentrations maximales autorisées dans les produits finis

	Concentrations autorisées en 2000-2001 (g/100 g)	Concentrations autorisées en 2002-2004 (g/100 g)
4-MBC	6	4
OMC	10	10
OC	10 (calculé en acide)	10 % (calculé en acide)
OT	5	5

L'OT n'est pas utilisé par le groupe l'Oréal qui fait partie du principal marché des crèmes solaires. L'OC et le 4-MBC sont connus pour stabiliser le filtre UVA BMDDBM qui est photoinstable. Le groupe l'Oréal utilise justement l'OC avec des concentrations allant jusqu'à 10 % dans ce but (communication personnelle de Dr. Urs Hauri).

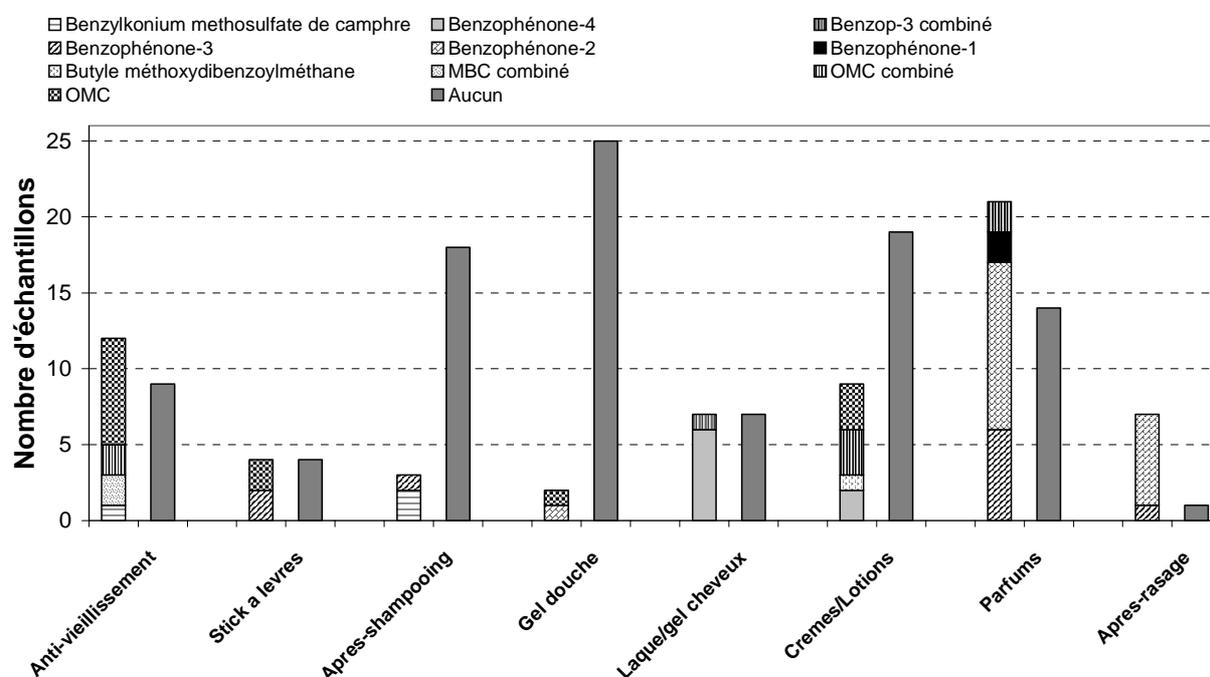


Figure 1-15: Filtres UV dans les cosmétiques (autre que les crèmes solaires) selon la déclaration

Il est difficile de déterminer de façon précise pour la Suisse le tonnage utilisé de ces filtres UV. En effet, il existe sur le marché plusieurs producteurs et vendeurs de ces substances ainsi que plusieurs compagnies de formulation qui opèrent en Suisse et en dehors de la Suisse et dont les produits sont importés et exportés. La consommation annuelle de crèmes solaires en Allemagne a été estimée à 100g/pers. sur la base de la production de crèmes de 8000 tonnes en 1993. Au Danemark elle a été évaluée à 60 g/pers. sur la base des ventes de 950 tonnes de crèmes en 1999 (Anonymus, 2001). Dans ce rapport, la consommation européenne est considérée comme étant trois fois celle de l'Allemagne, le plus grand consommateur de crèmes solaires d'Europe, ce qui donne une consommation totale pour l'Europe de 24 000 tonnes soit 63g/pers. La con-

sommation en Suisse a été estimée de différentes manières (tableau 1-13).

- Estimation I : La quantité utilisée de chaque filtre UV a été calculée à l'aide de la concentration et du pourcentage de produits contenant ces filtres UV en 1997 déterminés par Poiger et al. (2004), d'une consommation de 60 et 100 g de crème par personne et par an et d'une population en Suisse de 7 261 000 personnes.

- Estimation II : Sur la base des résultats de Hauri et al. (2003), une concentration moyenne en ces filtres UV dans les crèmes solaires vendues en Suisse en 2001 a été calculée (annexe III page 156). La quantité utilisée de chaque filtre UV a été estimée à l'aide de cette concentration moyenne, du pourcentage de produits contenant ces filtres UV, d'une consommation de 60 et 100 g de crème par personne et par an et d'une population en Suisse de 7 261 000 personnes.

- Estimation III : effectuée sur la base du volume des ventes par personne (en monnaie) des produits solaires en Europe, le prix moyen des crèmes et les teneurs moyennes de ces substances dans les produits solaires (communication personnel de Christof Studer ; Straub, 2002).

- Estimation IV : Une étude danoise effectuée en 2001/2002 sur 75 produits fabriqués en Europe et aux USA montre que 49,3 % des produits contiennent l'OMC, 22,7 % le 4-MBC et l'OC et 4 % l'OT avec des concentrations moyennes de 5,3 %, 2,9 %, 7,7 % et 1,2 % respectivement (Rastogi, 2002). La quantité utilisée de chaque filtre UV a été estimée sur la base de la concentration moyenne et des pourcentages de produits contenant ces filtres UV de cette étude, d'une consommation de 60 et 100 g de crème par personne et par an et d'une population en Suisse de 7 261 000 personnes.

Les estimations I et III sont relatives aux consommations avant 2001 tandis que les estimations II et IV correspondent aux consommations après 2001. De ces estimations il en ressort que les filtres UV les plus utilisés sont l'OMC puis le 4-MBC avant 2001 et l'OMC et l'OC après 2001. En comparant les estimations I et II basées sur les teneurs moyennes de produits vendus en Suisse, nous pouvons remarquer une augmentation de la consommation des filtres UV sauf pour l'OT.

Tableau 1-13: Estimation de la consommation (tonne/an) en Suisse de filtres UV

	Estimation I	Estimation II	Estimation III	Estimation IV
4-MBC	4-6	6-11	16-20	3-5
OMC	6-9	19-32	14-20	11-19
OC	2-3	7-12	5-10	8-13
OT	0,7-1,2	1-2	nd	0,2-0,3

Il est difficile de juger quelle estimation est la plus représentative de la consommation Suisse. Etant donné que les estimations I et III sont basées sur des données datant d'avant 2001

et que la prise de conscience des consommateurs pour le danger des radiations UV engendre une hausse de la consommation, nous pouvons considérer les estimations II et IV comme les plus représentatives. La consommation de produits solaires peut se faire aussi bien en Suisse qu'à l'étranger, ses estimations ne tiennent pas compte de ce qui est réellement utilisé en Suisse et de ce qui peut être potentiellement rejeté dans l'environnement. De plus, toute la partie sur la consommation des cosmétiques autres que les crèmes solaires (crèmes de jour, crèmes hydratantes, shampooings pour les cheveux colorés...) n'est pas prise en compte dans ces résultats.

III.2.4. Toxicité

La toxicité aiguë par voie orale et dermale pour toutes les substances est supérieure à 2000 mg/kg (tableau 1-14).

Tableau 1-14: Toxicité aiguë sur le rat

	Voie	LD ₅₀ (mg/Kg)	Réf.
4-MBC	orale	6 400	(1)
	orale	16 000	(2)
	dermale	> 10 000	(2)
OMC	orale	>2 000	(1)
	orale	>20 000	(2)
	dermale	> 5 000	(2)
OC	oral	> 2 000	(1)
	oral	> 67 000	(2)
OT	oral	>5 000	(1)
	dermale	> 2 000	(1)

(1) BASF, 2002, (2) Merck, 2003

Une étude montre une activité oestrogénique et utéroproliférative du 4-MBC et de l'OMC *in vitro* et *in vivo* par voie orale (Schlumpf et al., 2001) du même ordre de grandeur que celle observée pour d'autres xenoestrogènes. Le test *in vivo* sur les cellules humaines MCF-7 donne des valeurs de EC₅₀ de 0,77 mg/L et 0,69 mg/L respectivement. Un effet maximum sur la prolifération cellulaire est observé à des concentrations de 2,54 mg/L (10 µM) et 1,45 mg/L (5 µM) pour le 4-MBC et l'OMC respectivement. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés sur des composés chimiques industriels aux effets oestrogéniques reconnus comme le 4-nonylphénol, le DDT (Soto et al., 1995). Dans les tests *in vivo* par voie orale sur le rat de 6 filtres UV dont le 4-MBC et l'OMC, le 4-MBC est le composé présentant le plus d'activité avec une augmentation significative du poids utérin à une dose de 119 mg/kg/j et une ED₅₀ de 309 mg/kg/j.

L'homme peut être exposé aux filtres UV par l'adsorption dermale et par la chaîne alimentaire. L'absorption par la peau de l'OMC a été mise en évidence dans plusieurs études (Lau-

gel et al., 2001 ; Aghazarian et al., 1999). L'OC, l'OT et l'OMC se retrouve dans la cornée majoritairement mais aussi dans l'épiderme après une exposition de 16h (Potard et al., 1999). La bioaccumulation chez l'homme est mise en évidence par la présence de l'OMC dans 2 échantillons sur 6 de lait maternel à des concentrations de 28 et 47 ng/g de lipide (Hany et Nagel, 1995).

III.2.5. Ecotoxicité

Malgré la faible solubilité de ces composés dans l'eau, des tests d'écotoxicité ont été effectués par les fabricants (tableau 1-15). En l'absence des rapports des tests montrant les effets observés aux concentrations testées, il est difficile à travers ces données de mettre en évidence une toxicité pour le milieu aquatique. Une NOEC pour le poisson *Brachydanio rerio* de 1 000 mg/L est reportée par BASF (2002) pour l'OT et l'OMC. Dans les données des fabricants il est mentionné que l'OC et le 4-MBC sont très toxiques pour les organismes aquatiques et qu'ils peuvent causer à long terme des effets néfastes pour l'environnement aquatique. Pour des substances aussi lipophiles que les filtres UV, pouvant s'accumuler dans la chaîne alimentaire, des tests à plus long terme serait plus appropriés.

Tableau 1-15: Toxicité des filtres UV sur les organismes aquatiques

	Endpoint	Durée	Organismes et espèces		EC ₅₀ (mg/L)	Réf.
4-MBC	survie	96h	poisson	<i>Brachydanio rerio</i>	> 0,74	(b)
	immobilisation	48h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	0,86	
	immobilisation	48h		<i>Daphnia magna</i>	<0,8	(c)
OMC	survie	96h	poisson	<i>Brachydanio rerio</i>	>2150 <4640	(b)
	immobilisation	16h	bactérie	<i>Pseudomonas putida</i>	>10 000	
	immobilisation	48h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	EC ₀ : 1	(c)
OC	survie	96h	poisson	<i>Leuciscus idus</i>	>10 000	(b)
	survie	96h		<i>Brachydanio rerio</i>	LC0 : >0,5	(d)
	immobilisation	48h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	> 100 ^a	(b,c)
	immobilisation	0,5 h	bactérie	<i>Pseudomonas putida</i>	> 10 000	
OT	survie	96h	poisson	<i>Brachydanio rerio</i>	> 1 000	(b)
	immobilisation	48h	crustacé	<i>Daphnia magna</i>	> 500	
	immobilisation	16h	bactérie	<i>Pseudomonas putida</i>	> 10 000	
	croissance	72h	algues	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	> 80	

a. au-dessus des limites de solubilité

(b) BASF, 2002, (c) Merck, 2003, (d) Haarmann & Reimer, 2002

Une étude montre que le 4-MBC peut induire des effets oestrogènes pas seulement sur les rats mais aussi sur les poissons (Holbeck, 2003). L'injection du 4-MBC sur des truites arc-en-ciel juvénile (*Oncorhynchus mykiss*) induit une augmentation significative de la concentration de la vitellogénine, effet que l'on retrouve avec les xenoestrogènes bisphenol A et octyl phénol.

Pour des expositions de 10 et de 14 jours au 4-MBC, la ED₅₀ est de 200 et 100 mg de 4-MBC par Kg de poids total respectivement.

III.2.6. Comportement dans l'environnement

III.2.6.1. Dégradation

Selon le modèle d'oxydation atmosphérique (SRC), ces substances se dégradent relativement rapidement dans l'atmosphère avec des temps de demi-vie de l'ordre de l'heure (Anonymus, 2001). L'OC et l'OT sont photostables contrairement à l'OMC qui, quand il est irradié, il réagit avec tout ce qui contient une double liaison (communication personnelle du Dr. Urs Hauri).

Les données des fabricants montrent que seul l'OMC a une bonne biodégradabilité (tableau 1-16).

Tableau 1-16: Dégradabilité

4-MBC	Pas facilement dégradable (OECD, 302C) (1)
OMC	70-80 % (OECD, 301F) (1) - 71 % (OECD, 301C) (2)
OC	<10 % (OECD, 301F) (1)
OT	<20 % (301C) (1)

(1) BASF, 2002 (2) Haarmann & Reimer, 2002

III.2.6.2. Distribution et mobilité

Aucune donnée n'est accessible sur le comportement de ces substances dans l'environnement.

III.2.6.3. Bioaccumulation

Une détermination selon un test OECD d'un facteur de bioaccumulation de l'OMC dans le poisson a donné une valeur comprise entre 60 et 430 pour une durée de 5 jours (Straub, 2002). Dans la truite *Oncorhynchus mykiss*, le BCF a été évalué entre 100 et 500 et l'élimination est rapide avec un temps de demi-vie de 1,6 jours (Roche 2001 cité dans un rapport de la RIZA, Anonymus, 2001¹).

Nagtegaal et al. (1997) détectent en été 1991, dans l'eau du lac de Meerfelder, le trans-4-MBC à une concentration de 4 ng/L. La concentration dans la perche était de 20,4 µg/kg de poisson entier soit un BCF évalué à 5200. Ce qui est tout à fait compatible avec son coefficient octanol/eau élevé.

1. données que la société Roche n'as pas souhaitée nous transmettre

III.2.7. Présence dans l'environnement

Les filtres UV se retrouvent essentiellement dans des produits cosmétiques qui sont appliqués superficiellement sur la peau. Dans un rapport de l'institut national de l'épuration des eaux usées des Pays-Bas, RIZA (Anonymus, 2001), la pénétration des filtres UV à travers la peau est considérée de 30 %, 20 % reste sur la peau et 50 % est perdu lors de son utilisation (transfert aux habits, sable, perte pendant la baignade). L'entraînement lors de la baignade est fonction de leur résistance à l'eau, c'est à dire de leur hydrophobicité. Leur présence dans l'environnement est donc causée soit directement par la baignade soit indirectement par les eaux usées (perte lors des douches, lavage des vêtements).

En 1991, le trans-4-MBC a été détecté dans des gardons provenant de quatre lacs Allemand à des concentrations allant de 0,3 à 3,8 µg/kg de filet (Nagtegaal et al., 1997). De plus, le niveau de contamination de la perche et du gardon en 7 filtres UV du lac Meerfelder Maar (Eifel) était comparable à celui en 6 PCBs ; 45 µg/kg de poisson entier (soit 2 mg/kg de lipide) pour la perche (été 1991) et 6,8 µg/kg de poisson entier (soit 0,5 mg/kg de lipide) pour le gardon (été 1993). De ces résultats il apparaît que les filtres UV sont des substances pouvant devenir problématique pour l'environnement.

En Suisse, dans le lac de Zurich entre avril et octobre 1998, le 4-MBC et l'OMC ont été trouvés à des concentrations allant jusqu'à 22 et 26 ng/L respectivement. Dans le lac de Hüttner, le 4-MBC, l'OMC et l'OC sont détectés jusqu'à des concentrations de 82, 19 et 27 ng/L respectivement (juillet 1998) (Poiger et al., 2004). Les concentrations se trouvent être les plus élevées en été à la surface du lac et sur la couche supérieure du fond du lac. Cette dernière localisation est attribuée à la sédimentation de la matière en suspension sur laquelle se fixent les filtres UV.

III.2.8. La présence et le devenir de ces composés dans les STEPs

Aucune donnée ne nous est connue sur ces filtres UV dans les STEPs. Néanmoins leur utilisation dans de nombreux cosmétiques permet d'envisager leur présence dans les eaux usées.

III.3. RÉCAPITULATIF

Les biocides et les filtres UV sélectionnés pour cette étude représentent des composés utilisés dans de nombreux et divers produits d'usage courant.

Les données bibliographiques permettent de mettre en évidence les problèmes d'éco-toxicité mais aussi de bioaccumulation et de persistance que peuvent poser ces substances pour l'environnement. Ce sont leur résistance à la dégradation et leur forte hydrophobicité qui ont motivé l'intérêt de les étudier. Premièrement, c'est ce type de substances qui dégradent la qualité de notre environnement en s'accumulant et en développant leur toxicité sur des organismes non ciblés. Il est donc nécessaire de maîtriser leur rejet et les sources de contamination. Deuxièmement ce sont ces propriétés de forte hydrophobicité et de persistance qui sont essentielles pour l'analyse des flux sur la base des boues d'épuration.

Pour certains de ces composés, il existe peu ou pas de données sur leur présence dans l'environnement (octhiline, filtres UV) alors que leur utilisation dans des produits biocides utilisés par les industries et les particuliers ou dans des cosmétiques font qu'une contamination indirecte par les boues d'épuration et les rejets d'effluent est envisageable. Pour d'autres substances, comme le diuron, la carbendazime et la perméthrine, il a surtout été étudié la contamination de l'environnement par les rejets directs de ces substances lors de leur utilisation en agriculture mais l'étude des contaminations par l'usage de produits biocides ou des sources indirectes est à approfondir voir à développer. De plus, pour la plupart de ces substances qui sont rejetées dans les eaux usées, leur devenir à travers les traitements des STEP s est très peu, voir pas du tout, documentée. Une étude de comportement de ces composés sur des STEP s bien caractérisées est donc un élément important pour bien comprendre l'importance de leur rejet dans l'environnement via les STEP s.

Il est difficile à partir des données existantes de mettre en évidence l'importance d'une source de contamination par rapport à une autre sachant que de nombreuses données restent confidentielles. L'étude des flux par les boues d'épuration est donc une approche nouvelle pour essayer de comprendre les rejets de ces substances dans l'environnement.

IV. LES SYSTÈMES DE DÉSAPPROVISIONNEMENT DES EAUX USÉES

IV.1. SYSTÈMES D'ASSAINISSEMENT DES EAUX URBAINES

A la fin du 12^{ième} siècle, une prise de conscience de la nécessité d'évacuer les espaces urbains des «eaux noires» enlaidissant les villes, entraîne la mise en place de systèmes de canalisations. Le tout-à-l'égout est alors rejeté directement dans les cours d'eau, vecteurs d'épidémies. L'aménagement de réseaux de collecteurs est renforcé à partir du 14^{ième} siècle mais il faut attendre la fin du 19^{ième} siècle pour observer un progrès de l'hygiène publique et familiale avec l'installation de la distribution d'eau potable. De plus, le développement des stations d'épuration des eaux usées et les lois obligeant le raccordement à ces STEPs ont permis d'améliorer la qualité des eaux naturelles. Le taux de raccordement en Suisse était de 10 % en 1964 et atteint actuellement plus de 95 % (figure 1-16).

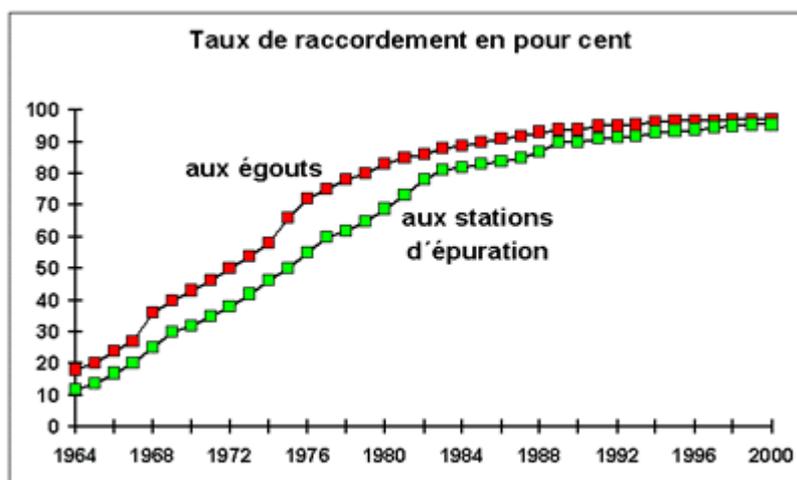


Figure 1-16: Evolution du taux de raccordement aux stations d'épuration en Suisse

Les eaux altérées par suite d'usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre, ainsi que les eaux qui s'écoulent avec elles dans les égouts et celles qui proviennent de surfaces bâties ou imperméabilisées, de nature à contaminer les eaux naturelles dans lesquelles elles seraient déversées doivent être raccordées à une station d'épuration selon la loi sur les eaux (LEaux du 24 janvier 1991). Les autres eaux, dénommées eaux claires, ne doivent pas parvenir à la station d'épuration centrale. Selon LEaux, sont considérées comme eaux claires : les eaux de cours d'eau, de sources, de fontaines, de drainage, de refroidissement, les trop-pleins de réservoirs d'eau potable. A l'exception des eaux de cours d'eau et de sources, et selon les cas, celles des fontaines, ces eaux doivent, en principe, être évacuées par infiltration dans le sous-sol. Si les conditions locales ne permettent pas l'infiltration, soit pour des questions de zones de protection des eaux souterraines, soit pour des questions de stabilité des terres ou de perméabilité, ces eaux peuvent être évacuées dans les eaux superficielles. Les eaux pluviales provenant des surfaces bâties ou imperméabilisées sont en règle générale classées parmi les eaux non polluées

si elles s'écoulent des toits, des routes, des chemins et des places sur lesquels ne sont pas transvasées, traitées ni stockées des quantités considérables de substances pouvant polluer les eaux, et si, en cas d'infiltration, ces eaux sont suffisamment épurées dans le sol ou le sous-sol non saturé, des voies ferrées, s'il est garanti que l'on renonce à long terme à y utiliser des produits phytosanitaires visés à l'annexe 4.3 de l'ordonnance du 9 juin 1986 sur les substances (Osubst¹), ou si, en cas d'infiltration, une couche de sol biologiquement active permet une rétention et une dégradation suffisantes des produits phytosanitaires (OEaux²) du 28 octobre 1998).

Deux types de système d'assainissement existent (figure 1-17) : le système séparatif et le système unitaire.

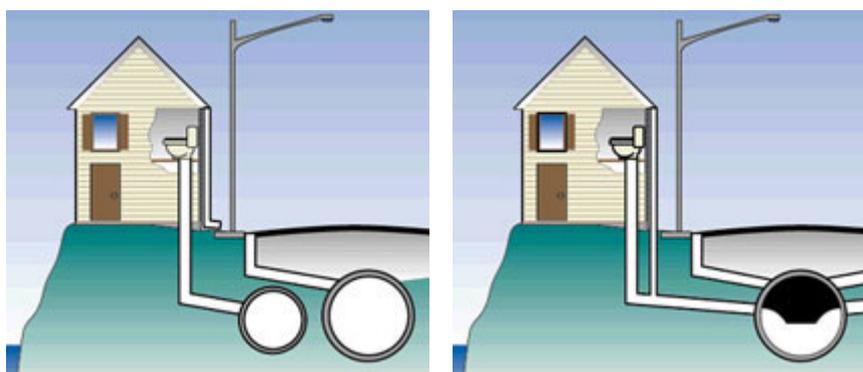


Figure 1-17: Système séparatif (gauche) et unitaire (droite)

IV.1.1. Le système unitaire

Dans le système unitaire (figure 1-17, droite), les eaux pluviales et les eaux usées urbaines sont évacuées dans la STEP par une canalisation commune. L'avantage de ce système est le coût plus faible que le séparatif pour la gestion des connections vers la STEP. L'inconvénient est que le dimensionnement des canalisations doit être suffisamment important pour éviter les inondations et permettre d'évacuer un débit pluvial important au moins jusqu'au bassin d'orage. De plus, lors d'événements pluvieux importants dans un tel système, le volume d'eau drainé vers la STEP peut devenir trop important et ainsi dépasser la capacité de celle-ci. Le trop-plein, composé d'eaux usées et d'eaux de ruissellement, est détourné vers le déversoir d'orage puis est soit partiellement traité soit directement rejeté dans le cours d'eau récepteur provoquant une pollution ponctuelle du milieu récepteur. De plus, la dilution des eaux usées avec les eaux de pluie a un effet sur l'efficacité du traitement (Thornton et al., 2001).

IV.1.2. Le système séparatif

Dans le système séparatif (figure 1-17, gauche), l'évacuation des eaux usées urbaines

1. 814.013 Ordonnance sur les substances dangereuses pour l'environnement - http://www.admin.ch/ch/f/rs/814_013/index.html
2. 814.201 Ordonnance fédérale sur la protection des eaux - http://www.admin.ch/ch/f/rs/814_201/index.html

(ménages privés, artisanats et industries) se fait dans une canalisation distincte de celle des eaux pluviales. Ces dernières sont rejetées directement dans le récepteur aquatique sans passer par la station d'épuration. Le système séparatif permet de pallier aux problèmes de surcharge de la STEP lors d'évènement pluvieux mais aussi de diminuer le dimensionnement des STEPs et des conduites d'eau.

Néanmoins, la qualité des eaux de ruissellement est parfois aussi problématique pour l'environnement. Ces eaux apportent une pollution liée au lessivage de surfaces imperméables (routes, toits...) contaminées par la pollution atmosphérique et par la pollution liée aux activités humaines (industries, circulation routière...). Une étude sur la contamination des eaux de ruissellement urbaines sur cinq bassins versants, trois à Lausanne et deux à Genève, montre que les valeurs de la demande chimique en oxygène (DCO) et les matières en suspension (MES) dépassent les valeurs limites fixées par l'ordonnance fédérale sur le déversement des eaux usées, le reste des paramètres se rapprochent des objectifs de qualité des eaux courantes (Rossi et al., 1996). Les concentrations moyennes en métaux lourds des eaux de ruissellement des cinq sites sont de 116 µg/L pour le cuivre, 13 mg/L pour le chrome et 337 µg/L pour le zinc. Une étude plus récente sur une zone industrielle de Genève montre des concentrations médianes en PCBs et HAPs proches de 25 ng/L et 400 ng/L respectivement (Davoli et al., 2003). De plus, les exigences de l'Oeaux sur les concentrations en COD (carbone organique dissous) dans le cours d'eau en aval du rejet sont systématiquement dépassées par temps de pluie. Les exigences liées aux métaux lourds sont occasionnellement dépassées.

Ainsi, dans le système séparatif, le rejet des eaux de ruissellement directement dans les eaux de surfaces est problématique tout autant que des débordements lors d'évènements pluvieux dans les systèmes unitaires et nécessite une gestion cohérente du cycle des eaux urbaines afin de protéger le milieu récepteur.

IV.2. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES STEPS

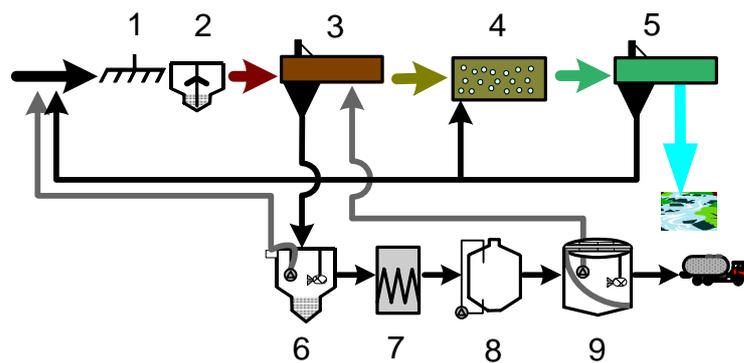
Une STEP est composée de différents systèmes permettant un traitement des eaux usées par des processus chimiques, physiques, mécaniques et biologiques (figure 1-18) :

- Voie eaux : dégrilleur, dessableur, décantation primaire, bassin biologique, décantation secondaire, filtre sur sable.
- Voie boues : épaissement, hygiénisation, digestion, stockage et élimination.

IV.2.1. La filière eau

IV.2.1.1. Les prétraitements

Les collecteurs des eaux usées véhiculent des matières très hétérogènes et souvent volumineuses qui peuvent constituer une gêne pour les traitements ultérieurs. Dès l'arrivée des eaux dans la STEP, celles-ci subissent une phase de dégrossissage qui consiste à extraire de l'affluent



Voie eaux	Voie boues
Dégrilleur (1), dessableur (2), décantation primaire (3), bassin biologique (4), décantation secondaire (5)	épaississement des boues (6), hygiénisation (7), digestion (8), stockage (9)

Figure 1-18: Schéma général d'une STEP

ces éléments grossiers par des procédés physiques ou mécaniques. Ces prétraitements consistent à :

- **un dégrillage.** Il est assuré par une grille à nettoyage manuel ou automatique (dégrilleur mécanique) et permet de protéger la station de l'arrivée de gros objets pouvant boucher les installations et nuire aux traitements. Ce traitement est plus ou moins efficace selon l'écartement des barreaux et le type de nettoyage. Selon Chassot (1995) la production de déchets peut se situer entre $0,6$ à $10 \text{ L/hab}^{-1}\text{an}^{-1}$.

- **un tamisage.** Il assure un dégrillage plus poussé par filtration sur toile, treillis ou tôle perforée à mailles plus ou moins fines.

- **une dilacération.** Ce traitement consiste à un broyage des matières solides charriées par les eaux résiduaires. Ces matières sont déchiquetées au passage de l'eau brute sans passer par une extraction de l'affluent.

- **un dessablage.** Il a pour objectif d'extraire, par décantation des eaux, les graviers, sables et particules minérales plus ou moins fines ($> 200 \mu\text{m}$) afin d'éviter leur dépôt dans les systèmes de traitements et ainsi une altérations des machines.

- **un déshuilage et dégraissage.** Ils sont effectués ensemble mais correspondent à deux phénomènes dissemblables : le déshuilage est une séparation liquide/liquide et le dégraissage une séparation solide/liquide. Le dégraissage à la source peut être effectué avec des appareils (séparateur de graisse...).

IV.2.1.2. Le traitement primaire

L'eau résiduaire est une suspension hétérogène de matières solides, organiques ou minérales, de nature, de dimension et de densité très variables. Le traitement primaire est une tech-

nique physique de séparation par décantation gravitaire des solides des eaux brutes, processus faisant appel au poids et au volume des particules. Ainsi, la décantation primaire permet une élimination par sédimentation des matières en suspension décantables ($> 50 \mu\text{m}$). La décantation s'effectue selon un processus dynamique en assurant la séparation solide/liquide en continue.

IV.2.1.3. Les traitements physico-chimiques

L'élimination des matières finement dispersées et des colloïdes, à l'origine de la turbidité et de la coloration de l'eau, ne peut être obtenue en un temps suffisamment court, par simple décantation. Pour augmenter les performances de séparation des particules fines il faut augmenter la granulométrie des matières solides et donc casser l'état colloïdal par un traitement de coagulation et de floculation qui provoque l'agglomération des particules fines contiguës. Le processus de coagulation (annulation des charges répulsives de colloïdes) est provoqué par des électrolytes minéraux (sel de fer FeCl_3 , FeClSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$...; sel d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$...) tandis que le phénomène de floculation («pontage» des particules colloïdales par adsorption puis réticulation à la surface) est induit par des polymères organiques de synthèse. La séparation des matières solides agglomérées se fait soit par une phase de décantation soit par une phase de flottation.

L'élimination chimique du phosphore est réalisée au moyen de réactifs tels que les sels de fer et d'aluminium, de chaux qui donnent des précipités ou complexes insolubles séparés de l'eau par des techniques de séparations de phase solide/liquide. Les points d'injection des précipitants peuvent être soit directement en amont du décanteur primaire (décantation antérieure), soit dedans ou immédiatement en amont ou aval du bassin d'aération (décantation simultanée) soit à la sortie de la décantation secondaire avec un filtre situé après le complexant (décantation postérieure).

IV.2.1.4. Le traitement biologique

Le traitement biologique des eaux usées s'effectue dans des réacteurs où des micro-organismes sont mis en contact avec l'eau à épurer afin de réaliser l'élimination des composés organiques oxydables et de l'azote ammoniacale. Les micro-organismes épurateurs sont des bactéries hétérotrophes qui sont introduites sous forme libre en suspension (traitement par boues activées) ou sous forme fixée. Le réacteur est alimenté de manière continue ou semi-continue, les micro-organismes se nourrissant des matières organiques et transformant les polluants soit par adsorption ou absorption sur le floc bactérien, soit par conversion en matière cellulaire, soit par oxydation en CO_2 et H_2O . L'épuration biologique peut être effectuée par voie aérobie ou anaérobie, mais c'est la voie aérobie (processus plus rapide et plus complet) qui est universellement utilisée.

Ces techniques combinent généralement l'élimination de la pollution carbonée à l'élimination de la pollution azotée par nitrification (oxydation de l'azote organique et ammoniacale

en nitrate). Dans tous les systèmes de boues activées conçus pour nitrifier, on observe une certaine dénitrification (réduction dissimilative des nitrates en azote gazeux) se produisant au fond du clarificateur quand le temps de séjour devient trop important et qu'il y a passage en anoxie, ou dans le bassin d'aération soit par syncopage de l'aération soit entre deux dispositifs d'aération.

• **Traitement par boues activées**

Ce procédé a été développé par Arden et Lockett en 1914 au Royaume-Uni (Guettier et al.). Le principe consiste à développer un floc bactérien dans un bassin alimenté en eaux usées et en oxygène (pour la prolifération des bactéries) qui est brassé afin d'éviter la décantation. Les bactéries se multiplient et s'agglomèrent, en petit flocon qui se déposent dès l'arrêt de l'aération. Les boues sont recyclées de façon continue, car il a été mis en évidence que l'épuration est plus rapide avec des boues déjà utilisées. D'où l'expression de boues activées. Le bassin d'aération peut être précédé d'un décanteur secondaire (ou clarificateur) afin de séparer la biomasse des eaux traitées. Pour le traitement des faibles charges, on s'arrange à être en sous alimentation de boues activées afin que la flore bactérienne consomme ses propres tissus. La production de boue est minimale mais jamais nulle. Les procédés fonctionnant à très faibles charges sont appelés aération extensive ou prolongée. Certains constructeurs ont joué sur la propriété des boues à bien résister aux anaérobioses prolongées pour mettre en place un dispositif fonctionnant en discontinue ce qui permet d'utiliser le bassin d'aération comme décanteur secondaire.

• **Traitement par culture bactérienne fixée**

Plusieurs techniques sont utilisées :

- Les lits bactériens classiques (filtres percolateur) et les lits bactériens modernes dont l'eau à traiter ruisselle sur des matériaux poreux ou caverneux (à base de scories, coke, mâchefers de faible dimension pour les premiers et à base de matières synthétiques avec une surface plus importante pour les seconds) qui sert de support aux micro-organismes et dont une aération permet un apport en oxygène. Un décanteur secondaire (ou clarificateur) est nécessaire afin de séparer de l'eau traitée la biomasse décrochée du lit bactérien sous l'influence de l'eau ruisselée.

- Les disques biologiques constitués de plaques circulaires légèrement poreuses, en polystyrène, servant de support aux micro-organismes. Ces disques sont montés sur un axe horizontale de rotation immergé jusqu'au plan médian dans des cuves traversées par un courant d'eaux usées. Lors de l'immersion les cultures bactériennes absorbent les matières organiques et lors de l'émersion, elles absorbent l'oxygène nécessaire à la métabolisation.

- Les biofiltres sur lit fixe dans lesquels la réaction biologique de dégradation aérobie et la clarification par filtration sont réunies. Le système est formé d'un filtre garni en matériau de

granulométrie adaptée à une filtration efficace et il sert en parallèle, de support à la biomasse qui est maintenue en aérobiose.

- Les biofiltres sur lit flottant, composé de billes de polystyrène expansé colonisées par une biomasse active qui est immergée et aérée par injection d'air.

IV.2.2. La filière boue

IV.2.2.1. Epaissement des boues

C'est la première étape de la réduction importante du volume des boues qui est effectuée par décantation ou sédimentation gravitaire, par flottation, par filtre-pressé ou à degré moindre par centrifugation. Ces techniques peuvent être combinées ou non à l'ajout de flocculants. Cette étape permet d'optimiser l'exploitation des postes de traitement situés en aval.

IV.2.2.2. L'hygiénisation

Trois processus sont possibles : pasteurisation à environ 70 °C pendant 30 minutes, déshydratation par séchage thermique partiel ou poussé à une température de 80 à 100 °C ou autoclavage à 180-220 °C pendant 30 à 90 minutes. L'hygiénisation est toujours combinée avec la stabilisation.

IV.2.2.3. Stabilisation

La stabilisation consiste à réduire le volume, le pouvoir fermentescible des boues (odeur) issues de l'épuration biologique mais aussi à les pasteuriser afin d'éliminer les germes bactériens pour pouvoir les valoriser. Cette étape de traitement produit aussi des gaz utilisables pour fournir de l'énergie.

•**Par stabilisation aérobie.** Les boues sont aérées afin de permettre aux micro-organismes aérobies de dégrader les matières organiques. Le taux de réduction des matières organiques varie entre 20 et 35 % et est fonction de la durée de stabilisation, de la charge volumique, de la température et de la nature de la boue. La digestion aérobie peut se faire dans le bassin d'aération dans le cas de l'épuration par «aération prolongée» ou dans un bassin aménagé.

•**Par digestion anaérobie.** Elle s'effectue par fermentation méthanique dans des cuves fermées (digesteur) et permet d'atteindre des taux de réduction de matières organiques de 30 à 50 %. Elle s'effectue en deux phases : une phase de liquéfaction pendant laquelle les enzymes extra et intracellulaire sécrétées par les bactéries dégradent les matières organiques en molécules plus simples (acides aminés, acides gras et acides volatils) et une phase de gazéification pendant laquelle les acides volatils sont consommés par d'autres organismes et transformés en eau, gaz carbonique et méthane. La digestion peut être effectuée dans un digesteur unique pour les petites charges ou dans un digesteur à deux phases (ou étages) avec une première cuve pour la digestion proprement dite et une deuxième cuve pour l'épaississement.

IV.2.2.4. Le conditionnement des boues

Les boues constituent des systèmes colloïdaux stables qu'il est nécessaire de rompre pour permettre la déshydratation. Pour ceci, il existe des procédés physiques, chimiques et thermiques. Les deux derniers sont les plus souvent mis en oeuvre. Le traitement chimique est effectué avec des sels de fer et d'aluminium et éventuellement avec de la chaux ou avec des polyélectrolytes (produits polymériques les plus utilisés). Le conditionnement thermique est effectué par cuisson de la boue entre 160 et 210 °C pendant 30 à 90 minutes.

IV.2.2.5. Déshydratation des boues

La déshydratation constitue la seconde étape de réduction du volume des boues en effectuant une élimination plus ou moins poussée de leur humidité résiduelle de façon à les amener à l'état solide (30 à 40 % de matières sèches). On peut avoir recours à une déshydratation par drainage par filtration ou centrifugation, par séchage thermique. Un ajout de chaux permet d'augmenter la déshydratation (10 % de matières sèches).

IV.2.2.6. Élimination finale des boues

Les boues digérées sont stockées avant revalorisation. Le surnageant du stockeur est éliminé et réinjecté dans la STEP. Les boues peuvent actuellement suivre trois destinations :

- **Valorisation en agriculture.** Les boues peuvent être utilisées telle quelle, liquide, ou elles peuvent suivre la filière de conditionnement et de déshydratation. Un séchage thermique après la déshydratation permet aussi de l'utiliser sous forme de granulés. La production de boues d'épuration urbaines dans les pays de l'Union européenne et la Suisse s'élève à 7,7 millions de tonnes de matière sèche. La proportion de boues d'épuration éliminée par voie agricole se situe en moyenne à 40 % de la production européenne. En Suisse, 209 000 tonnes de matières sèches ont été produites en 1999 dont 84 000 tonnes ont été épandues (Külling et al., 2002). La proportion épandue diminue au cours des années, sachant que dorénavant, les boues d'épuration ne pourront plus être utilisées comme engrais en Suisse mais devront être incinérées. Le Conseil fédéral a modifié l'ordonnance sur les substances, avec effet depuis le 1er mai 2003. L'interdiction sera appliquée par étapes : les boues d'épuration sont actuellement interdites dans les cultures maraîchères et fourragères. Pour les autres surfaces fertilisables, le délai de transition s'étend jusqu'en 2006 au plus tard. Les cantons peuvent toutefois le prolonger jusqu'en 2008 dans certains cas.

- **Incinération.** La technique d'incinération est souvent utilisée pour les stations à grande agglomération urbaine pour lesquelles se posent le problème de la surface disponible pour l'épandage. L'incinération peut être effectuée séparément à celle de ordures ménagères ou combinée.

- **Mise en décharge.** N'existe plus en Suisse

IV.2.3. Processus d'élimination lors de l'épuration des eaux usées

Les composés organiques peuvent être éliminés des eaux usées par différents processus dont les principaux sont : les échanges gazeux avec l'atmosphère, la biosorption sur les matières particulaires et la biomasse, la dégradation chimique et la biodégradation aérobie ou anaérobie (Rogers, 1996 ; Siegrist, 1996 ; Alder et al., 1997). Ces processus jouent un rôle plus ou moins important selon l'étape de traitement et les propriétés des substances.

•**Volatilisation.** Une partie des composés organiques présents dans les eaux usées sont assez volatils pour permettre une volatilisation pendant le traitement des eaux, entre autre pendant l'aération du dessableur et l'épuration biologique des eaux. En condition d'équilibre thermodynamique, la répartition entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est régie par la loi d'Henry. Plus la constante de Henry est petite, moins le composé est considéré comme volatil. Généralement, les composés avec une constante de Henry supérieure à $10^{-3} \text{ atm mol}^{-1} \text{ m}^{-3}$ peuvent être éliminés par évaporation (Thornton et al., 2001). L'importance de la perte par volatilisation pendant le traitement des eaux usées est déterminée par la constante de Henry et le K_{ow} (Rogers, 1996) :

- $H_c > 10^{-4} \text{ atm mol}^{-1} \text{ m}^{-3}$ et $H_c/K_{ow} > 10^{-9}$ fort potentiel de volatilisation
- $H_c < 10^{-4} \text{ atm mol}^{-1} \text{ m}^{-3}$ et $H_c/K_{ow} < 10^{-9}$ faible potentiel de volatilisation

•**Biosorption.** : Pendant la sédimentation primaire et secondaire, les composés hydrophobes peuvent s'adsorber et se partitionner sur les particules des boues par un procédé physico-chimique qui peut être estimé selon le coefficient de partage octanol/eau des substances organiques. Cette biosorption dépend de plusieurs facteurs dont la surface des particules, l'affinité des polluants avec la matière organique... des corrélations ont été mise en évidence entre le $\log K_{ow}$ et la sorption des composés organiques sur les boues d'épuration (Manoli et Samara, 1999 ; Dobbs et al., 1989). Les composés peuvent être groupé selon leur capacité à se biosorber en fonction de leur K_{ow} (Rogers, 1996):

- $\log K_{ow} < 2,5$ faible potentiel de biosorption
- $2,5 < \log K_{ow} < 4,0$ potentiel de biosorption moyen
- $\log K_{ow} > 4,0$ fort potentiel de biosorption

•**Dégradation chimique et biodégradation.** Des dégradations chimiques, telles que l'hydrolyse, peuvent avoir lieu lors de l'épuration des eaux. De même que le traitement secondaire peut induire des biodégradations aérobie et anaérobie. Il est envisageable que des dégradation anaérobioses ont lieu de façon limitée avant les traitements dans les canalisation où des bactéries peuvent s'accumuler sur les parois (Rogers, 1996). La dégradation photochimique est d'importance minoritaire lors de l'acheminement de l'eau à travers les conduits fermés et dans les bassins à forte turbidité.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I. MONITORING SUR LA BASE DES BOUES D'ÉPURATION

I.1. LE RÉSEAU D'OBSERVATION : CARACTÉRISTIQUES DES SITES

Les sites du réseau d'observation ont été choisis afin de déterminer, d'après le modèle métabolique, les sources des substances provenant des ménages privés, de l'industrie et de l'artisanat ainsi que de l'atmosphère et des surfaces ruisselées. Les sites d'observations (bassin versant et STEP) sont regroupés en trois types selon les caractéristiques du bassin versant et du réseau d'assainissement : type A, type B et type C (figure 2-1). La part des eaux usées domestiques, industrielles et de ruissellement dans les eaux usées a été déterminée à partir du bilan hydraulique (Kupper et Chassot, 1999). Les caractéristiques des STEPs échantillonnées pour cette étude sont regroupées dans l'annexe IV page 157. Kupper et Chassot (1999) donnent une description précise de la typologie des bassins versants constituant ce réseau d'observation dont un résumé est donné ci-dessous.

I.1.1. Les sites de type A

Les sites de cette catégorie ont un réseau d'assainissement séparatif. Les bassins versants des STEPs ne comprennent pas d'entreprise, très peu d'artisanats et sont composés de communes rurales dont le nombre d'habitants ne dépasse pas 600. Les eaux usées arrivant à la STEP sont donc principalement les eaux domestiques. De ce fait, les boues d'épuration contiennent les substances utilisées par les ménages privés et conviennent ainsi à la détermination de la part de ces derniers dans les flux de micro-polluants.

I.1.2. Les sites de type B

Les sites du type B ont un réseau d'assainissement unitaire et les bassins versants des STEPs comprennent principalement des ménages privés et le moins possible d'artisanats mais ont un caractère urbain plus marqué que les sites de type A et un nombre d'habitants compris entre 600 et 8500. Ces sites permettent donc de déterminer la part des eaux de ruissellement dans l'apport des micro-polluants organiques dans les boues d'épuration.

I.1.3. Les sites de type C

Les sites de type C sont également assainis en système unitaire mais les bassins versants des STEPs comprennent, en plus des ménages privés, une grande part d'artisanats et d'industries et un nombre d'habitants supérieur à 7000. Les types de communes sont soit à caractère campagnard marqué (C2 et C4) soit à caractère urbain marqué (C5, C7, et C12). Les communes du site C9 se situent entre les deux. Ainsi ces sites sont adéquates pour recenser la part des eaux industrielles et artisanales dans les flux de micro-polluants dans les boues d'épuration.

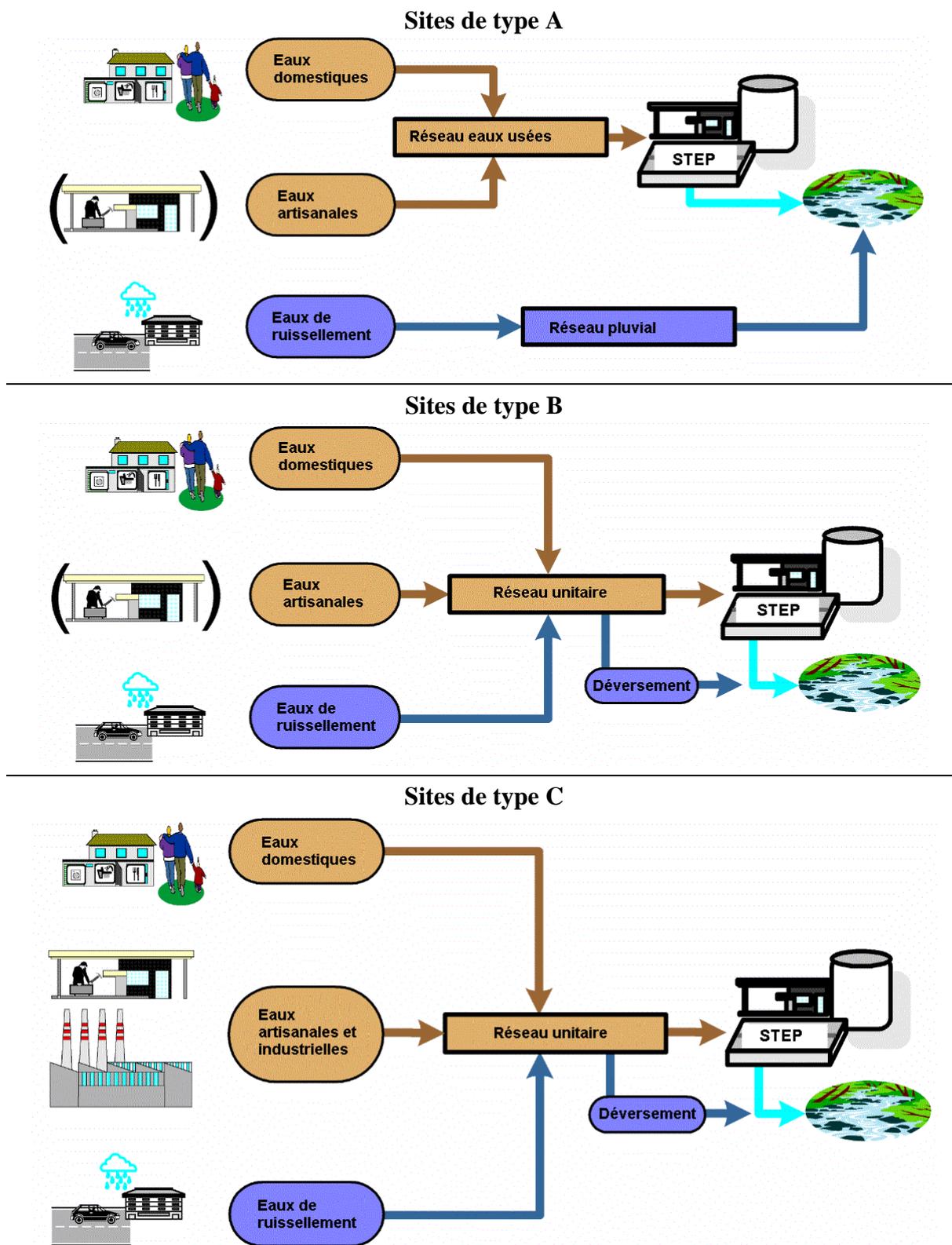


Figure 2-1: Les différents types de sites compris dans le réseau d'observation du projet SEA

I.2. PRÉLÈVEMENTS DES ÉCHANTILLONS DE BOUES

Pour les biocides, en janvier/février et mai 2001, des échantillons de boues ont été préle-

vés sur les 12 première STEPs du tableau en annexe IV page 157. Pour les filtres UV, les prélèvements ont eu lieu en janvier et juillet 2001 sur les mêmes STEPs, et en août et novembre 2003 sur les STEPs de Affoltern a.A. et Zurich-Werdhölzli.

Après une homogénéisation par brassage des boues du stockeur, l'échantillonnage est effectué à plusieurs endroit et différentes profondeurs du réservoir à l'aide d'une bouteille à deux ouvertures (figure 2-2). Les différentes aliquotes sont regroupées dans un container métallique afin de bien homogénéiser l'échantillon avant de le transférer dans des bocaux en verre pour le transport. Tout contact avec du matériel en plastique est prohibé lors de l'échantillonnage. La détermination de la matière sèche a été effectuée par la station de recherche suisse Agroscope de Liebefeld, dans une étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation du poids (24h). Les caractéristiques des échantillons sont en annexe V page 158.

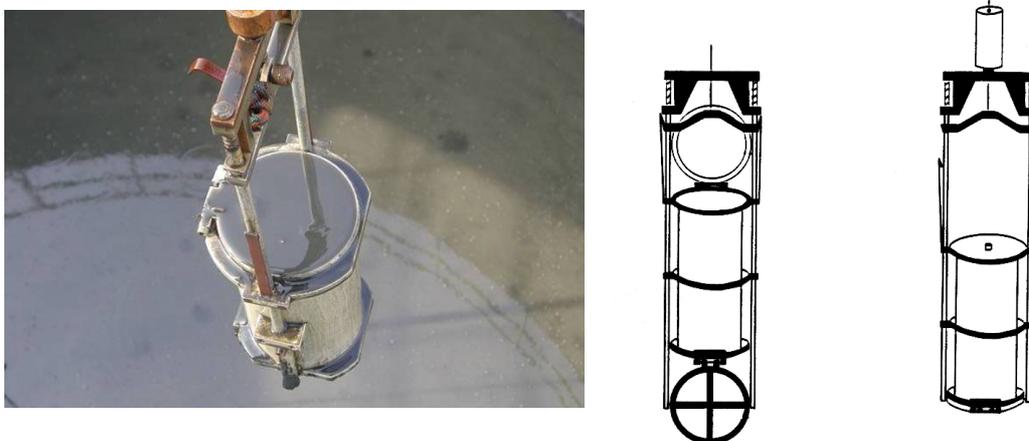


Figure 2-2: Bouteille à deux ouvertures pour l'échantillonnage des boues dans le stockeur

I.3. DÉTERMINATION DES FLUX SPÉCIFIQUES OBSERVÉS DANS LES BOUES

La concentration des micro-polluants organiques dans les boues d'épuration ne fournit pas assez d'information pour comprendre entièrement les rejets des substances dans les eaux usées. En effet, un apport important de matières organiques dans les eaux usées induit une importante production de boues provoquant une dilution des composés dans les boues. Afin de prendre en compte ces effets, les flux spécifiques annuels par habitant connecté sur une STEP ont été calculés selon la formule (1) (Chassot, 1995)

$$F_{sp} = \frac{C \times P}{Cap} \quad (1)$$

F_{sp}: flux spécifique annuel des micro-polluants par habitant connecté à la STEP (µg ou mg hab⁻¹ an⁻¹)

C: concentration des micro-polluants dans les boues (µg ou mg /kg PS)

P: quantité de boues produites dans l'année 2001 (kg PS/an)

Cap: équivalent habitants connectés à une STEP

Les paramètres importants pour le recensement des flux de substances organiques dans les boues sont donc le nombre d'habitants raccordés et la quantité de boues produites par an :

- la production de boue annuelle est estimée par la quantité de boue liquide produite multipliée par la concentration moyenne en matière sèche des boues. De plus, la production de boues est fonction du nombre d'habitants et d'industries mais aussi de la technologie d'épuration des eaux usées (la production des boues augmente avec la performance d'épuration) et de la quantité des substances minérales dans les eaux de ruissellement. La variabilité admise sur la production de boues est de 10% (Chassot, 1995).

- les habitants raccordés est une donnée fixe qui ne prend pas en compte des mouvements de la population et des évolutions au cours de l'année.

II. COMPORTEMENT PENDANT L'ÉPURATION DES EAUX USÉES

II.1. LA STEP DE MITTLERES EMMENTAL

L'étude principale a été effectuée sur la STEP de Mittleres Emmental. Celle-ci a été retenue pour plusieurs raisons : la facilité d'échantillonnage sur le site, les mesures fiables des débits, la coopération du personnel, une technologie standard et moderne ainsi qu'un bassin versant connu (site du réseau d'observation SEA).

II.1.1. Caractéristiques générales et fonctionnement

La STEP de Mittleres Emmental (Hasle i.E., canton de Berne, Suisse) fait partie des sites de type C du réseau d'observation. Cette STEP collecte les eaux d'une population de 22 716 habitants soit à peu près 9 300 m³ d'eaux usées par temps sec et environ le double par temps de pluie. Le plan de la figure 2-3 permet de situer les différents bassins qui composent la STEP.

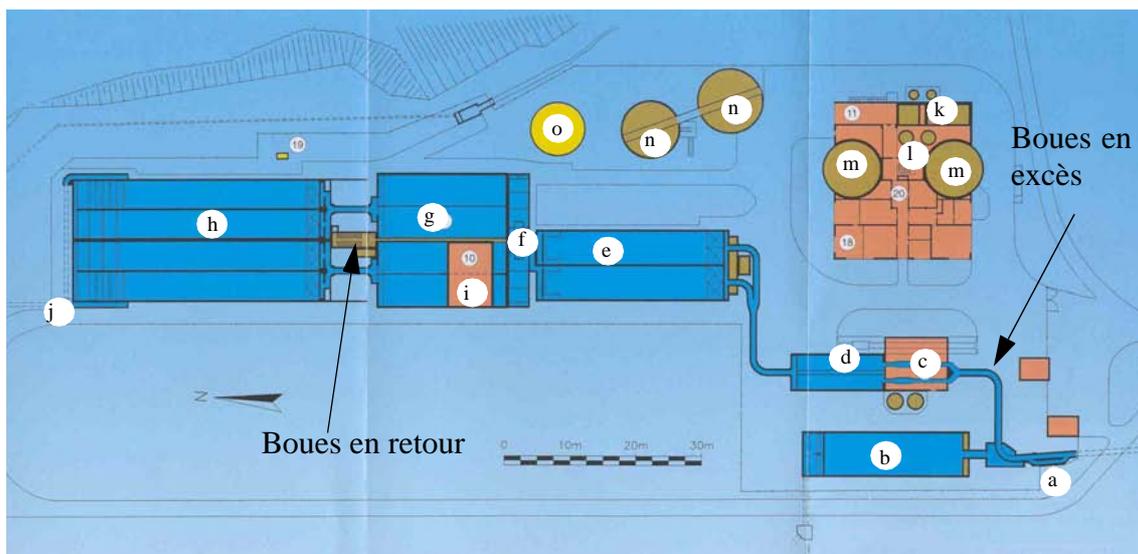


Figure 2-3: Plan de la STEP de Mittleres Emmental

Un bassin d'orage de 640 m³ est située à l'entrée de la STEP (b). Le prétraitement consiste en une élimination des cailloux (a), un dégrillage de 16 mm (c) et un dessablage (d). Ensuite arrive le décanteur primaire (e) constitué de deux bassins. L'effluent primaire passe dans un sélecteur (f) avant de subir le traitement biologique (g) dans lequel est aussi ajouté le précipitant (FeClSO_4) afin d'éliminer le phosphore (i). Après une décantation secondaire dans les quatre clarificateurs (h), l'eau épurée est déversée dans la rivière, l'Emme (j). La majorité des boues activées retourne dans le bassin biologique (boue activée en retour) et une infime partie (1/85) est injectée dans le décanteur primaire (boue en excès). Les boues issues de la décantation primaire (boues primaires) sont récupérées et déposées dans un épaisseur pendant une journée (k). Le surnageant est réintroduit à l'entrée des eaux usées tandis que les boues épaissies sont

introduites dans l'hygiénisateur (l) pendant une heure à 60°C (pasteurisation) puis dans le digesteur (m) pendant 30 jours environ. Les boues sont ensuite stockées dans deux stockeurs de 800 m³ et 1 500 m³ (n) avant utilisation ou élimination. Les stockeurs sont vidés tous les quatre mois environ. La digestion des boues produit du gaz (o) utilisé comme source d'énergie sur la STEP.

Au cours des différents traitements de la STEP, 96% de la DBO₅ (demande biologique en oxygène), 90% de la DCO, 24% de l'azote total, 87% de l'azote ammoniacal et 86% du phosphore total sont éliminés de l'affluent (communication personnelle de Monsieur B. Bangerter, Office cantonal de la protection des eaux et de la gestion des déchets, Canton de Berne).

II.1.2. Prélèvements

Les prélèvements ont été programmés sur une semaine en avril 2002. Néanmoins un événement pluvieux au cinquième jour a induit une surcharge au niveau de l'échantillonneur automatique des eaux usées provoquant son arrêt. Les échantillonnages prévus à ce moment là, n'ayant pas eu lieu, ont été reportés la semaine suivante. Les sites de prélèvements sur la STEP sont indiqués sur la figure 2-4.

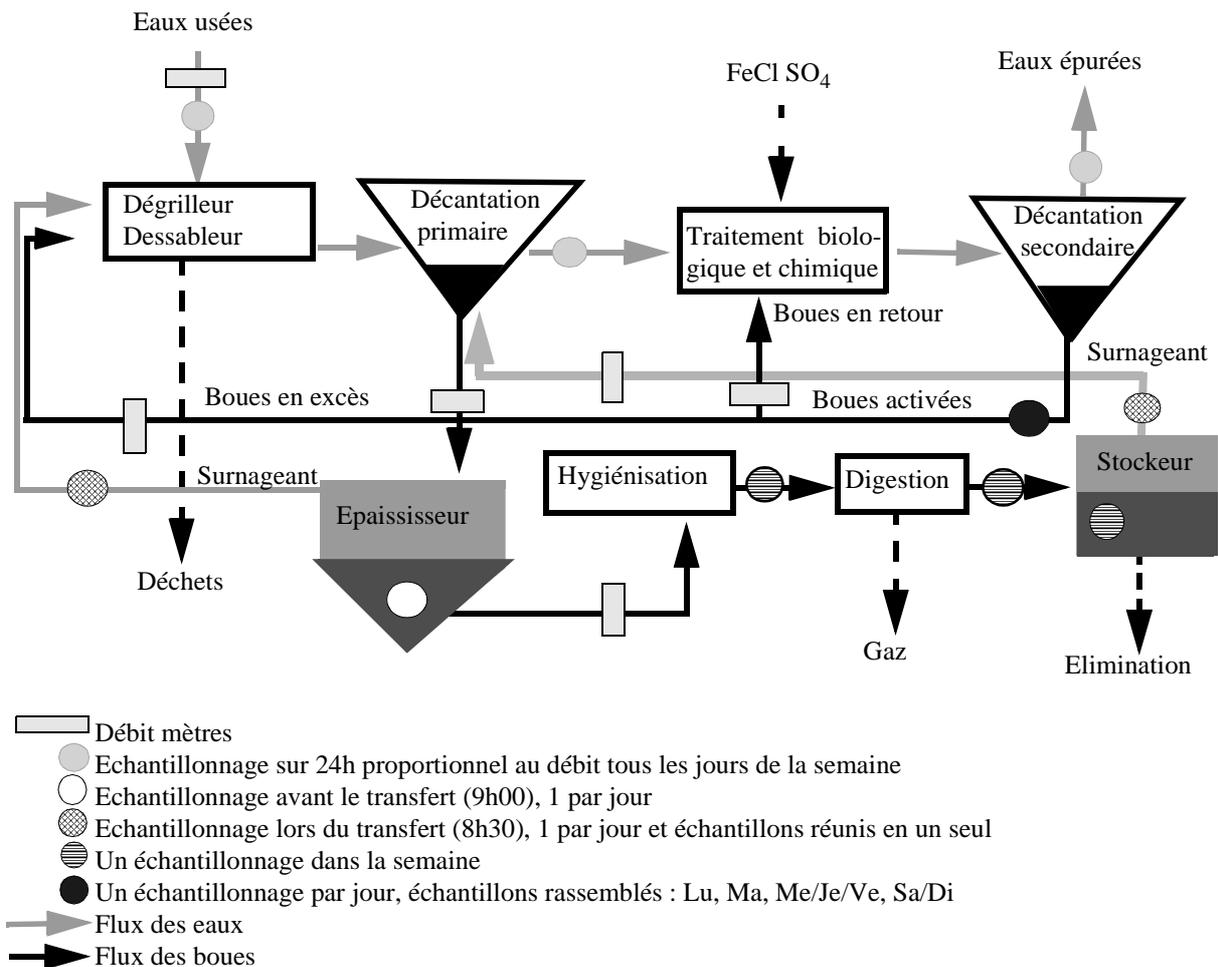


Figure 2-4: Plan d'échantillonnage sur la STEP de Mittleres Emmental

II.1.2.1. Eaux usées, effluent primaire et effluent final

Les échantillons des eaux usées, de l'effluent primaire et de l'effluent final ont été prélevés pendant sept jours. Les prélèvements ont été effectués du mardi 9 au matin au dimanche 14 au matin et du dimanche 21 au matin au mardi 23 au matin. L'échantillonnage de l'affluent se déroule avant le dégrilleur et avant le retour des eaux surnageantes de l'épaississeur, de 7h30 à 7h30 le lendemain, proportionnellement au débit. A chaque fois que 30 à 40 m³ d'eaux rentrent dans la STEP, 50 à 85 ml des eaux usées sont prélevés. Soixante quinze millilitres des eaux de l'effluent primaire et de l'effluent final sont prélevés à chaque fois que 20 m³ d'eaux passent. Les échantillons sont directement récupérés dans une bouteille en verre de 20 litres stockée dans le noir à 4°C.

II.1.2.2. Boues de l'épaississeur

Un échantillon a été prélevé chaque jour pendant sept jours du mercredi 10 au dimanche 14 avril au matin et du lundi 22 au mardi 23 avril au matin. L'échantillonnage est effectué dans l'épaississeur avant le transfert des boues vers l'hygiénisateur qui est effectué chaque jour vers 9h. Pour ceci, après le transfert du surnageant, les boues sont homogénéisées pendant environ 25 minutes; l'échantillon est prélevé pendant le brassage à l'aide d'un saut.

II.1.2.3. Boues activées

Elles ont été prélevées chaque jour pendant sept jours du mardi 9 au dimanche 14 avril au matin et du dimanche 21 au mardi 23 avril au matin. Chaque échantillon est la combinaison de plusieurs prélèvements effectués dans la journée au niveau du conduit de transfert des boues en retour. Elles sont collectées dans un conteneur en aluminium.

II.1.2.4. Boues hygiénisées et boues du digesteur

Les boues hygiénisées et les boues du digesteur ont été prélevées une fois le jeudi 11 avril et le jeudi 16 avril respectivement. Plusieurs aliquotes sont récupérées au niveau du robinet des conduits de transfert dans un conteneur métallique puis homogénéisées avant le transfert dans des bocaux en verre.

II.1.2.5. Boues du stockeur

Deux échantillonnages ont été effectués le 11 avril et le 6 novembre selon la méthode décrite au paragraphe I.2.

II.1.2.6. Surnageant de l'épaississeur

Du mercredi 10 avril au dimanche 14 avril et du lundi 22 au mardi 23 avril au matin, un échantillon journalier du surnageant a été prélevé. Au moment de l'unique transfert de la journée (le matin vers 8h30) du surnageant vers les eaux usées, l'échantillon est prélevé pendant 10

minutes dans une bouteille en verre protégée de la lumière. Tous les échantillons de la semaine ont été rassemblés en un seul.

II.1.2.7. Surnageant du stockeur

Du mercredi 10 avril au samedi 13 avril, le jeudi 16 avril (pas de transfert le 14 et 15 avril) et du lundi 22 au mardi 23 avril, un échantillon journalier du surnageant a été prélevé. Au moment du transfert de la journée (le matin vers 8h30), du surnageant vers les eaux usées, l'échantillon est prélevé pendant 10 minutes dans une bouteille en verre protégée de la lumière. Tous les échantillons de la semaine ont été rassemblés en un seul.

II.1.2.8. Prélèvement pour l'étude de la partition des composés entre la phase aqueuse et les particules en suspension

Etant donné que la congélation change la structure des particules en suspension dans l'eau, la détermination de leur quantité à partir des échantillons en est faussé; une moyenne de 56 mg/L est trouvée pour les eaux épurées congelées tandis que la détermination sur la STEP tourne autour de 4 mg/L. Une campagne de prélèvement a donc été effectuée sur une journée (le 4 août 2003) dans les eaux usées, les eaux après décantation primaire et les eaux épurées. L'échantillonnage des eaux usées diffère de celui effectué pour le bilan de matière. Avant le rejet des boues en excès, 0,5 à 1 litre d'eaux usées est prélevé avec une louche, environ toutes les heures jusqu'à minuit puis un prélèvement à 6h30 le lendemain matin.

II.1.3. Débits et temps de séjour

Les emplacements des débitmètres permettant la mesure des débits sur la STEP sont indiqués sur la figure 2-4. Au niveau de l'entrée des eaux usées, le débit est mesuré continuellement et toutes les 5 minutes une moyenne, en litres par seconde, est donnée. Le débit des eaux usées entrant dans la STEP a été calculé à partir de ces données en prenant compte de la période d'échantillonnage de 7h30 à 7h30. Le débit lors de l'arrêt de l'échantillonneur automatique a été calculé avant l'arrêt de celui-ci puis extrapolé sur la journée. Les débits des boues primaires, des boues activées en retour et des boues activées en excès ont été donnés par les exploitants de la STEP. Les autres débits ont été calculés à partir de ceux mesurés en faisant l'approximation que la quantité éliminée par le dégrilleur et le tamis est négligeable (26 m^3 pour le mois d'avril). Les débits mesurés et calculés sont répertoriés en annexe VI page 159. La production journalière de boue du stockeur a été estimée à partir de la production moyenne annuelle de 510 tonnes PS entre 1997 et 2001.

Une estimation du temps de séjour des eaux a été effectuée à partir des volumes des bassins et des débits (annexe VII page 161). Le temps de séjour moyen des eaux dans la STEP est d'environ douze heures.

II.2. LA STEP DE CHEVILLY

II.2.1. Caractéristiques générales et fonctionnement

La STEP de Chevilly (VD) fait partie des STEP s échantillonnées pour l'analyse des flux dans les boues. C'est une STEP de type A collectant les eaux de 210 habitants et dont le fonctionnement est schématisé dans la figure 2-5. Les eaux usées, après un dégrillage, subissent un traitement biologique dans un bassin à aération prolongée dans lequel alternent des cycles d'aération et des cycles de décantation. Lors de la phase de décantation une partie des boues activées en excès est pompée vers le stockeur. Les boues sont stabilisées par aérobiose.

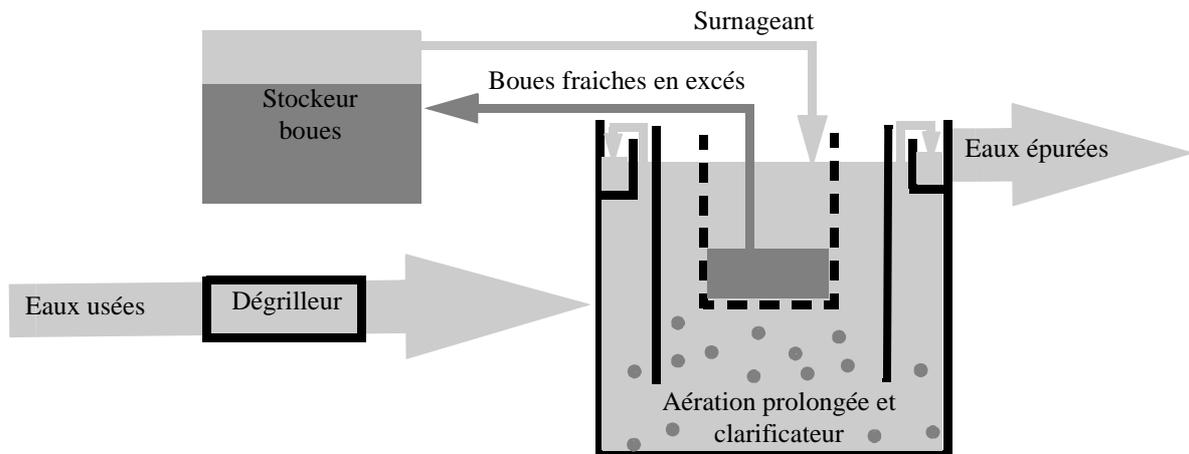


Figure 2-5: STEP de Chevilly

II.2.2. Prélèvements

L'échantillonnage des eaux usées, des eaux épurées ainsi que des boues fraîches a été effectué pendant une semaine du 3 au 9 avril 2001. Les échantillons des eaux usées ont été prélevés avant le dégrilleur proportionnellement au débit. Pour ceci un échantillonneur automatique prélève tous les 4 pulses, 90 ml d'eau. Environ 5 à 8 litres sont récupérés par jour. L'effluent est lui prélevé à l'aide d'une pompe péristaltique opérant proportionnellement au temps. Chaque jour, 10 fois 3 litres de boues fraîches ont été prélevés directement dans le bassin d'aération prolongée, vers 9h, lors d'une phase d'aération, afin d'avoir un échantillon représentatif et homogène.

II.2.3. Débits et temps de séjour

Les débits ont été mesurés avec l'instrument de mesure installé sur la STEP. Les débits des eaux épurées sont supposés correspondre aux débits des eaux usées présentés en annexe VI page 159. Le système de mesure sur la STEP de Chevilly n'est pas approprié pour une mesure extrêmement fiable du débit. Il est admis que la mesure du débit n'est pas adéquate pour les eaux usées ainsi que pour les boues fraîche (communication personnelle de C. Pointet de la SESA). En effet, les débits des eaux usées peuvent être mis en doute sachant qu'ils correspondent à une

consommation journalière de 300 L par habitant alors que la consommation moyenne est généralement considérée à 150 L/hab. La quantité de boues fraîches transportée tous les jours du bassin d'aération vers le stockeur a été estimée sur la base de la performance de la pompe et de la durée de service de la pompe.

Le bassin biologique a un volume de 92 m³ et le débit moyen sur la STEP est de 3,7 m³ par heure soit un temps de séjour de 25h.

II.3. MÉTHODES D'ANALYSE DES FLUX DANS LES STEPS

En considérant les flux dans la STEP à travers les différentes unités de traitement, la dégradation et le transfert des eaux vers les boues des composés peuvent être mis en évidence.

II.3.1. Taux d'élimination et bilan de matière

II.3.1.1. STEP de Mittleres Emmental

Lavoisier a affirmé un principe très important s'appliquant à l'énergie : «rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme». Cette loi de conservation s'applique aussi au bilan de masse à travers la STEP. En effet, tout ce qui rentre dans la STEP en ressort soit inchangé (transfert des eaux vers les boues, rejet dans les eaux épurées) soit transformé (dégradation chimique, biodégradation ou volatilisation) selon leurs propriétés. Le bilan de masse dans la STEP permet d'estimer la distribution des substances dans le système ainsi que la fiabilité et la représentativité des échantillonnages. Il fournit un outil pour mettre en évidence soit une dégradation, une volatilisation soit un problème sur l'estimation des flux (Goldstone et Lester, 1991 ; Morris et Lester, 1994). Par exemple, une différence théorique de 0% entre le flux entrant et sortant du décanteur primaire, indique qu'il n'y a pas de dégradation chimique ou physique et que l'élimination observée dans l'effluent primaire est due à la partition des polluants sur les boues primaires. Au contraire une différence positive, montre un flux sortant plus élevé qu'un flux entrant et donc un problème sur la détermination des flux. Le flux des surnageant n'est pas toujours pris en compte dans les bilans de masse, surtout dans ceux effectués avec les métaux lourds et les substances très hydrophobes dont leur présence dans les eaux surnageantes peut-être considérée comme négligeable. Néanmoins, pour nos substances, leur devenir à travers ces flux n'étant pas certains, les surnageants ont été analysés et utilisés dans les bilans de masse, de façon analogue aux bilans de masse effectués par Goldstone et Lester (1991) et par Manoli et Samara (1999). Le taux d'élimination prend en compte la dégradation chimique et biologique, la sédimentation ainsi que la volatilisation des composés.

La figure 2-6 schématise les différents flux et systèmes pris en compte pour les calculs des bilans de matière et des taux d'élimination ainsi que les équations utilisées. Les flux sont calculés à partir des débits donnés en annexe VI page 159.

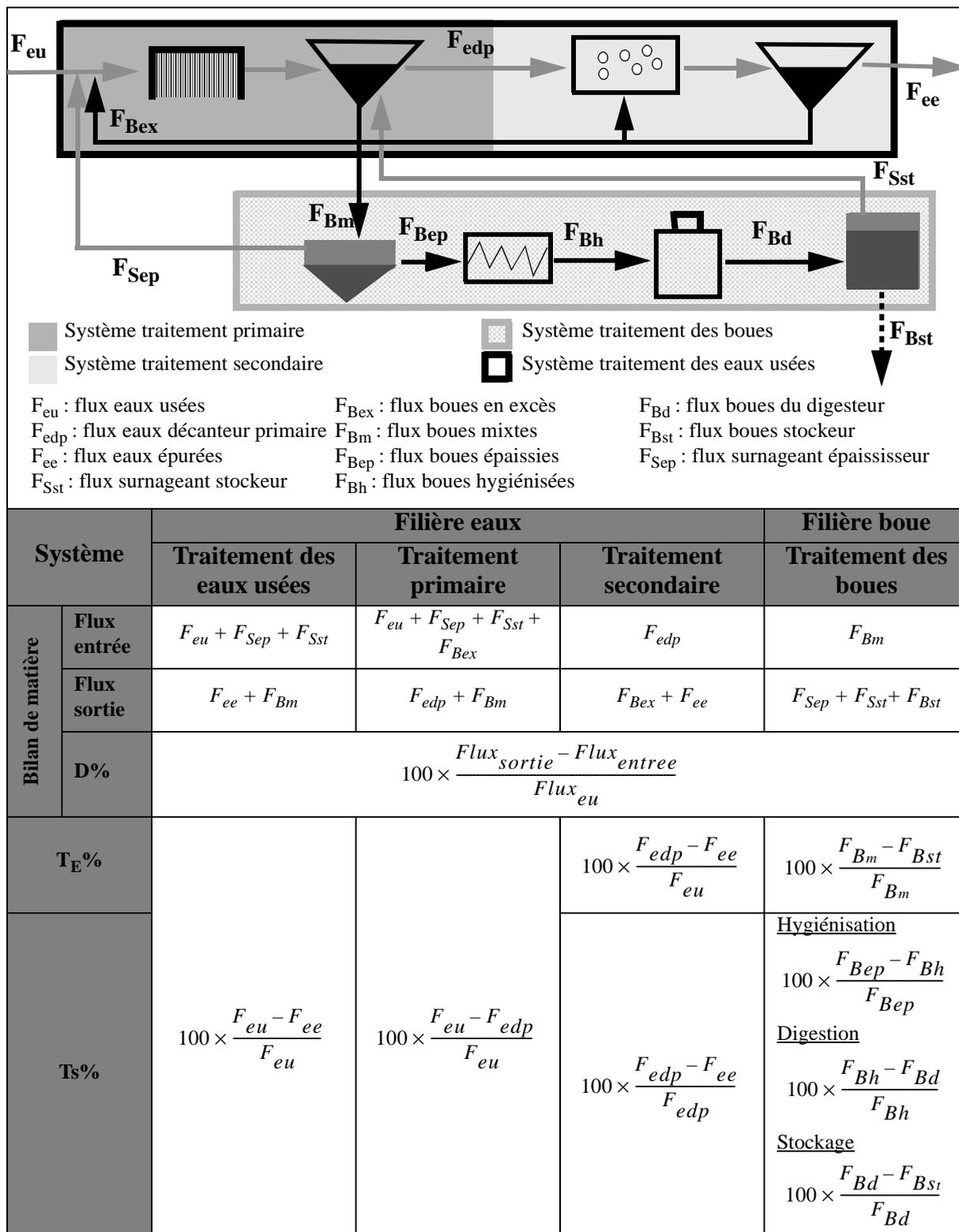


Figure 2-6: Systèmes, flux et équations pour les bilans de masse et les taux de dégradation déterminés sur la STEP de Mittleres Emmental

Le bilan de masse est exprimé en pourcentage de différence entre le flux sortant et le flux entrant par rapport aux eaux usées (D%). Le taux d'élimination ($T_E\%$) est calculé par rapport aux eaux usées pour la filière eaux et par rapport aux boues mixtes pour la filière boues. Il permet de mettre en avant l'efficacité de l'ensemble des traitements par rapport à la quantité en-

trante dans chaque filière. Le taux d'élimination spécifique (Ts%) est calculé par rapport au flux entrant dans le système considéré et permet de mettre en évidence l'efficacité de chaque traitement considéré, séparément.

II.3.1.2. STEP de Chevilly

Le flux entrant est considéré comme étant uniquement les eaux usées, en estimant que la quantité dans le surnageant du stockeur est négligeable. Le flux sortant est la somme des eaux épurées et des boues fraîches. La différence du bilan de masse est donnée par la formule (2) en pourcentage d'eaux usées. La formule (3) ainsi que la formule (4) donnent le taux d'élimination des biocides à travers le traitement des eaux et des boues respectivement, sur la STEP de Chevilly. Les flux sont calculés à partir des débits donnés en annexe VI page 159.

$$100 \times \frac{Flux_{eaux-epuree} + Flux_{boues-fraiches} - Flux_{eaux-usees}}{Flux_{eaux-usees}} \quad (2)$$

$$100 \times \frac{Flux_{eaux-usees} - Flux_{eaux-epuree}}{Flux_{eaux-usees}} \quad (3)$$

$$100 \times \frac{Flux_{boues-fraiches} - Flux_{boues-stockeur}}{Flux_{boues-fraiches}} \quad (4)$$

II.3.2. Partition des biocides entre les particules en suspension et la phase aqueuse

Les échantillons ont été filtrés sur des membranes de 0,45 µm de taille de pores et de 142 mm de diamètre (Schleicher & Schuell) sur un système Millipore Hazardous Waste Filtration System. Les échantillons d'eaux filtrés et non filtrés ont été analysés trois fois chacun selon le protocole décrit dans le paragraphe III.2. Les concentrations des matières en suspension sont déterminées selon le protocole décrit en annexe VIII page 162.

La formule (5), basée sur une simplification de l'équation de l'isotherme de Freundlich, est souvent utilisée pour déterminer le coefficient de partition K_p , représentant ainsi la sorption des composés organiques sur les particules en suspension (Dobbs et al., 1989 ; Chevreuil et al., 1990 ; Alder et al., 1997).

$$K_p = \frac{C_{PS}}{C_L} \quad (5)$$

K_p : coefficient de partition en L/kg

C_{PS} : Concentration de la substance considérée dans les particules en suspension (µg/kg)

C_L : Concentration de la substance considérée dans la phase aqueuse (µg/L)

III. LES MÉTHODES ANALYTIQUES

III.1. PROTOCOLE D'ANALYSE DES ORGANOÉTAINS

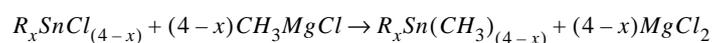
L'analyse des organoétains dans les boues d'épuration est richement documentée (Fent et Müller, 1991 ; Donard et al., 1993 ; Arnold et al., 1998 ; Bancon-Montigny et al., 1999). Les méthodes utilisées ici ont été développées par Becker van Slooten (1994).

III.1.1. Extraction des boues de STEPs

Les boues ne sont pas lyophilisées contrairement au protocole mis en place par Kristin Becker van Slooten. L'extraction est effectuée trois fois par agitation mécanique des boues fraîches liquides acidifiées à pH 2-3 et d'éther éthylique à 15% de tropolone. Les extraits combinés sont séchés sur du sulfate de sodium.

III.1.2. Dérivatisation et purification

Pour permettre leur analyse en chromatographie gazeuse, les organoétains doivent être dérivatisés afin de former un composé plus volatil. Cette dérivatisation est effectuée avec du chlorure de méthyle magnésium (réactif de grignard : CH_3MgCl) selon la réaction suivante :



L'extrait dérivatisé est purifié sur une colonne remplie avec du Florisil et du gel de silice.

III.1.3. Détection et quantification

L'analyse est effectuée en chromatographie gazeuse avec un détecteur PFPD (pulsed flame photometric detector) en mode P. Un filtre OG 590 pour les boues ($\lambda = 600-1000$) est utilisé pour accroître la sélectivité en diminuant les interférences provenant des composés soufrés tandis qu'un filtre BG 12 ($\lambda = 400$ nm) est utilisé pour les eaux. Le premier filtre diminue la sensibilité par rapport au second. Les conditions chromatographiques d'analyse sont décrites par Becker van Slooten (1994).

Une solution étalon d'environ 10 mg $R_x\text{Sn}^+$ /ml dans l'hexane est dérivatisée et purifiée en parallèle avec les échantillons, puis diluée avec de l'hexane à cinq concentrations différentes pour vérifier la linéarité du détecteur sur la gamme d'étalonnage choisie. Cette dernière est vérifiée avant chaque séquence et une solution étalon est injectée tous les quatre échantillons pour surveiller la stabilité du détecteur et permettre la quantification. Les échantillons sont dilués afin de se trouver dans la gamme de concentration des cinq étalons. Les résultats sont corrigés du rendement déterminé dans le tableau 2-4 page 87 et réfèrent au TBT et TPT à l'état ionique (Bu_3Sn^+ et Phe_3Sn^+).

III.2. PROTOCOLE D'ANALYSE DES AUTRES BIOCIDES

Les protocoles complets d'analyse des biocides se trouvent en annexe IX page 163. Etant donnée la complexité de la matrice ainsi que les propriétés chimiques très diverses des composés sélectionnés deux protocoles distincts ont été nécessaires pour l'analyse de ces cinq substances.

III.2.1. Essais préliminaires d'extraction

Dans la littérature, aucune méthode d'analyse dans les boues d'épuration de la carbendazime, du diuron, de l'Irgarol 1051® et de l'octhiline n'a été trouvée. Deux études portent sur la perméthrine dans les boues d'épuration. Son analyse était alors effectuée par centrifugation et élimination du surnageant, extraction du culot au Soxhlet avec de l'hexane, élimination du soufre avec une solution saturée de tetrabutylammonium sulfite et purification sur Florisil (Rogers et al., 1989 ; Kirk et al., 1989). Pour notre étude, les boues brutes ont été gardées pour plusieurs raisons :

- La partition de certains biocides entre les particules en suspension et la phase aqueuse n'est pas connue. De plus, la centrifugation effectuée à 3000 tours/min, maximum que les tubes à centrifuger en verre peuvent supporter (4000 tours/min dans la publication), ne permet pas une bonne décantation et la phase aqueuse reste brune. Une filtration à 0,45 µm provoque un colmatage tandis qu'à 1 µm rien n'est retenu.
- Un séchage dans une étuve risque d'augmenter les pertes par dégradation et volatilisation
- La lyophilisation n'a jamais été utilisée pour l'analyse de certains de ces composés, son efficacité n'est donc pas connue.

Le tableau 2-1 résume les données sur la solubilité de ces biocides dans quelques solvants organiques.

Tableau 2-1: Solubilité des biocides dans les solvants organiques (Anonymus, 1997 ; Ciba-Geigy, 1995)

	Hexane	Dichloro méthane	Acétate d'éthyle	autres
Carbendazime	0,5 mg/L	68 mg/L	135 mg/L	EtOH : 300 mg/L
Diuron	insoluble	-	-	-
Irgarol 1051®	0,4%	faible	facile	EtOH : facile
Octhiline	64 g/L	-	> 900 g/L	MeOH > 800 g/L
Perméthrine	> 660 g/L	-	-	MeOH : 204 g/L

L'hexane utilisé par Rogers et al. (1989) et Kirk et al. (1989) pour l'extraction de la perméthrine dans les boues ne peut pas être utilisé ici par manque de solubilité de la carbendazime et du diuron dans ce solvant. Un mélange hexane/acétate d'éthyle (50:50, v:v) a été utilisé mais des pertes de 35% ont été observées pour l'octhiline lors de l'évaporation du solvant avec l'évaporateur rotatif. De plus, l'extrait contient une interférence gênant la quantification de l'Irgarol 1051® et dont les purifications mises en oeuvre au paragraphe III.2.3.1 ne permettent pas l'élimination. Ainsi pour ces deux substances un protocole à part à été mis en place avec une extraction par un mélange pentane/dichlorométhane, solvants qui s'évaporent dans des conditions douces.

III.2.2. Essais préliminaires de purifications

Les extraits de boue sont très chargés en substances non désirables et une purification sur cartouche SPE est inefficace voir impossible à mettre en oeuvre (problème de colmatage des cartouches lors du passage des extraits bruts).

La purification de la carbendazime sur chromatographie d'exclusion stérique (ou gel permeation chromatography, GPC), avec du Bio Bead SX3 comme phase, ne donne aucun résultat après passage de 400 ml de solvant (dichlorométhane/hexane) avec un débit de 5 ml/min. Des essais sur des colonnes de Florisil non désactivé et désactivé à 2% et 5% d'eau, montrent que seulement 15% de la carbendazime est éluée après passage de 40 ml et 30 ml de mélange hexane/acétone (80:20, v:v) et (65:35, v:v) respectivement. Honing et al. (1996) rapportent des résultats identiques avec l'alumine et propose une purification sur colonne aminopropyl greffée sur silice. Cette colonne fonctionne bien avec les cinq biocides mais n'est pas assez efficace pour les extraits de boue. Elle sera utilisée pour les extraits des eaux. Par la suite une adaptation de la purification par lavage basique et acide utilisée par Garrido et al. (1997) a été effectuée, donnant un extrait «propre» pour la carbendazime.

Afin de simplifier les tests de mise au point des colonnes de purification, les fractions obtenues avec les solutions étalons ont été analysées par HPLC/DAD (annexe X, page 175). Etant donné des limites de détection élevées avec cette technique, celle-ci n'a pas été utilisée pour l'analyse des échantillons.

III.2.3. Extraction et purification des boues d'épuration

III.2.3.1. Le diuron, la carbendazime et la perméthrine

La boue fraîche liquide est extraite trois fois avec un mélange d'hexane/acétate d'éthyle. Un lavage acide permet de séparer la carbendazime, base faible se trouvant dans la phase aqueuse acide, du diuron et de la perméthrine, composés neutres restant dans la phase organique. La phase contenant le diuron et la perméthrine reste très chargée après ce lavage acide/base, elle est donc purifiée sur GPC puis sur une colonne de Florisil et de gel de silice. Le diuron est dérivatisé tandis que la fraction contenant la perméthrine est purifiée, si nécessaire, sur du cuivre

avant l'analyse chromatographique. La fraction acide contenant la carbendazime est neutralisée, extraite avec l'acétate d'éthyle puis la carbendazime est dérivatisée.

III.2.3.2. L'Irgarol 1051® et l'octhiline

L'échantillon de boue fraîche est extrait trois fois avec un mélange de solvant pentane/dichlorométhane. L'extrait est ensuite purifié sur colonne de Florisil. La fraction contenant l'Irgarol 1051® est purifiée sur colonne d'alumine basique tandis que l'octhiline est purifiée sur cartouche LC-NH₂.

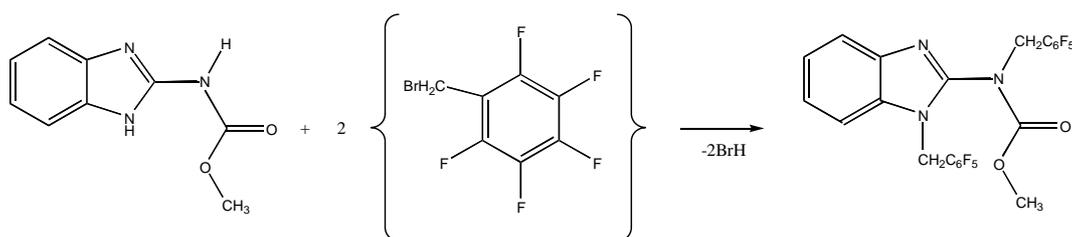
III.2.4. Extraction et purification des eaux de STEPs

Un litre d'échantillon est extrait trois fois avec du dichlorométhane selon les méthodes AOAC pour l'analyse du diuron et de la perméthrine dans les eaux (AOAC, 1993 et 1997). L'extrait est séché sur sulfate de sodium avant d'être purifié sur colonne d'aminopropyl greffé sur silice. A part l'Irgarol 1051® et le diuron qui sont récupérés dans la même fraction, les autres biocides sont élués dans trois fractions distinctes. La première fraction qui contient la perméthrine est purifiée sur du cuivre afin d'éliminer le soufre avant son analyse.

III.2.5. Dérivatisation

III.2.5.1. La carbendazime

La dérivatisation de la carbendazime est nécessaire pour permettre sa détection en chromatographie gazeuse (dégradation à 250 °C). La dérivatisation, adaptée des travaux d'Anastassiades et Schwack (1998), est une alkylation effectuée avec du bromure de pentafluorobenzyl (PFB-Br). Le protocole complet est en annexe IX page 172. La réaction de dérivatisation, catalysée par le carbonate de potassium, est la suivante :



Deux molécules de pentafluorobenzyl se greffent sur la carbendazime, ce qui permet d'avoir une limite de détection très basse en chromatographie gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD). La réaction est effectuée dans une étude à 60 °C afin d'accélérer la vitesse de réaction de dérivatisation mais il est impératif, selon Anastassiades et Schwack (1998), d'effectuer la dérivatisation à une température inférieure à 70 °C afin d'éviter la dégradation de la carbendazime en 2-aminobenzimidazole. Le spectre de masse du produit obtenu est donné en annexe X page 184.

La méthode EPA 8151A¹, élimine l'excès de réactif sur une cartouche SiOH. L'élution avec un mélange toluène/hexane (90:10, v:v) a été remplacée par une élution avec un mélange hexane/acétone (80:20, v:v) pour permettre la récupération de la carbendazime dérivatisée. Pour effectuer cette purification, il est nécessaire d'échanger le solvant (l'acétonitrile) par de l'isooctane sans évaporer à sec. Pour ceci, étant donné que l'isooctane n'est pas miscible à l'acétonitrile et qu'il a une densité plus faible, le toluène est utilisé pour aider à évaporer l'acétonitrile presque à sec puis le résidu est redissous dans 1 ml d'isooctane. La stabilité de la carbendazime dérivatisée est d'au moins trois semaines (figure 2-7).

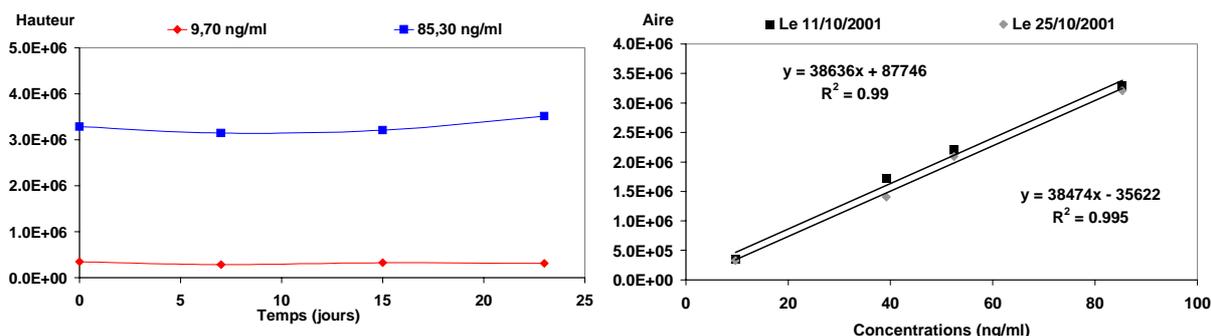


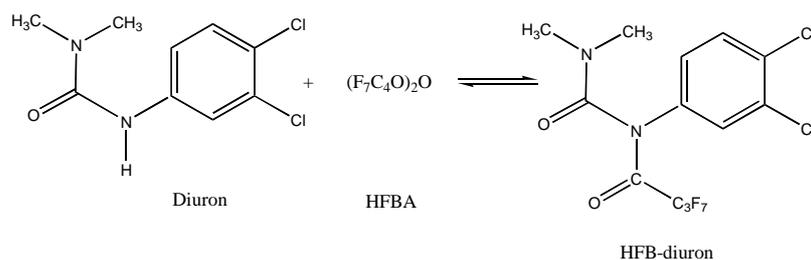
Figure 2-7: Variation de la hauteur de la PFB-carbendazime sur 23 jours (gauche) et variation de la courbe de calibration en 15 jours (droite)

III.2.5.2. Le diuron

Le diuron n'est pas directement analysable en chromatographie gazeuse puisqu'il se dégrade à une température de 180-190 °C. Il est donc nécessaire de le dérivatiser afin de le stabiliser. Plusieurs dérivatisations existent pour analyser le diuron en chromatographie gazeuse : la méthylation avec l'hydroxyde de triméthylanilinium (Tanaka et Wien, 1973) qui a le désavantage de nécessiter une grande quantité de diuron (1µg), la méthylation avec l'iodométhane qui nécessite une base forte et très réactive, l'hydride de sodium (Scott, 1993) et l'acylation avec entre autre l'anhydride de l'acide heptafluorobutyrique (HFBA), la plus couramment rencontrée (Brinkman et al., 1984 ; Karg, 1993 ; Charreteur et al., 1996). Un essai d'acylation a été effectué avec le PFB-Br dans les mêmes conditions que pour la dérivatisation de la carbendazime et analysé en chromatographie liquide avec un détecteur à barrette de diodes (HPLC-DAD) : le pic correspondant à la carbendazime disparaît mais pas celui correspondant au diuron. Cette dérivatisation ne fonctionne donc pas avec le diuron. Pour la suite, la dérivatisation avec l'HFBA a été retenue et adaptée de celle effectuée par (Brinkman et al., 1984) pour l'analyse des phénylurées par GC/ECD dans les eaux de surface et les cultures. Des essais avec des extraits de boues dopées ont montré qu'il était nécessaire de mettre 40 µL d'HFBA au lieu de 20 µL pour avoir une dérivatisation complète du diuron. L'HFBA est très sensible aux traces d'humidité, quelques grains de sulfate de sodium sont donc ajoutés dans l'extrait avant la dérivatisation. L'élimination de l'excès de réactif peut être effectuée avec 1 ml de tampon phosphate à pH 8. Ici, une

1. accessible sur <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>

cartouche SiOH a été utilisée afin de permettre une meilleure sélectivité et ainsi une élimination des interférences résiduelles. La réaction d'acylation du diuron avec l'HFBA est la suivante:



Le spectre de masse du produit obtenu est donné en figure 2-8. Sa stabilité dans l'hexane au réfrigérateur à 4 °C est de deux jours.

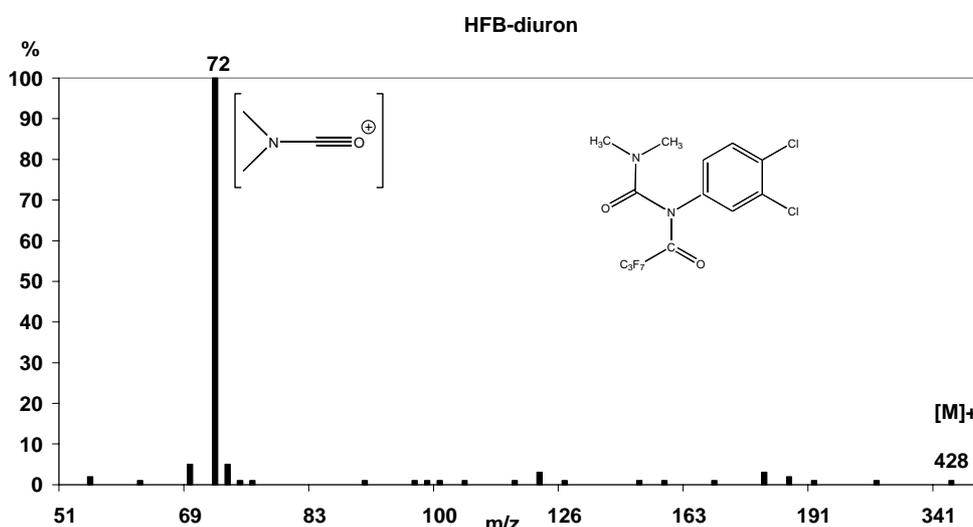


Figure 2-8: Spectre de masse de l'HFBA-diuron

III.2.6. Détection et quantification

Les conditions chromatographiques sont détaillées en annexe X page 175. Les taux de récupération donnée dans le tableau 2-4 page 86 sont pris en compte pour la quantification de tous les biocides.

III.2.6.1. La carbendazime

La carbendazime dérivée est analysée en GC/ECD avec une colonne Rtx 35 (35% phényle-65% méthyle) sur un appareil Varian CP 3800 et la confirmation des résultats est effectuée avec une colonne DB-5 (5% phényle - 95% méthyle) sur un appareil HP 6890 Series. Les échantillons de boues ont aussi été analysés en chromatographie gazeuse avec un détecteur à spectrométrie de masse (GC/MS) sur un appareil Varian 1200 L.

Un millilitre d'une solution étalon, préparée dans l'acétonitrile à une concentration voisine de 2 µg/ml est dérivatisée en même temps que les échantillons puis diluée à cinq concentra-

tions différentes afin de vérifier la linéarité du détecteur dans la gamme de concentration choisie. La figure 2-9 montre qu'une solution étalon dérivatisée puis diluée donne le même résultat que cette même solution diluée puis dérivatisée. La linéarité du détecteur à notre gamme

- Solution étalon diluée à trois concentrations puis dérivatisée
- Solution étalon dérivatisée puis diluée à trois concentrations

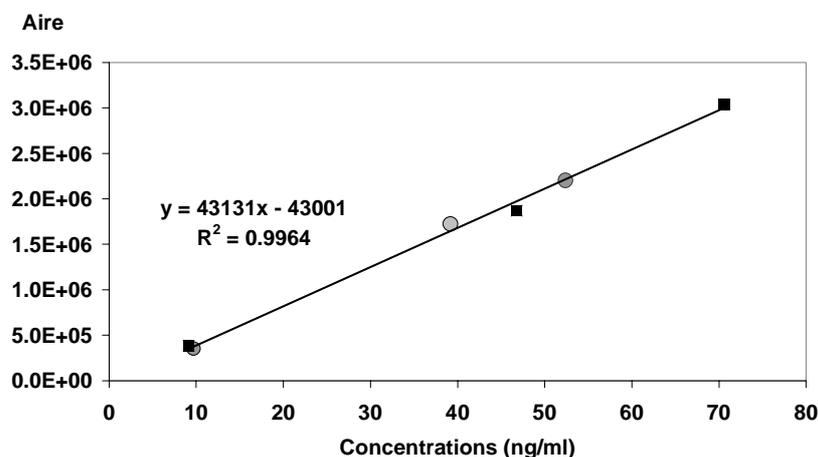


Figure 2-9: Dérivatisation de solutions étalons de la carbendazime

de concentration est vérifiée avant chaque séquence. Une solution étalon est injectée tous les trois échantillons pour les analyses sur les GC/ECD et tous les deux échantillons pour les analyses en GC/MS afin de vérifier la stabilité du détecteur et permettre la quantification.

III.2.6.2. Le diuron

Pour les échantillons de boues, les analyses sont effectuées en GC/ECD (HP 5890 Serie II) avec une colonne de 30 m puisque le diuron dérivatisé n'est pas détecté sur des colonnes de 60 m (DB5 et Rtx35). Une solution étalon de diuron à environ 1 µg/ml dans l'hexane est dérivatisée en même temps que les échantillons puis purifiée sur cartouche SiOH. La linéarité du détecteur est vérifiée régulièrement. Une solution étalon dont la concentration est proche de celle trouvée dans l'échantillon est injectée après chaque échantillon. Pour vérifier la nature du pic et prendre en compte des effets de matrice éventuels, une solution étalon de diuron dérivatisé est ajoutée à l'extrait, après une première analyse.

Les échantillons d'eau ont été analysés en HPLC-DAD. La linéarité du détecteur dans notre gamme de cinq concentrations est vérifiée régulièrement avant chaque séquence, et une solution étalon est injectée tous les six échantillons pour vérifier la stabilité du détecteur.

III.2.6.3. L'Irgarol 1051® et l'octhiline

L'Irgarol 1051® et l'octhiline ont été analysés par GC/MS sur l'appareil Varian 1200 L. La linéarité est vérifiée avant chaque séquence et une solution étalon est injectée tous

les quatre échantillons.

III.2.6.4. La perméthrine

Rogers et al. (1989) et Kirk et al. (1989) analysent la perméthrine dans les boues avec un GC/ECD munis de colonnes de 25 m et 12 m respectivement recouvertes d'une phase composée à 100% de méthyle. Les analyses de ce projet ont été effectuées sur un GC/ECD contenant une colonne de 60 m de type DB5 (5% phényle, 95% méthyle) sur l'appareil HP 6890 Series. Les échantillons des eaux pour l'étude de la partition de la perméthrine entre l'eau et les particules en suspension ont été effectuées en GC-MS-NCI sur un appareil Varian 1200 L dont la grande sélectivité fait que la limite de détection est plus faible qu'en GC/ECD.

La linéarité est vérifiée avant chaque séquence dans la gamme des cinq concentrations utilisées et une solution étalon est injectée tous les six échantillons en GC/ECD et tous les 2 échantillons en GC-MS-NCI afin de vérifier la stabilité des détecteurs

Les échantillons de boue d'épuration prélevés en mai ont été analysés en GC/ECD sur une colonne DB5 de 60 m puis sur une colonne plus polaire Rtx35 (35% phényle-65% méthyle) de 60 m aussi. Il s'est avéré que cette dernière n'était pas adaptée. En effet, les concentrations obtenues sur la Rtx35 sont systématiquement plus élevées que celles obtenues sur la DB5, sûrement due à la présence d'une interférence (figure 2-10). A la suite de ça, l'échantillon contenant la quantité la plus importante de perméthrine a été confirmée par GC/MS-EI (HP 5971 A), dont la limite de détection n'est pas adaptée pour les autres échantillons. Une confirmation qualitative de la présence de la perméthrine dans les boues, un an et demi après l'extraction, a été effectuée pour les échantillons de janvier par GC/MS-NCI, suite à l'acquisition de l'appareil.

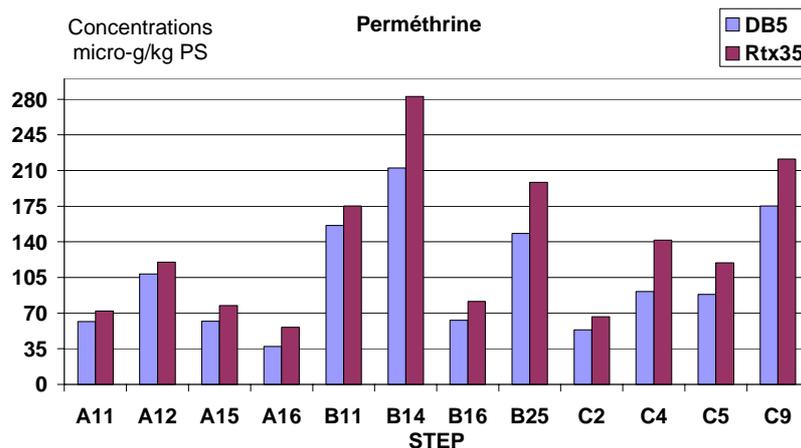


Figure 2-10: Comparaison des analyses sur deux colonnes de polarité différentes

III.3. ANALYSE DES FILTRES UV DANS LES BOUES DE STEPS

Beaucoup de méthodes ont été développées pour l'analyse de ces composés dans les cos-

métiques afin de vérifier les teneurs par rapport aux normes ainsi que pour tester leur stabilité (Ikeda et al., 1989 ; Ikeda et al., 1990 ; Meijer et Loden, 1995 ; Hauri et al., 2003). Ces méthodes ne sont pas applicables avec une matrice comme les boues d'épuration. La mise au point de la méthode est basée sur les travaux de Nagtegaal et al. (1997) et Poiger et al. (1999). Poiger et al. (1999) extrait l'OMC, le 4-MBC et l'OC des sédiments, après centrifugation et élimination du surnageant, avec un mélange hexane/acétone (50/50, v/v). Pour des raisons analogues à celles citées précédemment, les boues ont été extraites brutes. Lors des analyses des muscs (substances aux logKow proches de ceux des filtres UV) dans les boues (Kupper et al., 2004), il a été mis en évidence qu'au dessus de 3% de matières sèches, la récupération des muscs avec une extraction à l'hexane en était affectée. Cette limite maximum de matière sèche a été retenue pour la suite des analyses. Nagtegaal et al. (1997) utilise un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle pour extraire l'OMC et le 4-MBC des poissons et l'extrait est purifié sur une colonne de gel de silice.

III.3.1. Extraction et purification

Trois types de solvants ont été testés : pentane, pentane/acétate d'éthyle (70/30, v/v) et pentane/éther diéthylique (50/50, v/v). Pour chaque essai, 45 g de boue à 4% de matières sèches ont été dilués avec 15 ml d'eau MilliQ afin d'obtenir 60 g de boue à 3% de matières sèches. Ces boues ont été extraites trois fois avec 20 ml de solvant pendant 30 minutes. Pour chaque type de solvant, deux répliquas ont été effectués. La figure 2-11 compare les teneurs obtenues avec ces trois solvants. Comme nous pouvons le constater, le pentane n'est pas du tout approprié pour l'extraction de l'OT et de l'OC dans les boues liquides. Par contre, le mélange pentane/acétate d'éthyle (70/30, v/v) permet de déterminer une concentration quatre fois plus élevée (114 ng/g de boue) que celle obtenue avec l'extraction au pentane (20 ng/g boue) pour l'OT. L'amélioration de l'extraction de l'OC avec les mélanges de solvant pentane/éther et pentane/acétate d'éthyle est moins prononcée que pour l'OT. Néanmoins le mélange pentane/éther diéthylique (50/50, v/v) permet d'extraire deux fois plus d'OC que le pentane seul. Pour le 4-MBC et l'OMC il n'y a pas de différence entre les trois solvants testés. Le mélange pentane/éther diéthylique (50/50, v/v) a donc été retenu par la suite : il donne de meilleurs résultats que le mélange pentane/acétate d'éthyle pour l'extraction de l'OC et s'évapore plus facilement (35 °C à pression atmosphérique).

Trois essais d'extraction ont été effectués sur une boue à 4,5% de matière sèche. Quarante grammes de boues ont été mélangées avec 20 ml d'eau MilliQ:

- Essai 1 : trois extractions successives avec le mélange pentane/éther (50/50, v/v)
- Essai 2 : une extraction avec le mélange pentane/acétone (50/50, v/v) et deux extractions avec le mélange pentane/éther (50/50, v/v) ; ces trois extraits sont réunis tandis qu'une dernière extraction analysée séparément est effectuée avec le mélange éther/dichlorométhane (80/20, v/v)

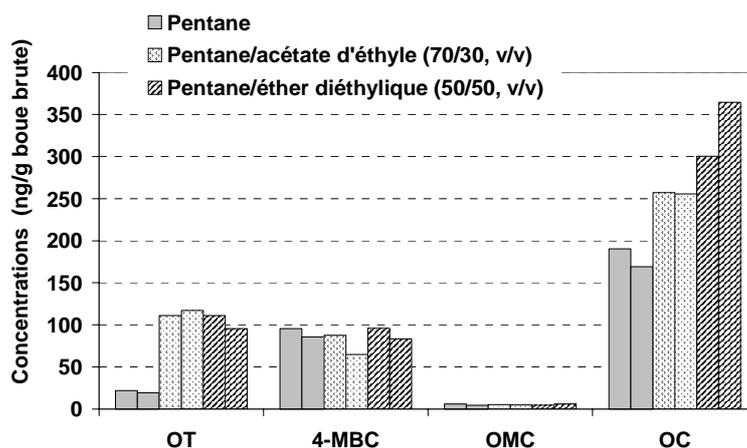


Figure 2-11: Comparaison des teneurs obtenues avec trois solvants d'extraction sur un échantillon de boue de la STEP de Mittleres Emmental (BE)

- Essai 3 : une extraction avec le mélange pentane/acétone (50/50, v/v), deux extractions avec le mélange pentane/éther (50/50, v/v) et une extraction avec le mélange éther/dichlorométhane (80/20, v/v); ces quatre extraits sont rassemblés puis une dernière extraction analysée séparément est effectuée avec le mélange éther/dichlorométhane (80/20, v/v).

En comparant les teneurs obtenues lors des essais 1 et 2 (figure 2-12), l'utilisation du solvant pentane/acétone pour la première extraction permet d'améliorer l'extraction de l'OT et de l'OMC de 11% et 18% respectivement mais une perte est observée pour le 4-MBC. Il ressort aussi de cet essai que les trois extractions ne sont pas suffisantes puisqu'il reste une quantité non négligeable de ces substances récupérées lors de la quatrième extraction analysées séparément. En ajoutant une extraction finale avec un mélange éther/dichlorométhane (80/20, v/v), la récupération des quatre filtres UV est alors augmentée de 5 à 17% par rapport à trois extractions successives avec le mélange pentane/éther (50/50, v/v). Ces pourcentages peuvent être considérés du même ordre de grandeur que les variations dues aux méthodes néanmoins la quantité obtenue dans le dernier extrait analysé séparément est négligeable et permet de considérer cette extraction comme adéquate.

Ainsi pour la suite des analyses l'extraction est effectuée selon les conditions de l'essai 3 et les extraits sont purifiés sur une colonne de gel de silice. Le protocole détaillé est donné dans l'annexe XI page 188.

III.3.2. Détection et quantification

L'annexe XII page 190 donne les conditions détaillées pour l'analyse chromatographique des filtres UV.

Le 4-MBC, l'OMC et l'OC sont quantifiés en GC-MS-EI sur l'appareil Varian 1200 L. Le 4-MBC et l'OMC sont commercialisés sous la forme isomérique trans. La calibration a été

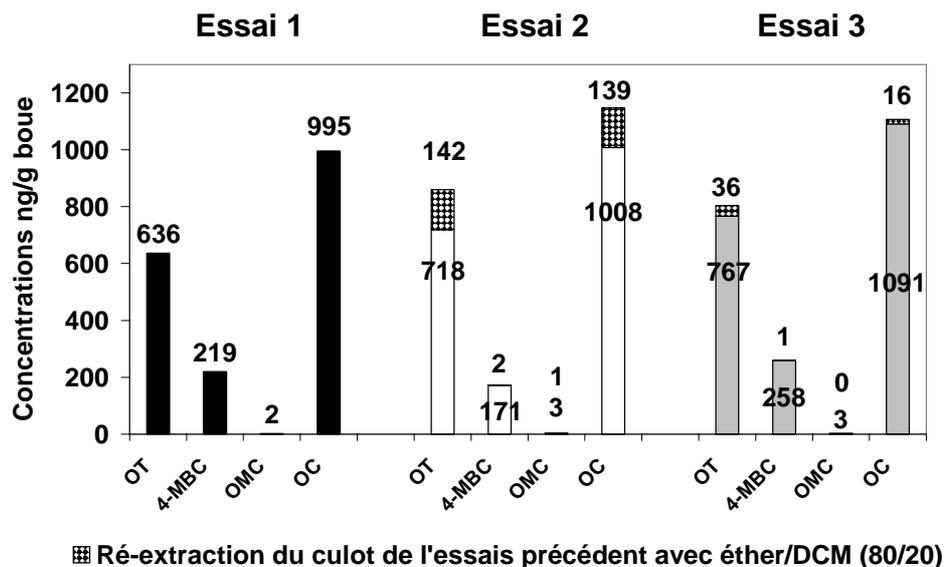


Figure 2-12: comparaison des teneurs obtenues avec trois extraction différentes sur un échantillon de boue de la STEP de Affoltern a.A (ZH)

effectuée avec cet isomère et extrapolée à l'isomère cis, de façon comparable à celle de Poiger et al. (1999) pour l'analyse dans les eaux et sédiments.

L'OT a un poids moléculaire beaucoup trop élevé pour permettre sa quantification par chromatographie gazeuse. Cette substance a donc été analysée par HPLC-DAD puis les concentrations des échantillons prélevés en été ont été confirmées par des analyses en HPLC/MS/MS/ES⁺ effectuées par M Lucien Kerhoas (INRA, Versailles).

Pour tous les filtres UV, le taux de récupération déterminés dans le tableau 2-4 page 86 sont pris en compte dans les calculs de quantification.

III.4. CONTRÔLE QUALITÉ DES MÉTHODES

III.4.1. Généralités

Un blanc analytique pour chaque méthode a été effectué avant leur utilisation afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence avec les produits utilisés qui pourrait gêner les analyses. Nagtegaal et al. (1997) et Hany et Nagel (1995) mentionnent une contamination des solvants organiques par les filtres UV mais les solvants actuels utilisés ne montrent aucune trace de nos substances.

Avant chaque analyse, la vaisselle en verre est rincée à l'acétone et l'hexane bidistillés. Puis un dernier rinçage avec un solvant pur (hexane ou dichlorométhane) est analysé pour vérifier que la vaisselle est exempte de contamination. De plus, pour les filtres UV, qui sont utilisés dans des cosmétiques des gants sont utilisés lors des manipulations.

III.4.2. Conservations des échantillons

Tous les échantillons ont été congelés dans des barquettes en aluminium après l'échantillonnage afin d'éviter toute dégradation lors de leur entreposage. L'échantillon est sorti la veille au soir de l'analyse afin de permettre une décongélation jusqu'à température ambiante pour l'extraction. Lors de la conservation des échantillons par congélation à -20 °C, des pertes peuvent être causées principalement par deux processus :

- Le phénomène de congélation et de décongélation n'étant pas instantané (minimum 12h), une volatilisation ou une dégradation peut avoir lieu pendant cette période.

- La congélation change la structure des particules avec une augmentation de leur taille ce qui provoque une diminution de l'accessibilité des substances adsorbées, piégées dans ces particules, par le solvant d'extraction. En effet, Dabrowski et al. (2002) observent lors de la congélation de sédiments, que la quantité de particules de taille comprise entre 10 µm et 25 µm diminue de 25% tandis que la fraction comprise entre 25 µm et 90 µm augmente. Brändli et al. (2003) observent, lors de la congélation des muscs dans les boues d'épuration, une perte plus importante avec les échantillons congelés qu'avec les échantillons réfrigérés. Ce changement de structure est nettement observable lors de la manipulation des échantillons : un échantillon frais reste homogène tandis qu'un échantillon congelé décante très rapidement.

Il a été montré, dans plusieurs matrices, une bonne conservation des organoétains lors de la congélation des échantillons (Becker van Slooten, 1994). De plus, lors des essais de mise au point d'analyse des biocides dans les boues, un échantillon de boue naturellement contaminé en perméthrine et carbendazime a été analysé une fois avant et une fois après congélation, aucune différence n'a été observée (< 5%). Pour la suite, il a été considéré une bonne conservation des biocides dans les boues congelées. L'effet de la congélation a été testé sur un échantillon d'eaux usées pour la carbendazime, le diuron, l'Irgarol 1051®, l'ochthilone et la perméthrine. Les filtres UV, ayant des propriétés physico-chimiques voisines de celles des muscs, la conservation des filtres UV a été testée sur un échantillon de boue.

III.4.2.1. Conservation des biocides dans les eaux

A 9 litres d'eaux usées prélevées sur la STEP de Mittleres Emmental sont ajoutés 9 ml d'une solution étalon de biocides préparée dans l'acétone. L'échantillon est homogénéisé puis mis au repos pendant une heure. Huit barquettes contenant 0,5 L de cet échantillon dopé, ont été congelées. Quatre répliques de un litre ont été extraites tout de suite selon le protocole décrit au paragraphe III.2.4. Les échantillons congelés ont été analysés 7 jours après. Un test non paramétrique unilatéral de Wilcoxon-Mann-Whitney a été effectué sur les données des deux groupes d'analyses (congelé et non congelé) afin de savoir si les différences observées doivent être considérées comme significatives et ainsi être prises en compte dans les déterminations. Les résultats sont présentés en tableau 2-2.

Tableau 2-2: Tests de congélation des eaux usées

	Non congelé (n=4)		Congelé (n=4)		D ^a	Wilcoxon	
	C (ng/L)	CV ^b	C (ng/L)	CV		U _{obs}	α
Carbendazime	119	12	120	10	+ 0,8	8	0,557
Diuron	1207	2	1229	3	+ 1,9	4	0,171
Irgarol 1051®	55	10	50	9	- 8,9	3	0,100
Octhilinone	271	4	227	8	- 16,4	0	0,014*
Cis-perméthrine	11	5	10	8	- 4,2	5	0,243
Trans-perméthrine	20	4	18	5	- 6,5	2	0,057

a. pourcentage de différence entre non congelé et congelé

b. coefficient de variation en pourcentage

* différence significative au seuil α de 0,05

Aucune perte significative n'est observée pour la carbendazime, le diuron, l'Irgarol 1051® et la perméthrine lorsqu'il y a congélation des échantillons d'eau. Pour l'octhilinone, une perte significative ($\alpha < 0,05$) de 16,4%. Cette perte est donc à prendre en considération par la suite. Cette perte est attribuée à une possible volatilisation de l'octhilinone lors de la congélation/décongélation de l'échantillon.

III.4.2.2. Conservation des filtres-UV dans les boues

Un échantillon de boue naturellement contaminé en filtre UV a été analysé avant et après congélation. L'analyse des échantillons congelés a été effectuée 5 jours après celles des échantillons non congelés. Un test non paramétrique unilatéral de Wilcoxon-Mann-Whitney a été effectué sur les données des deux groupes d'analyses.

Tableau 2-3: Tests de congélation des boues

	Non congelé			Congelé			D ^a	Wilcoxon	
	C (ng/g)	CV ^b	n ^c	C (ng/g)	CV	n		U _{obs}	α
4-MBC	205	3	3	201	2	4	-2	3	0,200
OMC	1,7	12	4	1,4	13	3	-17	0	0,028*
OC	821	5	4	749	7	4	-9	2	0,057
OT	722	11	4	581	4	4	-20	1	0,029*

a. pourcentage de différence entre non congelé et congelé

b. coefficient de variation en pourcentage

c. nombre d'analyse

* différence significative au seuil α de 0,05

Aucune perte significative n'est observée pour le 4-MBC et l'OC. Pour l'OMC et l'OT, les pertes de 17% et 20% respectivement sont considérées comme significatives ($\alpha < 0,05$) et doivent être prises en compte lors de la détermination quantitative de ces deux filtres UV dans nos échantillons de boue. La perte de l'OMC peut être attribuée à une dégradation au moment de la congélation/décongélation étant donné sa biodégradabilité. Par contre, l'OT étant peu biodégradable et ayant un $\log K_{ow}$ très élevé, cette perte s'explique plus par le phénomène de piégeage dans les particules en suspension.

III.4.3. Taux de récupération

Pour déterminer les taux de récupération de chaque méthode, des dopages d'échantillons de boues d'épuration et d'eaux usées ont été effectués. La concentration dans l'échantillon de départ est déterminée par plusieurs analyses. Le dopage se fait à quatre concentrations différentes soit à 50%, 100%, 150% et 200% environ de la concentration déterminée dans l'échantillon initiale soit à 5, 10, 15 et 20 fois la limite de détection si l'échantillon ne contient pas la substance.

Pour ceci, la boue est placée dans un tube à centrifuger puis 0,25 ml (dopage à 50%) à 1 ml (dopage à 200%) de la solution de dopage préparée dans l'éthanol ou l'acétone est introduite par pesée. L'échantillon est homogénéisé par agitation puis mis au repos pendant une heure à température ambiante pour les biocides et une nuit au réfrigérateur (4°C) pour les filtres UV. Le dopage des échantillons d'eau se fait directement dans l'ampoule à décanter avec une pipette graduée de 1 ml. Les échantillons sont homogénéisés en secouant puis mis au repos pendant 15 minutes à température ambiante. Ces échantillons dopés sont extraits, purifiés et analysés comme décrit dans les protocoles précédents (paragraphe III).

Les quantités déterminées expérimentalement, exprimées en fonction des quantités théoriques (quantité initiale + quantité ajoutée) donne une régression linéaire dont la pente (formule (6)) et l'écart type de la pente (formule (8)) permettent de déterminer le taux de récupération (formule (7)) et son écart type (formule (8)). Cette méthode de détermination du taux de récupération est utilisée par les laboratoires impliqués dans la certification de matériaux pour l'Institute of Reference Materials and Measurements (IRMM). Les régressions linéaires sont présentées en annexe XIII page 198.

$$m = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})(X_i - \bar{X})}{\sum (X_i - \bar{X})^2} \quad (6)$$

$$R = m \times 10^2 \quad (7)$$

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2 - m^2 \sum (X_i - \bar{X})^2}{(N-2) \sum (X_i - \bar{X})^2}} \quad (8)$$

m: pente de la droite de régression (indépendante des unités)
Y_i: valeurs mesurées
 \bar{Y} : moyenne des valeurs mesurées
X_i: valeurs théoriques
 \bar{X} : moyenne des valeurs théoriques
N: nombre de paires de valeurs
R: taux de récupération (%)
S_m: écart type de la droite et du taux de récupération

Ces méthodes d'analyses donnent des taux de récupération convenable pour toutes les substances étudiées (tableau 2-4). Ces taux de récupération sont pris en considération lors de la quantification.

Tableau 2-4: Concentrations initiales (Co), taux de récupération (R) et écart type (Sm) du taux de récupération des biocides et des filtres UV dans les boues et les eaux usées

	Matrices	Co ^a	R%	Sm
Carbendazime	Boues (6,9% PS)	3,8	85,4	9,6
	Eaux usées	42,3	91,4	10,5
Diuron	Boues (6,9% PS)	5,3	99,5	3,9
	Eaux usées	2476	87,9	6,1
Irgarol 1051®	Boues (6,9% PS)	0	95,0	10,1
	Eaux usées	0	108,4	5,6
Octhilinone	Boues (6,9% PS)	0	76,9	1,4
	Eaux usées	30,0	119,4	6,2
Cis-perméthrine	Boues (6,9% PS)	176,8	78,5	9,7
	Eaux usées	27,5	96,2	8,2
Trans-perméthrine	Boues (6,9% PS)	155,1	82,3	9,7
	Eaux usées	53,7	99,9	8,2
TBT	Boues (5,9% PS)	120,8	106,5	18,6
TPT	Boues (5,9% PS)	44,4	91,4	8,4
4-MBC	Boues (4,5% PS)	4240	94,6	13,1
OMC	Boues (4,5% PS)	44,2	101,2	10,5
OC	Boues (4,5% PS)	20 804	87,5	7,5
OT	Boues (4,5% PS)	16 540	75,0	7,7

a. Concentrations dans les boues d'épuration en µg/kg PS et dans les eaux usées (ng/L) avant dopage

III.4.4. Limite de détection et limite de quantification

Ces limites définissent les quantités minimales qu'il est possible de détecter et de quanti-

fier dans les échantillons. La limite de détection et la limite de quantification sont considérées comme étant égales aux concentrations pour lesquelles on observe respectivement un pic égal à trois fois et cinq la hauteur du bruit de fond. Ces limites ont été déterminées en prenant compte du bruit de fond des échantillons, du volume ou du poids des échantillons mis en oeuvre lors de l'extraction, du taux de récupération des méthodes et du volume final de l'extrait avant injection en chromatographie. Les limites de détection obtenues permettent de détecter tous les biocides dans les échantillons de boues, exceptés l'ochthilinone (tableau 2-5).

Tableau 2-5: Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) des biocides (ng/kg boue brute) et des filtres UV ($\mu\text{g/kg PS}$) dans les boues et des biocides dans les eaux (ng/L)

	Matrice	Détecteur	LD	LQ	Vf ^a
Carbendazime	Boues	ECD Varian	1,7	2,8	0,25
		ECD HP	3,8	6,3	0,25
		GC-MS	15,9	26,5	0,25
	Eaux usées	ECD Varian	0,22	0,36	0,50
		ECD HP	0,49	0,82	0,50
Diuron	Boues	ECD HP	21,5	35,9	0,50
	Eaux usées	HPLC-DAD	95,6	159,3	0,50
Irgarol 1051®	Boues	MS-EI	65,8	109,6	0,25
	Eaux usées	MS-EI	3,0	5,0	0,25
Ochthilinone	Boues	MS-EI	162,5	270,9	0,25
	Eaux usées	MS-EI	14,6	23,0	0,50
Cis-perméthrine	Boues	ECD HP	9,1	15,2	0,25
		MS-NCI	5,0	8,3	0,25
	Eaux usées	ECD HP	0,78	1,30	0,25
		MS-NCI	0,29	0,48	0,25
Trans-perméthrine	Boues	ECD HP	8,7	14,5	0,25
		MS-NCI	5,6	9,3	0,25
	Eaux usées	ECD HP	0,75	1,25	0,25
		MS-NCI	0,33	0,54	0,25
TBT	Boues	PFPD	323	538	0,40
TPT	Boues	PFPD	201	335	0,40
4-MBC	Boues	MS-EI	4,4	7,3	0,50
OMC	Boues	MS-EI	2,5	4,1	0,50
OC	Boues	MS-EI	6,3	10,5	0,50
OT	Boues	HPLC-DAD	57,4	95,7	0,50

a. Volume final de l'extrait avant injection

Pour les échantillons d'eaux ces limites de détection permettent de détecter la carbendazime, la perméthrine et le diuron. Les limites de détection des filtres UV (tableau 2-5) permettent leur détection dans les boues.

III.4.5. Répétabilité

Au cours des essais de congélation décrits au paragraphe III.4.2, les échantillons de boues non dopées (filtres UV) et d'eaux usées dopés (biocides) ont été analysés plusieurs fois ce qui a permis de déterminer un écart type des méthodes présentés dans le tableau 2-2 et le tableau 2-3. Pour les biocides, lors des essais de dopage, une boue non dopée a été analysée plusieurs fois, les résultats des coefficients de variation sont dans le tableau 2-6. Ces méthodes d'analyse montrent une répétabilité acceptable.

Tableau 2-6: Détermination du coefficient de variation de la méthode d'analyse de la carbendazime, du diuron et de la perméthrine dans les boues

	n	CV%
Carbendazime	4	7
Diuron	3 ^a	7
Cis-perméthrine	3	18
Trans-perméthrine	3	19

a. Détermination deux fois par HPLC et une fois par GC-ECD

III.5. RÉCAPITULATIF

Dans la littérature trouvées sur les biocides uniquement la perméthrine et les organoé-tains ont été étudiés dans les boues d'épuration. A notre connaissance, l'octhiline n'a jamais fait l'objet d'études dans des matrices environnementales tandis que pour la carbendazime, le diuron et l'Irgarol 1051®, les méthodes ont surtout été développées pour des analyses dans l'eau, le sol et les sédiments. A partir de ces études, deux méthodes ont été développées afin de permettre l'analyse de la carbendazime, du diuron et de la perméthrine, d'un côté et de l'octhiline et de l'Irgarol 1051®, de l'autre, dans les boues d'épuration.

Malgré les propriétés physico-chimiques très différentes de ces biocides, il a été possible de développer une méthode analytique multi-résidus pour leur détermination dans les eaux des STEPs. Cette méthode est facile à mettre en oeuvre avec une extraction liquide-liquide et une purification sur colonne.

Pour les filtres UV les méthodes analytiques référencées ont été développées principalement pour leurs analyses dans les cosmétiques. Peu d'étude porte sur des analyses de matrices environnementales et aucune sur l'analyse de boues d'épuration. Ainsi, la méthode proposée permet la détermination dans les boues d'épuration de quatre filtres UVB, les plus utilisés dans les cosmétiques.

Toutes ces méthodes permettent une quantification selon des taux de récupération raisonnables (de 75 % à 119,4 %) et des limites de détection faibles. Elles montrent de plus, une bonne répétabilité. Par la suite, ces méthodes sont appliquées pour la quantification de ces composés dans les boues d'épuration et les eaux de STEPs en effectuant une seule analyse par échantillon et en prenant compte des taux de récupération et des pertes significatives lors de la congélation.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. MONITORING SUR LA BASE DES BOUES D'ÉPURATION

I.1. CONCENTRATIONS DES BIOCIDES DANS LES BOUES

Tous les composés ont été détectés à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matière sèche (annexe XIV page 201), exceptée l'ochthilinine qui n'est pas présente dans ces échantillons (LD de 162,5 ng/kg de boue brute).

La carbendazime et le diuron sont détectés dans tous les échantillons, à des concentrations faibles (figure 3-1). Les teneurs de la carbendazime varient de 1,6 à 21,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS avec une moyennes de 6,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS tandis que les teneurs du diuron varient de 0,6 à 43,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS avec une moyenne de 9,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS Leur présence dans les boues peut provenir de leur utilisation comme phytosanitaire mais aussi comme biocide dans le milieu urbain. Pour ces substances, aucune étude ne recense leur présence dans les boues d'épuration.

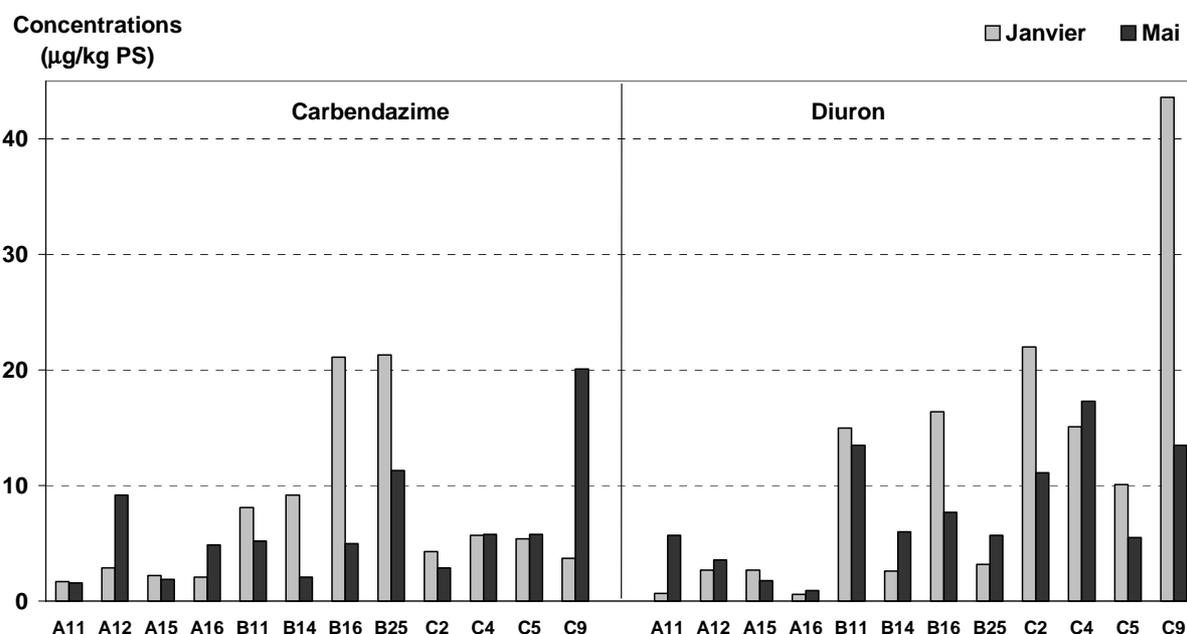


Figure 3-1: Concentrations en carbendazime et diuron dans les boues d'épuration des sites d'observation en janvier et mai 2001

L'Irgarol 1051® est trouvé dans seulement sept échantillons sur vingt-quatre à des concentrations inférieures à 30,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS (figure 3-2). Aucun site de type A, avec un système séparatif d'assainissement des eaux usées, contient de l'Irgarol 1051®. Cette substance est utilisée comme algicide dans des peintures émulsives pour les murs. Sa présence dans les boues peut être le résultat soit de l'entraînement dans les canalisations, lors d'évènements pluvieux, par le ruissellement des eaux sur des surfaces traitées soit une contamination ponctuelle due à la mauvaise utilisation et maintenance du matériel contenant l'Irgarol 1051®.

Les deux isomères de la **perméthrine** ont été détectés dans tous les échantillons de boues

d'épuration avec des teneurs allant de 7,2 à 133,6 $\mu\text{g/kg PS}$ et une moyenne de 55,3 $\mu\text{g/kg PS}$ pour la cis-perméthrine et avec des teneurs variant de 2,9 à 102,5 $\mu\text{g/kg PS}$ et une moyenne de 42,8 $\mu\text{g/kg PS}$ pour la trans-perméthrine (figure 3-2). La présence de la perméthrine peut aussi s'expliquer par son utilisation dans les phytosanitaires. Mais de nombreuses utilisations de la perméthrine dans des produits biocides peuvent être la cause d'un rejet directe dans les eaux usées.

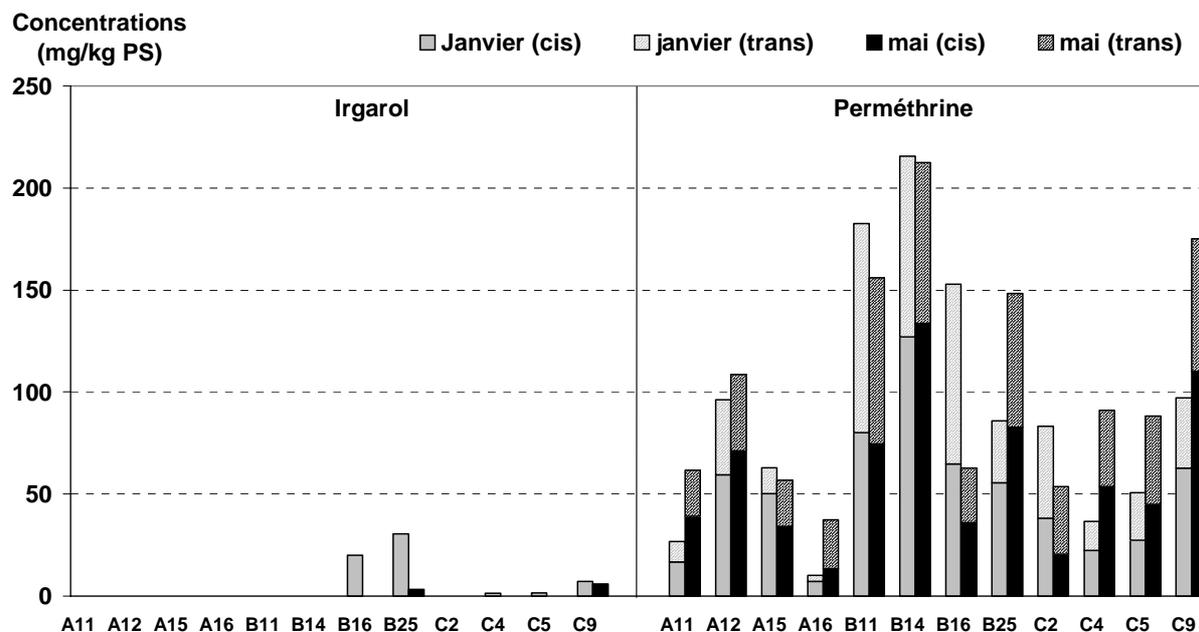


Figure 3-2: Concentrations en Irgarol 1051® et perméthrine dans les boues d'épuration des sites d'observation en janvier et mai 2001

Dans la majorité des cas, la concentration de l'isomère cis est supérieure à celle de l'isomère trans. Le rapport cis/trans de 1,5 est comparable à celui trouvé dans d'autres matrices environnementales : 1,6 dans l'eau, 1,5 dans les bryophytes (Hancock et al., 1997). Ce rapport peut s'expliquer par une plus faible dégradabilité de l'isomère cis par rapport à l'isomère trans. Dans l'eau et les sédiments, l'isomère cis est plus stable à la dégradation biologique et chimique que l'isomère trans (Sharom et Solomon, 1981). Le rapport des deux isomères varie dans les formulations commerciales en fonction des fabricants mais aussi en fonction du type d'utilisation : par exemple un rapport de 0,6 est utilisé pour l'agriculture, un rapport plus élevé dans les antimites et un rapport plus faible est retrouvé dans les préparations vétérinaires (WHO, 1990a ; Toxnet¹). Mais étant donné que le rapport cis/trans dépend aussi de la dégradation, il ne peut pas être utilisé comme marqueur pour identifier les sources de la perméthrine dans les boues d'épuration.

Les concentrations de perméthrine trouvées dans cette étude sont plus faible d'un facteur 100 par rapport à celle rapportées par Rogers et al. (1989). Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans l'étude anglaise, les bassins versants contiennent des usines de textiles utilisant

1. accessible sur <http://toxnet.nlm.nih.gov>,

la perméthrine comme antimite tandis que dans notre cas, ces sources ponctuelles de perméthrine ne sont pas présentes sur nos sites. Cette différence peut aussi résulter d'un usage différent de la perméthrine entre les deux pays mais aussi d'une baisse de la consommation entre 1989 et 2001. En effet, WHO (1990a) rapporte une production mondiale de 860 tonnes en 1980, 600 tonnes en 1983 et 335 tonnes en 1984, ce qui montre une baisse de la consommation au cours des années (des données plus récentes ne nous sont pas connues). Et enfin, la technologie utilisée pour le traitement des eaux usées et des boues, peut jouer un rôle dans la dégradation de la perméthrine.

De tous les composés, les concentrations les plus élevées sont celles du **TBT** variant de 19 à 648 $\mu\text{g TBT}^+/\text{kg PS}$ avec une moyenne de 147,8 $\mu\text{g TBT}^+/\text{kg PS}$ (figure 3-3). Le **TPT** est lui détecté dans onze échantillons à des concentrations en dessous de 40 $\mu\text{g TPT}^+/\text{kg PS}$, excepté pour un seul échantillon du site A11 qui détient une concentration de 282,6 $\mu\text{g TPT}^+/\text{kg PS}$ en janvier.

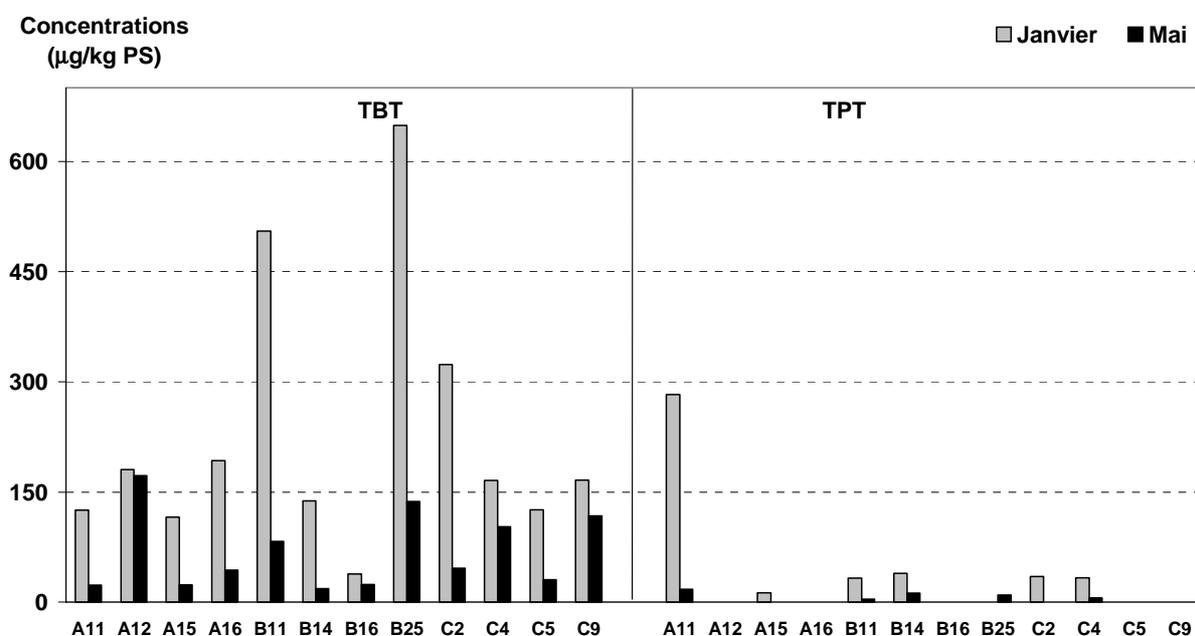


Figure 3-3: Concentrations du TBT et TPT dans les boues d'épuration des sites d'observation en janvier et mai 2001

Etant donné que l'acétate de triphényl étain est autorisé en Suisse en agriculture (deux produits commercialisés en Suisse le contiennent : Fentin Super et Maneb Combi S¹), sa présence dans les STEPs peut s'expliquer par quelques pratiques agricoles : pulvérisation pendant l'application de produits agricoles sur les cultures suivie d'une évaporation puis d'une déposition sèche ou humide sur les surfaces imperméables ou suivie d'un ruissellement sur la surface traitée puis d'une élimination vers les canalisations pendant les événements pluvieux. Stab et al. (1994)

1. liste des phytosanitaires autorisés en Suisse http://www.blw.admin.ch/pflanzenschutzverz/pb_home_d.html

a montré qu'aux Pays-Bas, le TPT utilisé dans les cultures de pommes de terre, se retrouve dans les eaux de pluie prélevées à plus de 20 km du champ. L'évaporation du TPT du champ de pomme de terre est considérée comme un des moyen de transport important du TPT. La concentration élevée dans les boues du site A11, qui est caractérisé par un système séparatif de collection des eaux usées localisé dans une aire rurale, peut s'expliquer par un rejet impropre à la suite d'un lavage d'équipements agricoles ou d'une élimination de produits contenant du TPT. Cette contamination peut être considérée comme ponctuelle puisqu'elle semble limitée dans le temps. En effet, le stockeur n'a pas été vidé entre les échantillons prélevés en janvier et mai, l'échantillon de mai montre une concentration bien plus faible que celle trouvée dans la boue de janvier. Néanmoins une dégradation favorisée par les température plus douces de mai par rapport à janvier peut aussi cacher une contamination régulière en TPT.

Les quantités de TBT sont voisines de celles observées en 1989 et 1991 par Becker van Slooten et al. (1994) qui trouvent une contamination des boues vers 200 $\mu\text{g TBT}^+/\text{kg PS}$ (entre 50 et 400 $\mu\text{g/kg PS}$) mais avec deux concentrations très élevées de 1937 et 2151 $\mu\text{g/kg PS}$, soit trois fois plus élevées que les concentrations maximales trouvées dans nos échantillons. De même que le TPT n'est pas toujours présent dans nos échantillons, en 1989 et 1991 il est détecté dans 9 échantillons sur 54. Même si la concentration maximum de 282 $\mu\text{g/kg PS}$ est plus faible d'un facteur 12 par rapport à celle trouvée en 1989/91, il existe encore des contaminations ponctuelles élevées en TPT. Une étude plus récente effectuée en France (Bancon-Montigny et al., 1999) montre des concentrations similaires aux nôtres (71-225 $\mu\text{g TBT}^+/\text{kg PS}$).

I.2. CONCENTRATIONS DES FILTRES UV DANS LES BOUES

Les quatre filtres UV sont détectés dans tous les échantillons de boue d'épuration à un niveau de contamination de l'ordre du ppm (figure 3-4 et figure 3-5). Le filtre UV le plus faiblement concentré est l'OMC avec des teneurs variant de 12 à 392 $\mu\text{g/kg PS}$ et une moyenne de 110 $\mu\text{g/kg PS}$. Les filtres UV avec les teneurs les plus élevées sont l'OC et l'OT avec des valeurs variant de 322 à 18 738 $\mu\text{g/kg PS}$ pour l'OC et de 685 à 27 736 $\mu\text{g/kg PS}$ pour l'OT et une moyenne de 4834 et 5517 $\mu\text{g/kg PS}$ respectivement. Le 4-MBC est détecté à des concentrations allant de 148 à 4976 $\mu\text{g/kg PS}$ avec une moyenne de 1777 $\mu\text{g/kg PS}$. Le 4-MBC et l'OMC sont commercialisés sous la forme trans qui s'isomérisé en isomère cis avec la lumière. Dans les boues, en moyenne, 4% du 4-MBC et 40% de l'OMC sont sous forme cis (annexe XV page 202). Ces résultats sont en accord avec l'isomérisation cis/trans de ces composés dans l'eau qui est plus rapide pour l'OMC que pour le 4-MBC (Poiger et al., 1999). Aucune information n'a été trouvée sur ces substances dans les boues d'épuration. Leur présence dans les boues n'est pas étonnante étant donné que ce sont des substances largement utilisées dans les crèmes solaires mais aussi dans des cosmétiques, pour préserver la peau et les substances actives des effets néfastes des rayons UV. De plus, se sont des substances très hydrophobes avec des coefficient de partition octanol/eau compris entre 5,1 et 8,1 ce qui induit un fort potentiel de biosorption aux particules en suspension. Les concentrations sont données en annexe XV page 202.

Selon les estimations faites sur la consommation de ces filtres UV dans les crèmes solaires (tableau 1-13, page 43), le filtre UV le plus utilisé, l'OMC, avec une consommation de 14 à 20 tonnes par année, est retrouvé en bien plus faible concentration dans les boues d'épuration par rapport aux trois autres substances tandis que le moins utilisé, l'OT, avec une consommation inférieure à 2 tonnes par année, se retrouve être au contraire le plus concentré dans les boues d'épuration. L'OT est la substance la plus lipophile avec un $\log K_{ow}$ de 8,1 et de plus, elle montre une résistance à la biodégradation et elle est photostable. Les valeurs de l'OT, étonnamment élevées, du même ordre de grandeur que l'OC, par rapport à sa faible utilisation, 7 à 20 fois moins utilisés que l'OC, montre bien sa forte persistance. L'OMC détient aussi un $\log K_{ow}$ relativement élevé, mais montre au contraire une biodégradabilité facile et une photodégradation ce qui explique sa quantité moindre dans les boues par rapport aux autres filtres UV qui eux ne sont pas ou très peu dégradables. De même, l'OC qui est moins fréquemment utilisé dans les crèmes solaires que l'OMC et le 4-MBC se retrouve être en forte concentrations dans les boues. Comme l'OT, il est photostable et difficilement biodégradable.

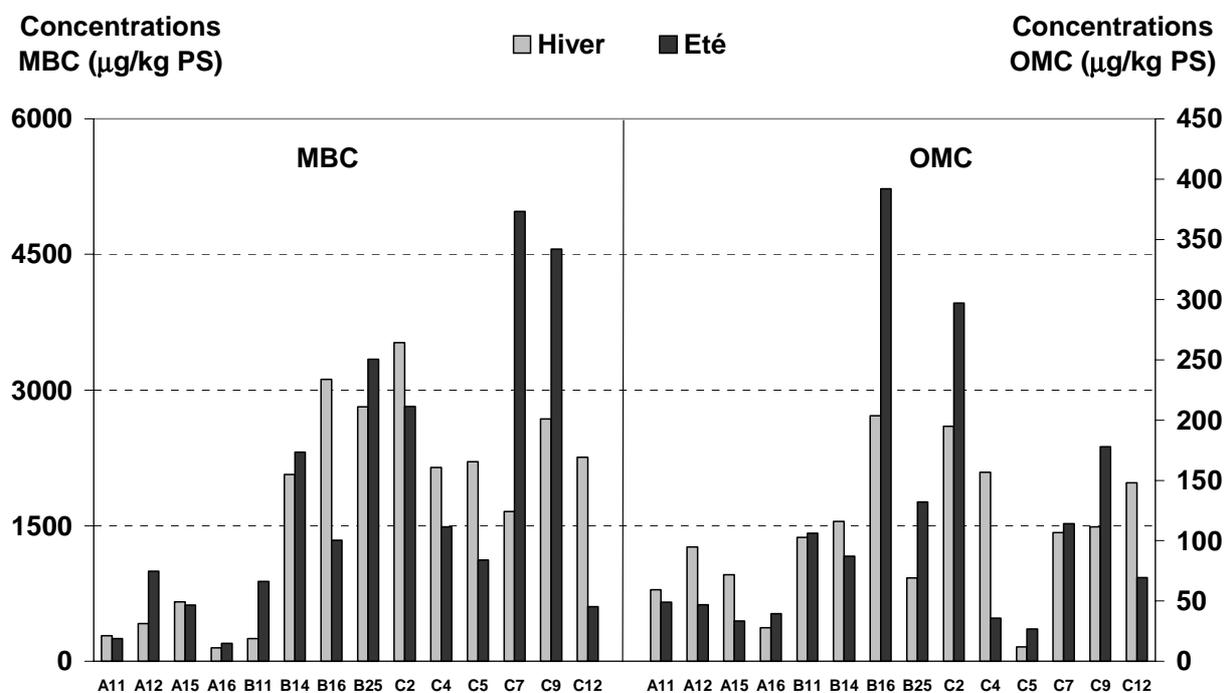


Figure 3-4: Concentrations du 4-MBC et de l'OMC dans les boues d'épuration des sites d'observation en janvier et juillet 2001 (A11 à C5 et C9) et en août et novembre 2003 (C7 et C12)

Les échantillons des STEPs C7 et C12 ont été prélevés en 2003 tandis que les autres STEPs ont été échantillonnées en 2001. L'été 2003 a été particulièrement caniculaire par rapport à celui de 2001. Pour le 4-MBC et l'OMC, les concentrations dans les boues des STEPs C7 et C12 ne sont pas spécialement plus élevées que dans les échantillons des STEPs C2, C4, C5 et C9 prélevés en 2001 (figure 3-4). Par contre, les concentrations de l'OC et de l'OT dans les boues échantillonnées en 2003 sont bien plus élevées que celles des sites de type C échantillon-

nées en 2001, d'un facteur 4 environ (figure 3-5). L'utilisation plus importante des crèmes solaires en 2003 par rapport à 2001, et donc un rejet plus élevé dans les eaux usées, peut être combinée soit à une fréquence d'utilisation de l'OT et de l'OC dans les crèmes solaires plus élevée que les autres filtres UV en 2003 par rapport à 2001 soit à la présence de l'OT et l'OC dans les crèmes solaires les plus utilisées actuellement en Suisse.

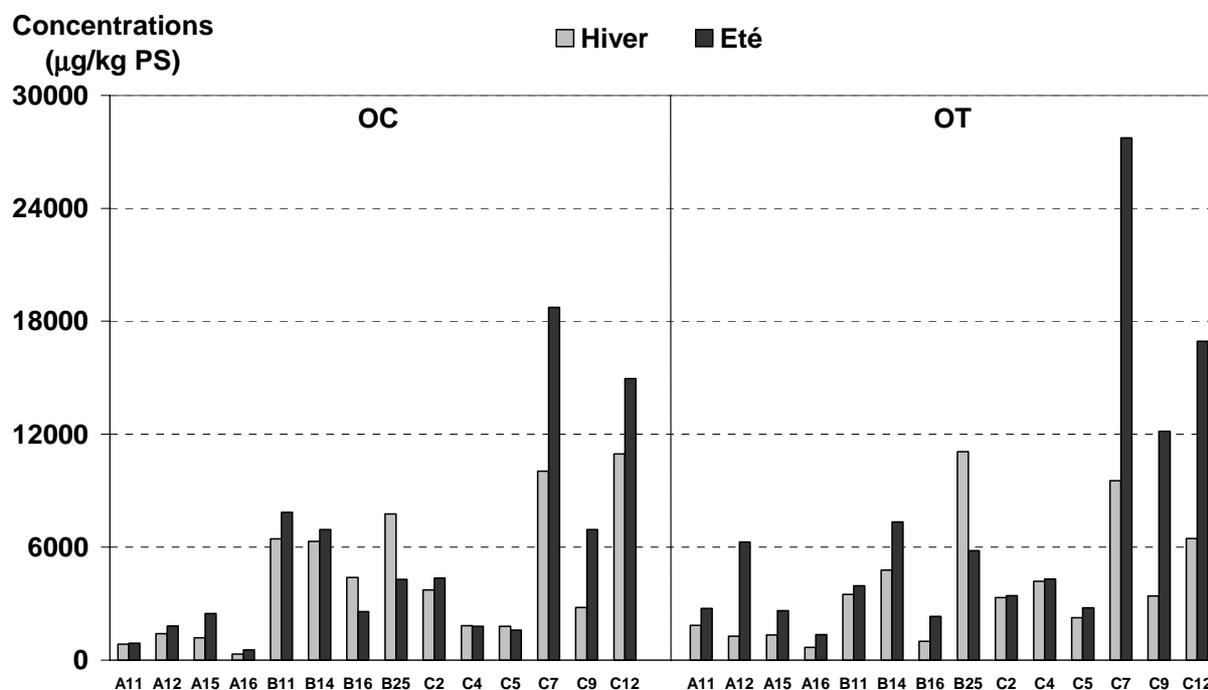


Figure 3-5: Concentrations de l'OC et de l'OT dans les boues d'épuration des sites d'observation en janvier et juillet 2001 (A11 à C5 et C9) et en août et novembre 2003 (C7 et C12)

Dans le bassin versant du site C7, une recherche dans le Kompass (2003/2004) sur la fabrication de produits cosmétiques, capillaires pour la peau et pour l'hygiène dentaire (n°32 200 et 32 201), montre qu'une entreprise de fabrication de préparations pour la protection solaire, crèmes, lotion, huile, shampooing et laques est recensée. Ainsi, les concentrations plus importantes trouvées dans cette STEP peuvent être la cause de ces rejets industriels.

Aucun lien n'a été observé entre les concentrations trouvées et la présence de piscines dans le bassin versant (annexe XV page 202). Les sites B14 et B16 n'ont pas de piscine pourtant leurs concentrations sont voisines de celles observées sur les sites B11 et B25 contenant des piscines dans les bassins versants. De plus, pour les sites contenant une piscine, aucune augmentation n'a été trouvée entre les concentrations d'hiver et celles d'été. Le rejet des filtres UV lors des douches en piscine doit être associé à une dégradation abiotique.

I.3. IMPACT DE L'ÉPANDAGE DES BOUES SUR LES ORGANISMES DU SOL

En considérant que 84 000 tonnes de matières sèches ont été épandues en Suisse en 1999 (Külling et al., 2002) et en prenant les concentrations moyennes trouvées dans nos échantillons de boues, alors la charge totale annuelle dans les boues épandues est de 0,6 kg de carbendazime, 0,8 kg de diuron, 8,2 kg de perméthrine, 12,4 kg de TBT, 149,3 kg de 4-MBC, 9,2 kg d'OMC, 406,1 kg d'OC et 463,4 kg d'OT. Afin d'évaluer le risque écotoxicologique d'un épandage de ces boues en agriculture, il est intéressant d'estimer la concentration dans la couche supérieure du sol. Pour ceci, la formule (1) proposée par la Commission Européenne (2003) pour déterminer la concentration initiale dans le sol juste après épandage a été utilisée pour notre calcul de PEC (Predicted environmental concentration : concentration estimée dans l'environnement).

$$PEC = C_{sol} = \frac{C_{boues} \times APPL_{boue}}{DEPTH_{sol} \times RHO_{sol}} \quad (1)$$

C_{sol} : concentration environnementale estimée dans le sol ($\mu\text{g}/\text{kg PS}$)

C_{boue} : concentration dans les boues ($\mu\text{g}/\text{kg PS}$)

$APPL_{boue}$: épandage de boue ($\text{kg PS}/\text{m}^2 \times \text{an}$)

$DEPTH_{sol}$: profondeur de labour (m)

RHO_{sol} : densité du sol humide (kg/m^3)

Selon la modification du 26 mars 2003 de l'ordonnance sur les substances dangereuses pour l'environnement (Osubst), 1,7 tonnes (PS) de boues d'épuration peuvent être épandue par an sur un hectare de sol agricole. On considère le cas le plus défavorable en prenant les concentrations maximales, trouvées dans nos échantillons de boues d'épuration, une profondeur de labour de 20 cm (valeur proposée par la Commission Européenne, 2003, pour un sol agricole servant à des cultures réservées à l'homme) et une densité de $1700 \text{ kg}/\text{m}^3$. Le tableau 3-1 donne les résultats des PEC calculées. Pour la perméthrine, le TBT et les filtres UV il n'existe pas de données sur la toxicité des organismes du sol pour permettre une évaluation de la PNEC.

Le calcul effectué ci-dessus permet donc de déterminer la quantité de ces substances qu'apporte un seul épandage annuel selon la quantité maximales autorisées en Suisse. Il ne prend pas en compte la dégradation, l'accumulation et les apports autres que l'épandage (déposition sèche ou humide, vaporisation agricole...). Ces PEC ont été comparées aux PNEC déterminées au paragraphe III.1.5 page 16.

Les concentrations des biocides dans le sol ainsi que leur impact restent faibles. Pour la carbendazime, le diuron et le TBT, dont nous avons une valeur de la PNEC, le calcul aboutit à un facteur de risque très faible. De plus, si on compare la PEC de la carbendazime à celles estimées par Weyers et al. (2004) et Burrows et Edwards (2004) de 1,228 et 0,76 mg a.i./kg PS lors de la vaporisation de la carbendazime dans des champs de culture, l'impact de l'épandage des boues semble négligeable par rapport à l'utilisation des phytosanitaires. Pour la perméthrine, les

temps de demi-vie dans un sol en aérobie et en anaérobie sont estimés à 39,5 jours et 197 jours (Laskowski, 2002). De plus, dans un sol enrichi en boue d'épuration, la dégradation est plus rapide que dans un sol non amendé, en partie due à l'activité microbienne (Doyle et al., 1981). Le temps de demi-vie maximum du TBT dans le sol est de 140 jours (WHO, 1990b). On ne s'attend donc pas à une accumulation dans le sol de la perméthrine et du TBT, leur dissipation dans le sol peut être considérée comme totale avant l'épandage suivant. La concentration estimée du TBT dans le sol est six fois plus faible que celle estimée par Becker van Slooten et al. (1994) qui avait déjà montré que l'épandage des boues ne devrait pas poser un problème écotoxicologique en ce qui concerne le TBT. La PEC calculée est du même ordre de grandeur que les concentrations trouvées par Dreher (2003) lors d'une étude en conditions réelles et en conditions essais d'épandage de boues sur des parcelles de terrains. Sur 13 sites, le TBT est trouvé dans le sol de 8 sites à des concentrations variant de 0,2 à 1,4 µg/kg PS.

Tableau 3-1: Concentration prédite dans le sol (PEC) après épandages des boues (µg/kg PS) et facteur de risque (PEC/PNEC)

	PEC	PNEC ^a	PEC/PNEC
Carbendazime	0,01	15	6,6 10 ⁻⁴
Diuron	0,02	100	2,0 10 ⁻⁴
Perméthrine	0,11	-	-
TBT	0,32	120	2,7 10 ⁻³
4-MBC	2,49	-	-
OMC	0,20	-	-
OC	9,37	-	-
OT	13,87	-	-

a. estimées au paragraphe III.1.5 page 16

Pour les filtres UV, aucun test écotoxicologique sur les organismes du sol n'a été répertorié ainsi qu'aucune donnée sur les $t_{1/2}$ dans le sol. Néanmoins, sachant que l'OC et l'OT ne sont pas biodégradables en test standard (tableau 1-16 page 46) une accumulation dans le sol et dans les organismes du sol n'est pas exclue. Connaissant leur forte hydrophobicité, une adsorption aux particules du sol devrait éviter leur entraînement vers les eaux souterraines. Leur propriétés voisines aux muscs laisse penser à une évolution similaire. Dans l'étude de Dreher (2003) sur l'analyse de sol recevant l'épandage de boues, les muscs sont retrouvés dans le sol de 6 sites sur 13 à des concentrations allant jusqu'à 5,3 µg/kg PS.

Par rapport à d'autres substances analysées dans les boues d'épuration du même réseau d'observation, la carbendazime et le diuron sont les substances aux teneurs les plus faibles (figure 3-6). La perméthrine, le TBT et l'OMC sont à des concentrations voisines des PCBs (Berset et Holzer, 1999). Par contre les autres filtres UV sont en plus forte concentration que les

PCBs et la teneur en OC et OT sont proches de celles des HAPs (Berset et Holzer, 1999) et des muscs polycycliques (Kupper et al., 2004). Ainsi, l'effet écotoxicologique des filtres UV et des biocides déterminés dans cette étude s'ajoute à celui des autres composés que l'on retrouve dans les boues. Dans le milieu aquatique un effet additif des écotoxicités est observée (Silva et al., 2002). De part leurs teneurs élevées par rapport aux autres substances, les filtres UV peuvent jouer un rôle important dans la qualité des sols après épandage. Les phtalates (Berset et Holzer, 2001), le nonylphénol et les alkyles benzène sulfonate linéaires (W.Giger, données non publiées) sont les composés aux teneurs les plus élevées.

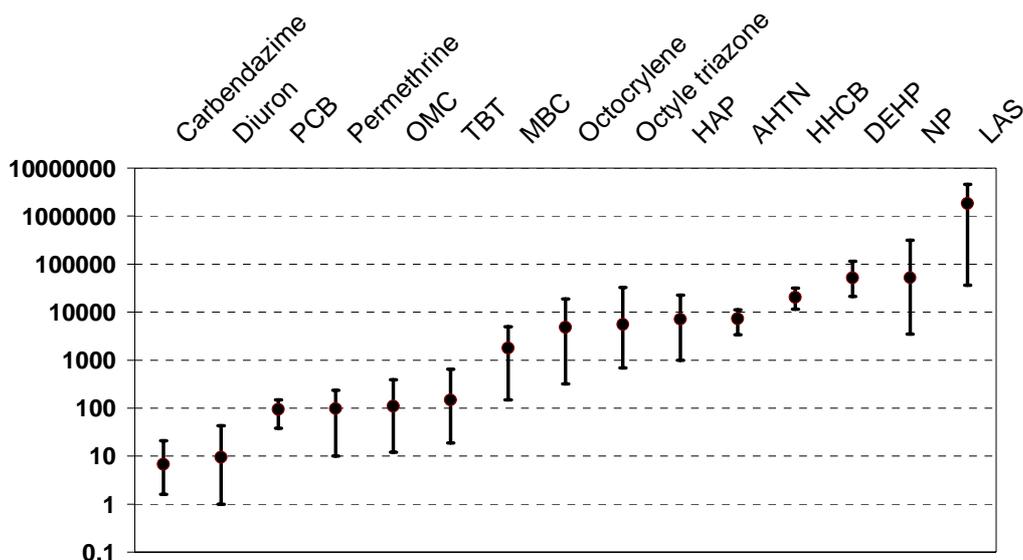


Figure 3-6: Teneurs moyennes, minimales et maximales ($\mu\text{g}/\text{kg PS}$) de micropolluants organiques déterminés dans des boues du réseau d'observation

I.4. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA CONCENTRATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES BOUES

Il ne peut pas être exclu que certains paramètres liés aux techniques d'épuration des eaux usées influencent la concentration de ces composés dans les boues, autre que le type de site, le transfert eau/particules en suspension et les dégradations éventuelles lors du traitement des eaux. On peut imaginer entre autre, que le temps de résidence des boues dans le stockeur, le traitement des boues ainsi que la période de prélèvement peuvent influencer les teneurs.

I.4.1. Traitement des boues

L'hygiénisation peut influencer la présence de composés dans les boues. L'hygiénisation permet d'éliminer l'activité microbienne et donc la dégradation microbienne. Mais par l'augmentation de la température on peut imaginer qu'elle favorise une dégradation des composés organiques, les dégradations chimiques endothermiques sont activées par un apport de chaleur, ou encore qu'elle peut avoir des effets sur la structure de la matrice.

Pour mettre en évidence une dégradation éventuelle lors de l'hygiénisation des boues, les teneurs trouvées dans les boues hygiénisées subissant aussi une stabilisation par anaérobiose (STEPS des sites B25, C2, C4 et C5), ont été comparées aux teneurs trouvées dans les boues stabilisées par anaérobiose mais non hygiénisées (STEPS des sites B11, B14 et C9). Un test non-paramétrique bilatéral de Wilcoxon-Mann-Whitney a été effectué pour vérifier si la différence est significative. Les concentrations de la perméthrine dans les boues non-hygiénisées (moyenne de 346,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS) sont significativement supérieures à celles dans les boues hygiénisées (moyenne de 159,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS) à un niveau de confiance de 95% ($U=0$, $\alpha =0,014$). Néanmoins, aucune différence significative n'a été trouvée sur le rapport des isomères alors qu'on pourrait s'attendre à un rapport cis/trans plus élevé dans les boues hygiénisées sachant que l'isomère trans se dégrade plus vite à travers les processus chimique et biologique. Pour les autres composés, aussi bien les biocides que les filtres UV, aucune différence significative n'est observée, bien que pour l'OC la moyenne des concentrations dans les boues hygiénisées est plus faible que dans les boues non hygiénisées (figure 3-7).

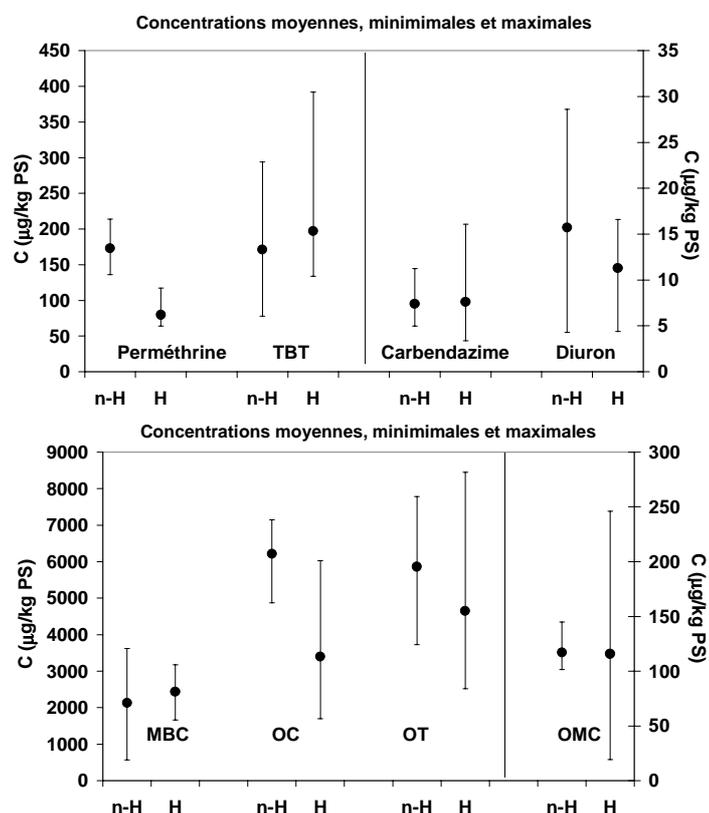


Figure 3-7: Comparaison des teneurs en biocides et filtres UV dans les boues hygiénisées (H) et non-hygiénisées (n-H)

Nous pouvons aussi envisager que la stabilisation des boues influence les teneurs selon qu'elle soit effectuée par aérobie ou anaérobiose. Etant donné qu'aucune STEP des sites de type A ne stabilise les boues en anaérobiose, la comparaison aérobie/anaérobiose interfère avec la comparaison entre les sites A et les sites B/C. Il n'est donc pas possible de vérifier l'influence du type de stabilisation avec nos données.

I.4.2. Période d'échantillonnage

Un test non-paramétrique unilatéral de Wilcoxon pour échantillons appariés a été effectué afin de comparer les concentrations obtenues en hiver avec celles obtenues au printemps (biocides) et en été (filtres UV). Pour les biocides utilisés dans les produits phytosanitaires (diuron, carbendazime, perméthrine) leur application agricole est surtout effectuée au printemps, ainsi on pourrait s'attendre à une augmentation de leur teneurs dans les boues d'épuration de janvier à mai. Pourtant aucune différence significative n'est à noter entre ces deux périodes pour ces substances (tableau 3-2). Leur rejet dans les boues et donc dans les eaux usées n'est donc pas causé principalement par leur emploi comme phytosanitaire mais par des utilisations constantes tout au long de l'année. Une autre explication pourrait être que les températures plus élevées en mai qu'en janvier provoquent l'augmentation de la dégradation de ces composés dans les eaux usées au cours de leur acheminement vers les STEPs et pendant l'épuration palliant ainsi l'augmentation de flux. Pour le **TBT** toutes les concentrations de janvier sont supérieures à celles de mai pour une même STEP et ceci de façon significative. Deux hypothèses pourraient expliquer ce phénomène :

- le TBT est plus utilisé en hiver qu'au printemps, néanmoins dans les utilisations recensées (peinture antisalissure, protection du bois, textiles, PVC) aucune ne prête à être utilisé plus en hiver. Au contraire, les peintures antisalissure sont surtout utilisé au printemps.
- Une meilleur conservation du TBT tout au long de son cheminement vers les boues grâce aux températures basses.

Tableau 3-2: Concentrations moyennes et médianes ($\mu\text{g/kg PS}$) trouvées en été et en hiver et valeurs de T calculées selon le test de Wilcoxon pour échantillons appariés^a

	Hiver		Eté/printemps		T_{obs}
	Moyenne	Médiane	Moyenne	Médiane	
Carbendazime	7,3	4,9	6,3	5,1	31
Diuron	11,2	6,7	7,7	5,9	30
Perméthrine	91,7	84,6	104,4	89,7	25
TBT	227,2	166,0	68,5	45,0	0**
4-MBC	1730	2106	1823	1231	52
OMC	105	105	115	78	48
OC	4273	3269	5395	3432	26
OT	3906	3366	7129	4132	11*

a. $T_{0,05} = 17$ pour $n = 12$ - $T_{0,05} = 25$ pour $n = 14$

* significativement différent au seuil α de 0,005

** significativement différent au seuil α de 0,0005

Une étude de marché sur les crèmes solaires en Allemagne montre que 66% des crèmes

sont achetées principalement entre mai et août, qui sont aussi les mois pendant lesquels elles seront principalement utilisées (Anonymus, 2001). Les activités estivales impliquent une application des crèmes solaires sur une plus grande partie du corps que pour les activités hivernales (visage, mains) d'où une utilisation plus élevée en été qu'en hiver. Pour les autres cosmétiques (shampooing, gel douche, crème hydratantes) leur utilisation peut être considérée comme constante au cours de l'année. Une augmentation de la présence des filtres UV dans les boues entre l'hiver et le printemps est donc envisageable sachant qu'il y a un transfert des crèmes de la peau vers les habits et donc un entraînement dans les eaux usées lors des lessives mais aussi qu'une partie des crèmes appliquées reste sur la peau et est entraînée lors des douches. Il apparaît qu'une différence significative est observée uniquement pour l'**OT** (tableau 3-2) entre les échantillons prélevés en hiver et en été ($\alpha=0,05$). Ce qui montrerait, qu'à part l'**OT**, ces substances sont utilisées de façon régulière au cours de l'année. Leur présence dans les cosmétiques, un des principal moyen de rejet dans les eaux usées, expliquerait cette tendance. En effet, l'**OT** n'est pas utilisé en dehors des crèmes solaires tandis que l'**OMC** et le **4-MBC** sont retrouvés dans des crèmes hydratantes pour le visage et les mains, des stick pour les lèvres, des shampooings pour cheveux colorés, des gels douche, des laques.... Néanmoins, dans les échantillons prélevés en hiver, les moyennes et les médianes sont relativement identiques montrant une distribution homogènes des valeurs tandis qu'une différence importante est trouvée entre les moyennes et les médianes pour les échantillons prélevés en été, surtout pour l'**OMC**, l'**OC** et l'**OT** montrant l'asymétrie de la distribution des teneurs influencée par des valeurs extrêmes.

I.4.3. Temps de séjour dans le stockeur

Un test non-paramétrique bilatéral de Wilcoxon-Mann-Whitney a été effectué pour vérifier si la différence du temps de séjour des boues selon le type de site est significative : temps de séjour moyens de 203, 87 et 65 jours pour les sites de type A, B et C. Il en ressort que le temps de séjour des boues dans le stockeur des sites de type A est significativement bien plus élevé que celui des sites de type B ($U_{obs}=15$, $\alpha =0,002$) et C ($U_{obs}=15$, $\alpha =0,002$). La différence des concentrations trouvées entre les sites des type A et les deux autres types de sites peuvent être la cause du temps de séjour des boues dans le stockeur mais aussi du type de bassin versant. Ainsi, pour étudier l'influence du temps de séjour, sur chaque site, la teneur dans la boue la plus jeune a été comparée à la teneur dans la boue la plus vieille, avec un test de Wilcoxon pour échantillon apparié. Pour la **carbendazime**, le **diuron**, le **perméthrine** aucune différence significative n'est observée. Le manque de lumière ainsi que le milieu anaérobie du stockeur induisent une stabilité de ces substances dans les boues pendant les temps de séjour observés.

Pour le **TBT**, les concentrations sont significativement ($\alpha=0,01$) plus élevées dans les boues les plus jeunes (moyenne de 242,0 $\mu\text{g}/\text{kg PS}$) par rapport aux boues les plus vieilles (moyenne de 68,9 $\mu\text{g}/\text{kg PS}$) montrant bien une influence du temps de séjour (tableau 3-3).

Une dégradation du **TBT** doit donc s'amorcer dans le stockeur malgré les conditions anaérobie. On pourrait s'attendre à ce que plus la différence du temps de séjour est grande, plus

Tableau 3-3: Influence du temps de séjour (jour) sur les teneurs en TBT

	Période ^a prélèvement	Tps séjour «jeune»	Con. µg/kg PS	>	Con. µg/kg PS	Tps séjour «vieux»	Période ^a prélèvement
A11	j	110	125,0	>	22,9	230	m
A12	j	70	180,4	>	172,2	190	m
A15	j	120	115,9	>	23,6	230	m
A16	j	120	193,0	>	43,8	230	m
B11	j	40	505,1	>	82,8	60	m
B14	j	40	138,0	>	19,0	60	m
B16	m	30	24,2	<	38,5	60	j
B25	j	90	648,5	>	137,0	190	m
C2	j	60	323,8	>	46,2	120	m
C4	j	90	165,8	>	102,6	190	m

a. j : janvier et m : mai

la différence des teneurs est élevée. Ce qui n'est pas le cas. Dans les STEPs des sites A11 et A12, la différence de temps de séjour est identique mais la différence dans les teneurs est plus marquée sur le site A11 que A12. Nous remarquons, qu'aux temps de séjour «jeunes» est associée la période de prélèvement «hiver» sauf pour le site B16. Le site B16 a aussi une concentration plus élevée en hiver qu'en été mais le temps de séjour est inversé par rapport aux autres sites, c'est pour l'échantillon de mai que le temps de séjour est le plus petit. Ainsi, deux effets sont cumulés : celui du temps de séjour et celui de la période de prélèvement

Les teneurs moyennes dans les boues les plus vieilles, moyenne de 1855 µg/kg PS pour le **4-MBC**, 4665 µg/kg PS pour l'**OC** et 5947 µg/kg PS pour l'**OT** sont plus élevées que les teneurs dans les boues les plus récentes, moyenne de 1173 µg/kg PS pour le **4-MBC**, 3665 µg/kg PS pour l'**OC** et 3941 µg/kg PS pour l'**OT**. La différence est significative uniquement pour le **4-MBC** et l'**OC** ($\alpha=0,05$, tableau 3-4).

Là encore nous remarquons qu'aux temps de séjour «vieux» est associé majoritairement la période de prélèvement «été». Ainsi, les quantités plus élevées dans les échantillons «vieux» par rapport aux «jeunes» peuvent être la cause d'un apport plus élevé en été par rapport en hiver. Mais pour ces deux substances, il a été montré précédemment aucun effet de la période de prélèvement. De plus, sur les sites B16 et C5, les boues les plus vieilles ont été prélevées en hiver, période où l'utilisation de crèmes solaires est moins importante. Ainsi les teneurs plus élevées dans les boues vieilles seraient la conséquence d'une accumulation non compensée par la dégradation.

Pour l'**OMC**, les teneurs dans les boues jeunes (moyenne de 111 µg/kg PS) sont plus élevées que dans les boues vieilles (moyenne de 78 µg/kg PS) mais pas de façon significative.

L'OMC qui est le filtre UV le plus biodégradable doit se dégrader dans le stockeur et ainsi les apports plus importants en été peuvent être masqués par un temps de séjour plus élevé. Ce qui expliquerait que nous n'observons pas d'augmentation des teneurs en été par rapport en hiver alors que l'OMC est un des filtres UV le plus utilisé dans les crèmes solaires.

Tableau 3-4: Influence du temps de séjour (jour) sur les teneurs en 4-MBC et OC

		Période ^a prélèvement	Tps séjour «jeune»	Con. µg/kg PS			Tps séjour «vieux»	Période ^a prélèvement
4-MBC	A11	h	110	281	>	253	280	e
OC				847	<	900		
4-MBC	A12	h	70	417	<	998	270	e
OC				1408	<	1590		
4-MBC	A15	h	120	657	>	622	300	e
OC				1189	<	2483		
4-MBC	A16	h	120	148	<	197	290	e
OC				322	<	535		
4-MBC	B11	h	40	251	<	886	90	e
OC				6438	<	7859		
4-MBC	B14	h	40	2067	<	2314	45	e
OC				6299	<	6928		
4-MBC	B16	e	45	1341	<	3117	60	h
OC				2583	<	4400		
4-MBC	B25	h	90	2814	<	3340	250	e
OC				7763	>	4280		
4-MBC	C4	h	90	2146	>	1490	180	e
OC				1831	>	1799		
4-MBC	C5	e	40	1121	<	2208	100	h
OC				1596	<	1802		
4-MBC	C7	h	14	1656	<	4976	30	e
OC				10034	<	18738		

a. h : hiver et e : été

Ainsi, il n'est pas évident de mettre en avant un effet possible de la durée du stockage des boues sur les teneurs sachant qu'il y a aussi un effet de la période d'échantillonnage. Néanmoins, l'influence de la durée de stockage sur la concentration dans les stockeurs n'est pas exclue.

I.5. RÉCAPITULATIF

Les méthodes analytiques développées précédemment ont permis la détection de six biocides et de quatre filtres UV dans les boues d'épuration. Il a été mis en évidence que la majorité de ces substances persistent dans tous les échantillons jusqu'à des concentrations de l'ordre du ppm en poids sec. Pour certains composés, leur teneurs sont supérieures ou égales à des teneurs de composés considérés comme fortement problématiques pour l'environnement (PCBs, muscs, PAHs). Ainsi, les filtres UV peuvent devenir des substances menaçantes pour l'environnement dues aux teneurs élevées dans les boues d'épuration et la possibilité de persistance dans les sols après épandage.

La période d'échantillonnage, le temps de séjour dans le stockeur sont des paramètres qu'on ne peut pas exclure lors de la comparaison des teneurs entre les différents sites. En effet, pour les filtres UV comme l'OT il a été mis en évidence que la période estivale provoque un apport plus important dans les boues d'épuration tandis que pour le TBT la période hivernale permet sûrement une meilleure conservation de la substance dans les boues.

Par la suite, afin de comprendre la part de ces substances dans les boues d'épuration par rapport aux rejets dans les eaux usées, une étude a été effectuée sur deux STEPs dont les caractéristiques des traitements englobent celles trouvées sur les sites d'observations A, B et C.

II. COMPORTEMENT DES BIOCIDES PENDANT L'ÉPURATION DES EAUX USÉES

II.1. FILIÈRE DES EAUX

II.1.1. Concentrations dans les eaux

II.1.1.1. STEP de Mittleres Emmental

Dans les échantillons des eaux usées collectés pendant une période de sept jours en avril 2002, la carbendazime et les deux isomères de la perméthrine ont été détectés dans tous les échantillons avec des concentrations médianes respectivement pour la carbendazime et la perméthrine de 645 ng/L et de 161 ng/L dans les eaux usées, de 693 ng/L et 127 ng/L dans les eaux après décanteur primaire et de 381 ng/L et de 17 ng/L dans les eaux épurées (tableau 3-5).

Tableau 3-5: Concentrations (ng/L) de la carbendazime et de la perméthrine dans les eaux usées (e.u.), les eaux après décanteur primaire (e.d.p.) et les eaux épurées (e.e.)

	Carbendazime			Perméthrine		
	e.u.	e.d.p.	e.e.	e.u.	e.d.p.	e.e.
Moyenne	667	614	464	301	206	18
Médiane	645	693	381	161	127	17
Minimum	109	63	48	116	104	12
Maximum	923	945	982	774	454	32

La moyenne et la médiane de la **carbendazime** sont à peu près identiques montrant une distribution symétrique des concentrations pendant la semaine. Pour la **perméthrine** la moyenne est plus élevée que la médiane (sauf pour les eaux épurées), ce qui montre un décalage des teneurs vers des valeurs élevées : jeudi et vendredi, concentrations quatre fois plus élevées que le reste de la semaine (annexe XVI page 203). La seule étude permettant une comparaison est celle de Woodhead (1983) effectuée en 1981 sur l'analyse de la perméthrine dans la STEP de Mittleres Emmental recevant des eaux usées d'usines de textile. Les concentrations sont plus importantes d'un facteur 700 et 150 pour les eaux usées et les eaux épurées respectivement, avec des médianes de 115 000 et 2 500 ng/L. Ces résultats sont en concordance avec ceux des boues dont les teneurs sur nos sites d'observation étaient beaucoup plus faibles (facteur 100) par rapport à celles rapportées par Rogers et al. (1989) montrant une utilisation différente de la perméthrine entre les bassins versants (pas d'usine de textile utilisant la perméthrine comme antimite dans nos sites), entre la Suisse et l'Angleterre, et, entre les années 1980 et 2000.

L'octhiline et l'Irgarol 1051® n'ont pas été détectés (LD de 3,0 et 14,6 ng/L respectivement). Le **diuron** est présent à une concentration de 411,8 ng/L dans l'échantillon des eaux usées du samedi et à une concentration en dessous de la limite de quantification (<159,3 ng/L)

dans celui du lundi. Dans les eaux épurées du samedi, le diuron est détecté à une concentration inférieure à la limite de quantification.

II.1.1.2. STEP de Chevilly

Le carbendazime, le diuron et la perméthrine ont été analysés sur la STEP de Chevilly en avril 2001. Le **diuron** n'a été détecté dans aucun des échantillons des eaux usées tandis que la carbendazime et les deux isomères de la perméthrine sont présents dans tous (annexe XVI page 203) avec des concentrations médianes de 17 et 148 ng/L respectivement (tableau 3-6). Comparé aux eaux usées de Mittleres Emmental, le niveau de concentration de la **perméthrine** est du même ordre de grandeur tandis que celui de la **carbendazime** est 40 fois plus faible. Dans les eaux épurées, la carbendazime est détectée dans tous les échantillons avec une médiane de 10 ng/L tandis que la perméthrine est détectée dans seulement 3 échantillons sur 7.

Tableau 3-6: Concentrations (ng/L) de la carbendazime et de la perméthrine dans les eaux usées (e.u.) et les eaux épurées (e.e.)

	Carbendazime		Perméthrine	
	e.u.	e.e.	e.u.	e.e.
Moyenne	17	8	193	1,6
Médiane	17	10	148	0
Minimum	12	4	104	n.d.
Maximum	22	11	375	5,2

Quand la perméthrine n'a pas été détectée, la moitié de la valeur de la limite de détection (0,4 ng/L) a été utilisée pour la suite des calculs ainsi que la moitié de la valeur de la limite de quantification (0,7 ng/L) a été utilisée quand la perméthrine a été détectée à des valeurs inférieure à la limite de quantification. Les flux ont été calculés uniquement pour la carbendazime et la perméthrine à partir des débits donnés dans le tableau 3 en annexe VI page 159.

II.1.2. Coefficient de partition

L'étude du coefficient de partition entre la phase aqueuse et les particules en suspension à travers le système de traitement des eaux de Mittleres Emmental, a été effectuée sur la carbendazime et la perméthrine, seules substances détectées dans les échantillons d'eaux usées. Les concentrations présentées dans le tableau 3-7 sont des moyennes sur trois déterminations par échantillon. Les concentrations des particules en suspension sont de 320 mg/L pour les eaux usées, 117,3 mg/L pour les eaux après décanteur primaire et 7,7 mg/L pour les eaux épurées (moyennes sur trois déterminations).

Le taux d'élimination de la **carbendazime** entre les eaux usées et les eaux après décanteur primaire (15%) ainsi qu'entre les eaux après décanteur primaire et l'effluent final (42%) est bien plus faible que le taux d'élimination des particules en suspension (63% et 93% respectivement).

De plus, le pourcentage de carbendazime associée à la matière en suspension est faible dans les eaux usées et les eaux après décanteur primaire (~ 4%) et les coefficients de partition de la carbendazime varient de 130 à 63 500 L/kg entre les eaux usées et les eaux épurées. Ces résultats suggèrent que la carbendazime, étant faiblement associée aux particules en suspension, n'est pratiquement pas éliminée avec les particules en suspension lors de la décantation. Néanmoins, dans les eaux épurées la concentration de la carbendazime dans les particules en suspension est élevée (tableau 3-7, 2857 µg/kg), comme si la carbendazime au cours du temps et des traitements se lie avec les particules. La carbendazime est une substance peu polaire ce qui concorde avec sa faible biosorption sur les particules en suspension.

Tableau 3-7: Concentrations et masse de la carbendazime et de la perméthrine dans la phase aqueuse et solide des eaux. Coefficient de partition (Kp) dans les eaux usées (e.u.), les eaux après décanteur primaire (e.d.p.) et les eaux épurées (e.e.)

	Carbendazime			Cis-perméthrine			Trans-perméthrine		
	e.u.	e.d.p.	e.e	e.u.	e.d.p.	e.e	e.u.	e.d.p.	e.e
C_{NF} ng/L^a	135	115	67	51	18	1	67	28	1
C_{PS} µg/kg MES^b	17	51	2857	156	144	-	205	231	-
Q_{PS} ng MES^c	130	109	45	1	1	-	1	1	-
Q_L ng^d	5	6	22	50	17	LD	66	27	LD
% MES^e	4	5	33	99	95	-	99	96	-
Kp(L/kg)	130	470	63 500	260 000	160 000	-	290 000	192 500	-

- Concentrations dans les eaux non-filtrées
- Concentration dans les particules en suspension
- Quantité fixée sur les particules en suspension dans 1L d'eau
- Quantité dissoute dans la phase liquide dans 1L d'eau
- Proportion associée à la matière en suspension

Contrairement à la carbendazime, les taux d'élimination de la **perméthrine** à travers le traitement primaire (61%) et à travers le traitement secondaire (96%) sont très proches des taux d'élimination de la matière en suspension (63% et 93% respectivement). De plus, 99% de la perméthrine dans les eaux est associée à la matière en suspension. Ces résultats concordent bien avec les coefficients de partition élevés calculés pour la perméthrine ; entre 160 000 et 290 000 L/kg. La préférence marquée de la perméthrine pour la phase solide est en accord avec la forte hydrophobicité de cette molécule ($\log K_{ow}$ de 6,5). Une expérience dans une rivière a permis de mettre en évidence des coefficients de partition variant de 32 à 86630 pour la cis-perméthrine et de 12 à 331 pour la trans-perméthrine (Long et al., 1998). Dans des eaux de ruissellement et de rivière, les coefficients de partition ont été évalués entre 1 100 000 et 1 600 000 L/kg (Liu et al., 2004). Les valeurs trouvées dans la STEP se situent entre ces valeurs et nous remarquons

aussi un coefficient légèrement plus élevés pour l'isomère trans que pour l'isomère cis. Comparé à d'autres substances très hydrophobes comme les PCBs, ce coefficient de partition est très élevé. En effet, Morris et Lester (1994) déterminent de la même manière un coefficient de partage variant de 2 000 à 35 000 pour les PCBs dans l'affluent et l'effluent final.

Ainsi, l'élimination de la **perméthrine** semble être principalement gouvernée par l'élimination des matières en suspension. L'élimination sur la STEP, des particules en suspension contenues dans les eaux usées devient alors un facteur limitant l'élimination de la perméthrine. En effet, étant donnée que la perméthrine est à 99% associée aux particules en suspension, plus l'élimination des matières en suspension sera efficace, plus l'élimination de la perméthrine sera élevée.

Guellil et al. (2001) déterminent les caractéristiques des eaux usées d'une STEP urbaine pendant quatre mois et montre que la fraction particulaire qui est la fraction décantable, ne représente que 45% environ des eaux usées, tandis que la fraction colloïdale et la fraction soluble représentent 31% et 24% respectivement. Martinen et al. (2003) montrent que la moitié de la matière en suspension est sous forme dissoute soluble ($<0,1 \mu\text{m}$) et qu'en une heure seulement 8 à 23% des particules inférieures à $41 \mu\text{m}$ décantent contre 98% des particules avec un diamètre supérieur. Lorsque nous avons déterminé la fraction associée aux particules et la quantité de particules en suspension, un filtre de $0,45 \mu\text{m}$ a été utilisé. Ce filtre retient aussi bien la fraction entièrement décantable que la fraction dont la décantation n'est pas totale en une heure. Ainsi, dans les 99% de la perméthrine associée aux particules en suspension, une partie est associée aux particules décantable (61%) et une partie est associée à la partie non décantable (39%).

La proportion de carbendazime associée à la matière en suspension augmente de 4% à 33% quand elle passe des eaux usées aux eaux épurées et donc que la concentration en matière en suspension diminue. Pour la perméthrine, la proportion associée aux particules reste pratiquement constante.

La biosorption des composés organiques sur les particules solides dans les eaux usées est corrélée au coefficient de partition octanol/eau (Dobbs et al., 1989, Manoli et Samara, 1999). C'est la combinaison de deux phénomènes : l'adsorption sur la surface des particules et la distribution entre la phase aqueuse et la matière organique (Wang et al., 1993) qui permettent d'expliquer la différence de sorption entre la carbendazime et la perméthrine. Le processus de distribution s'explique par le fait que la matière solide des eaux usées contient un fort pourcentage de matières organiques composées d'un mélange complexe de microorganismes morts ou vivants. Ainsi, les polluants organiques pénètrent à travers les parois cellulaires lipidiques de la matière organique. Lorsque le $\log K_{ow}$ est supérieure à 3 (perméthrine), il est considéré que la biosorption est dominée par cette partition. Lorsque le $\log K_{ow}$ est inférieure à 3 (carbendazime), alors les deux phénomènes coexistent. La présence de certains composés peuvent affecter le phénomène d'adsorption par un processus de compétition entre les composés. Si l'adsorption est le processus dominant de la biosorption des composés sur la matière solide, alors l'effet de

compétition peut devenir significatif et donc induire une diminution de la biosorption en réduisant l'adsorption. Pour les composés avec un $\log K_{ow}$ inférieur à 2,7, Wang et al. (1993) montrent qu'il y a un effet évident de compétition. La concentration du/des composés entrant en compétition influence le degré de compétition. En solution diluée, la compétition est considérée comme négligeable.

Ainsi, la sorption de la carbendazime est gouvernée par les deux processus étant donné son $\log K_{ow}$ de 1,51. De plus, elle peut se retrouver en compétition pour les sites d'adsorption sur les particules des eaux usées. Son coefficient de partition est donc faible. Par contre, les eaux épurées peuvent être considérées comme une solution diluée des eaux usées et donc ce phénomène de compétition disparaît ce qui explique un coefficient de partition plus élevé. La perméthrine a un $\log K_{ow}$ de 6,5 donc la biosorption est dominée par la partition entre la phase solide et la phase aqueuse. Il n'y a pas de phénomène de compétition, la biosorption est rapide et constante. Dans une expérience de laboratoire sur l'adsorption/désorption de la perméthrine, plus de 95% de la perméthrine s'adsorbe rapidement aux sédiments et reste fortement adsorbée après plusieurs rinçages à l'eau (Sharom et Solomon, 1981).

La distribution des composés entre les particules en suspension et la phase aqueuse joue un rôle important lors des traitements sur la STEP. Les composés très apolaires, comme la perméthrine, vont rester sur la phase solide tandis que les composés moins apolaires, comme la carbendazime, vont rester dans la phase aqueuse. Plus un composé est sorbé sur la phase solide plus l'élimination par les traitements mécanique (sédimentation) sera efficace. On s'attend donc à avoir un transfert de la perméthrine vers les boues mixtes tandis que la carbendazime sera essentiellement transférée vers le bassin biologique. De plus, lors du rejet des eaux épurées dans le récepteur aquatique, la carbendazime devrait être essentiellement dans la phase aqueuse tandis que la perméthrine sera essentiellement sur les particules en suspension et donc sur les sédiments.

II.1.3. Flux journaliers par habitant dans les eaux usées

Les flux de la **carbendazime** sur la STEP de Chevilly restent relativement constants, au cours de la semaine, avec une moyenne de $4,7 \pm 0,9 \mu\text{g hab}^{-1}\text{j}^{-1}$ (figure 3-8). Sur la STEP de Mittleres Emmental, les flux observés varient de 38 à 381 $\mu\text{g hab}^{-1}\text{j}^{-1}$ avec une moyenne de 235 $\mu\text{g hab}^{-1}\text{j}^{-1}$. Ainsi l'utilisation de produits contenant de la carbendazime est uniforme pendant la semaine sur le site de Chevilly tandis que sur le site de Mittleres Emmental elle est irrégulière. Les flux par habitant sont beaucoup plus élevés sur la STEP de Mittleres Emmental que sur celle de Chevilly d'un facteur 40 environ. Le site de Chevilly est de type A, avec un système d'assainissement séparatif tandis que le site de Mittleres Emmental est de type C, avec un système d'assainissement unitaire. Etant donné qu'il n'y a pas eu de prélèvement en période pluvieuse sur la STEP de Mittleres Emmental, ces flux dans les eaux usées ne sont pas causés par les eaux de ruissellement. La différence de flux entre Mittleres Emmental et Chevilly, correspond donc à une utilisation différente dans les bassins versants.

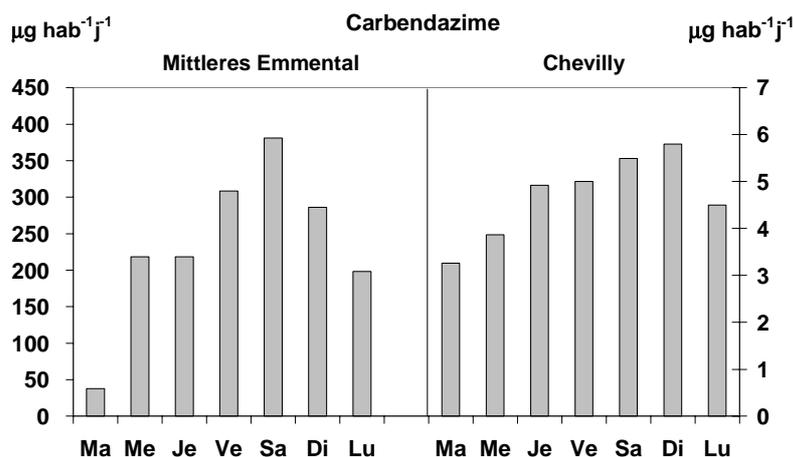


Figure 3-8: Flux dans les eaux usées de la carbendazime

Les flux de la carbendazime dans les eaux usées peuvent provenir de la carbendazime mais aussi du bénomyl qui se dégrade en carbendazime très rapidement dans l'eau; de 180 minutes à pH 7 à 80 minutes à pH 8 avec une température extérieure de 11 à 15 °C (Mallat et al., 1997). De plus, le bénomyl et la carbendazime ont des propriétés physico-chimiques semblables. Le bénomyl est utilisé comme phytosanitaire, comme il n'y a pas eu d'évènements pluvieux lors de l'échantillonnage, on ne s'attend pas à ce qu'il soit la source de carbendazime dans les eaux usées sauf par des rejets impropres. Néanmoins, lors de l'arrivée des eaux usées et lors des prélèvements, le bénomyl est probablement entièrement dégradé en carbendazime. De nombreux produits enregistrés à l'OFSP sont réservés à une utilisation professionnelle de la carbendazime (industrie, artisanat, science et agriculture). Par exemple des produits contenant la carbendazime sont enregistrés¹ pour des domaines d'utilisation tels que les produits pour la protection du bois avec des teneurs de 0,01% à 7,5%, les couleurs/vernis/peintures avec des teneurs allant de 0,0001% à 9%, la lutte antiparasitaire avec une teneur 7%, les produits chimiques pour la photographie avec des teneurs de 7% et les produits de traitement de surface avec des teneurs variant de 0,02 à 5%.

Les flux de la **perméthrine** sur la STEP de Chevilly restent relativement constants au cours de la semaine (moyenne de 52 µg hab⁻¹j⁻¹) tandis que sur la STEP de Mittleres Emmental, une contamination ponctuelle est observée jeudi et vendredi, avec un flux 4 à 5 fois plus élevé : minimum de 40 µg hab⁻¹j⁻¹ et maximum de 262 µg hab⁻¹j⁻¹ (figure 3-9). La perméthrine est, entre autre, utilisée dans des produits de désinfection dans le domaine privé, public et industriels (tableau 1-2 page 13) ce qui peut expliquer cette contamination ponctuelle dans la semaine. Par exemple des produits contenant la perméthrine sont enregistrés¹ pour des domaines d'utilisation tels que les insecticides de ménage avec des teneurs jusqu'à 6,3%, les répulsifs avec des concentrations de 2 à 4% et les produits de nettoyage avec des teneurs de 0,05 à 0,1%. Les flux sur les deux STEPs sont du même ordre de grandeur (environ 40 µg hab⁻¹j⁻¹) avec un rapport cis/trans de 0,6 en moyenne.

1. Enregistrements effectués depuis 1999

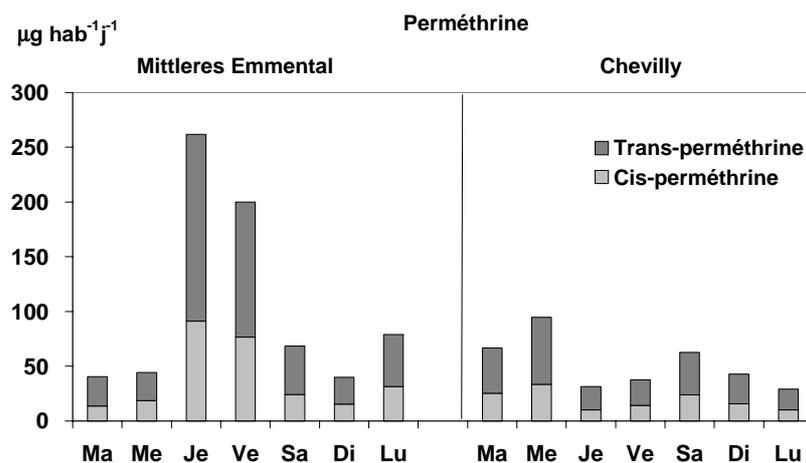


Figure 3-9: Flux dans les eaux usées de la perméthrine

Mais ces résultats ne se basent que sur une semaine de prélèvement. Des prélèvements sur plusieurs mois permettraient de mieux mettre en avant les rejets ponctuels ou continus dans les eaux usées.

II.1.4. Flux journaliers

II.1.4.1. Flux dans les eaux usées, les eaux après décanteur primaire et les eaux épurées

Sur la STEP de *Chevilly* (figure 3-10), une baisse significative des flux entre les eaux usées et les eaux épurées est observée aussi bien pour la perméthrine qu'à un degré moindre pour la carbendazime : médiane de 1 mg/j et de 0,6 mg/j pour la carbendazime et médiane de 9 mg/j et de 0,1 mg/j pour la perméthrine dans les eaux usées et les eaux épurées respectivement (annexe XVII page 204).

Sur la STEP de *Mittleres Emmental*, la diminution des flux de la **perméthrine** est aussi significative au cours des traitements : médiane 1551 mg/j, 1075 mg/j et 127 mg/j dans les eaux usées, les eaux après décanteur primaire et les eaux épurées respectivement. Cette évolution est par contre moins prononcée pour la **carbendazime** : médiane de 4963 mg/j, 5489 mg/j et 2654 mg/j dans les eaux usées, les eaux après décanteur primaire et les eaux épurées respectivement. En effet, selon les jours de la semaine, il n'y a pas une baisse systématique des flux de la carbendazime entre les eaux des différents traitements. Un test unilatéral non-paramétrique de Wilcoxon pour échantillon apparié a été effectué afin de vérifier la signifiante de l'évolution de la carbendazime dans la STEP de Mittleres Emmental. A un seuil α de 0,05, la baisse des flux pour la carbendazime est significative seulement entre les eaux après décanteur primaire et les eaux épurées. Précédemment, il a été montré que la carbendazime est faiblement liée aux particules en suspension dans les eaux usées ce qui explique donc le fait qu'il n'y a pas une baisse significative des flux lors de la décantation primaire. Les flux dans les eaux après décanteur primaire et dans les eaux épurées supérieurs aux flux dans les eaux épurées peuvent s'expliquer

par un rejet impropre de bénomyl dans les canalisations qui malgré sa dégradation rapide arrive dans les eaux usées de la STEP et se dégrade plus ou moins vite à travers les traitements.

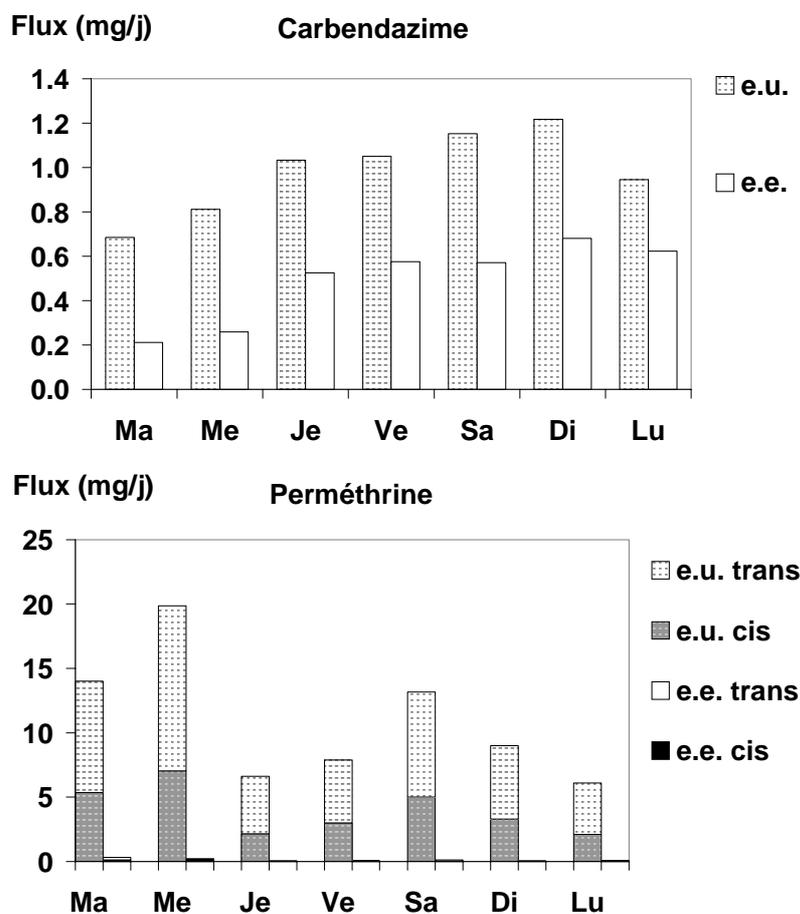


Figure 3-10: Variation sur une semaine des flux dans les eaux usées (e.u.) et les eaux épurées (e.e.) de Chevilly

La baisse des flux de la **perméthrine** est pratiquement identique quelque soit l'isomère considéré. Sur Mittleres Emmental. Le rapport cis/trans des isomères de la perméthrine varie de 0,28 à 0,85 dans tous les échantillons d'eaux mais au cours des différents traitements la différence n'est pas très prononcée : moyenne de 0,60 pour les eaux usées, de 0,58 pour les eaux après décanteur primaire et de 0,74 pour les eaux épurées. Sur la STEP de Chevilly, cette évolution du rapport cis/trans est plus marquée, il passe de 0,57 dans les eaux usées à 1,01 dans les eaux épurées. Un test unilatéral non-paramétrique de Wilcoxon apparié montre que la différence entre les eaux après décanteur primaire et les eaux épurées de Mittleres Emmental ainsi qu'entre les eaux épurées et les eaux usées de Chevilly, est significative à un seuil α de 0,05. Etant donné que la biosorption des deux isomères sur les particules en suspension est pratiquement identique, cette évolution du rapport des deux isomères montre qu'une dégradation, plus rapide pour l'isomère trans par rapport à l'isomère cis, a eu lieu entre les eaux après décanteur primaire et les eaux épurées de Mittleres Emmental et entre les eaux épurées et les eaux usées de Chevilly. Ces résultats sont comparables aux connaissances dans le compartiment sol. En ef-

fet, il a été montré que dans un sol inondé aussi bien que dans un sol aéré, la dégradation de l'isomère trans est plus rapide que l'isomère cis (Jordan et Kaufman, 1986). Le rapport des isomères dans les eaux après décanteur primaire de Mittleres Emmental est identique à celui des isomères dans les eaux usées de Chevilly. Par contre, à travers les traitements biologiques, l'évolution des isomères est différentes puisque le rapport dans les eaux épurées de Chevilly est plus élevé que celui dans les eaux épurées de Mittleres Emmental. La dégradation est donc moins prononcée sur Mittleres Emmental que sur Chevilly. Cette différence s'explique par un temps de séjour dans le bassin biologique et le clarificateur de Mittleres Emmental (~7h) bien plus faible que dans le bassin à aération prolongée de Chevilly (25h), ce qui laisse moins de temps à la dégradation. De plus, l'âge des boues est plus élevé sur Chevilly (20 jours) que sur Mittleres Emmental (5 jours). Or, plus les bactéries séjournent longtemps dans le système, plus la biomasse est diversifiée ce qui rend alors possible la biodégradation de composés difficiles à décomposer (Siegrist, 1996).

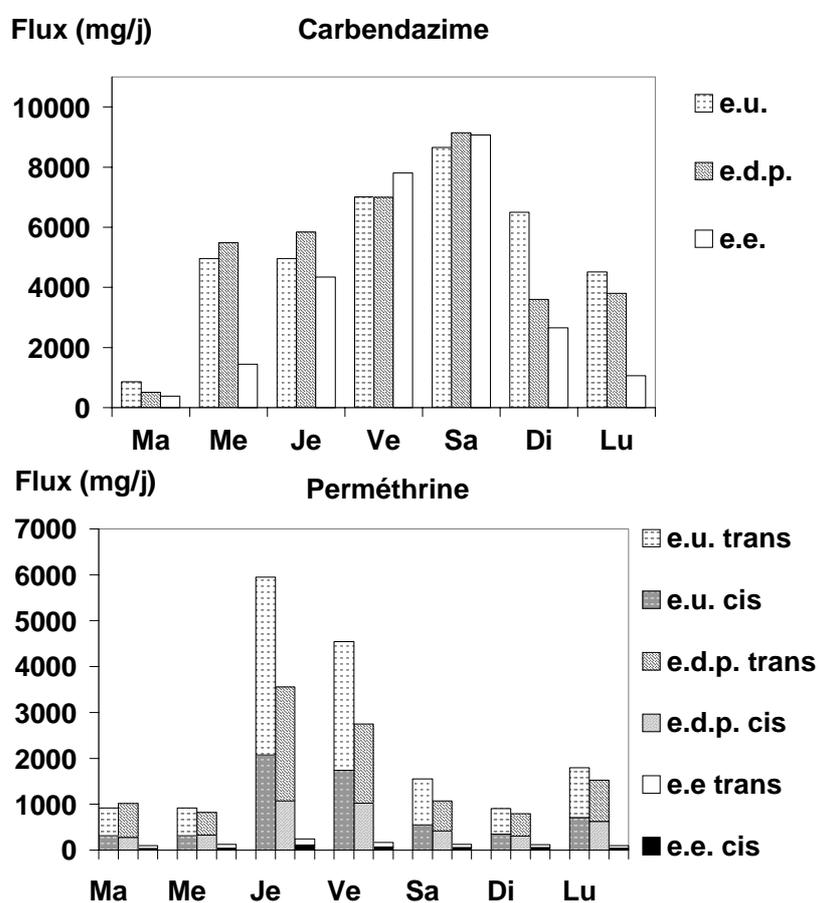


Figure 3-11: Variation sur une semaine des flux dans les eaux usées (e.u.), les eaux après décanteur primaire (e.d.p.) et les eaux épurées (e.e.) de Mittleres Emmental

II.1.4.2. Impacts des surnageants en retour

Le niveau de contamination est identique entre le surnageant de l'épaississeur et celui du stockeur (tableau 3-8) avec un niveau de contamination voisin de 200 ng/L pour la **carbenda-**

zime et de 600 ng/L pour la **perméthrine**. Par rapport aux concentrations moyennes dans les eaux usées, les concentrations trouvées dans les surnageants sont bien plus faibles pour la carbendazime (moyenne eaux usées de 667 ± 284 ng/L) et légèrement plus élevées pour la perméthrine (moyenne eaux usées 301 ± 262 ng/L). Les rapports cis/trans des isomères de la perméthrine sont de 0,97 et 0,84 pour le surnageant de l'épaississeur et le surnageant du stockeur respectivement, légèrement plus élevés que dans les eaux usées. Ce rapport montre le début d'une dégradation chimique ou biologique.

Les flux de ces surnageants, ne représentent que 0,1 à 0,8% des flux dans les eaux usées et leur somme ne représentent que 1% de ces flux. Ils sont donc négligeables et ne doivent pas influencer le bilan de matière ni de dégradation. Les eaux usées ont été prélevé avant le retour des surnageant. Les flux plus élevés de carbendazime après le décanteur primaire par rapport aux flux dans les eaux usées ne sont donc pas entièrement expliqués par le flux des surnageants en retour.

Tableau 3-8: Proportion des flux dans les surnageants par rapport aux flux dans les eaux usées

		Carbendazime	Perméthrine
Surnageant épaississeur	C ^a	185,7	554,9
	F _{moy} ^b	9	3
	% e.u. ^c	0,2	0,1
Surnageant stockeur	C	243,2	595,7
	F _{moy}	43	17
	% e.u.	0,8	0,7

a. Concentration en ng/L - n =1

b. Flux moyen en mg/j

c. Pourcentage par rapport au flux des eaux usées à l'entrée

II.1.5. Processus d'élimination lors de l'épuration des eaux usées

Afin de déterminer les taux d'élimination, les formules de la figure 2-6 page 70 ont été utilisées en prenant les flux moyens de la semaine.

Sur la STEP de *Mittleres Emmental*, le taux d'élimination de la carbendazime est significatif uniquement entre les eaux après décanteur primaire et les eaux épurées tandis que pour la perméthrine tous les taux d'élimination sont considérés comme significatifs (tableau 3-9). Le traitement primaire est négligeable dans le processus d'élimination de la **carbendazime**, c'est en partie le traitement secondaire qui est responsable de son élimination des eaux usées (23%). Néanmoins son efficacité est limitée avec un taux de dégradation spécifique de 24%. Son coefficient de partition eau/particules étant faible, le processus majeur d'élimination de la carbendazime est la dégradation. Les traitements des eaux usées mis en oeuvre sur *Mittleres Emmental*

permettent par contre une bonne élimination de la **perméthrine** (moyenne de 94%) ce qui est un résultat similaire à celui trouvé par Woodhead (1983) avec un taux d'élimination moyen de 95%. Trente pourcent du processus d'élimination est effectué par le traitement primaire tandis que le reste de l'élimination correspond au traitement biologique et clarificateur qui ont une efficacité de 92% sur la dégradation de la perméthrine. Les taux d'élimination des deux isomères est identique.

Tableau 3-9: Flux journalier et taux d'élimination sur la STEP de Mittleres Emmental

		E.U.	E.d.P	E.E.
Carbendazime	T _S ^a moyen ± σ		6 ± 25%*	24 ± 32%
	Flux ^b moyen	5350	Traitement Primaire 5053	Traitement secondaire 3822
	T _E ^c moyen ± σ		6 ± 25%*	23 ± 33%
Perméthrine	T _S moyen ± σ		31 ± 18%	92 ± 4%
	Flux moyen	2380	Traitement Primaire 1649	Traitement secondaire 139
	T _E moyen ± σ		31 ± 18%	63 ± 16%

- a. Taux d'élimination spécifique au traitement considéré
 b. Flux en mg/jour
 c. Taux d'élimination calculé par rapport au flux des eaux usées
 * non significatif, σ : écart-type

Les performances calculées sur la STEP de *Chevilly* (tableau 3-10), indiquent que le bassin à aération prolongée permet une élimination de la **carbendazime** deux fois plus efficace (51%) que le traitement biologique de Mittleres Emmental (24%). Le temps de séjour (25h) et l'âge des boues (20 jours) sur la STEP de Chevilly, qui sont bien plus élevés que sur la STEP de Mittleres Emmental (7h et 5 jours respectivement), sont les facteurs déterminant dans le processus d'élimination, permettant une meilleure dégradation. L'élimination de la **perméthrine**, quelque soit l'isomère, est pratiquement totale (99%), celle-ci n'est pas détectée dans 4 échantillons d'eaux épurées sur 7 (LD de 1,5 ng/L).

Ces résultats sont en accord avec les propriétés physico-chimiques de ces composés. Comme décrit précédemment dans l'introduction (paragraphe IV.2.3 page 57) les composés organiques peuvent être éliminés des eaux usées par différents processus dont les principaux sont : les échanges gazeux avec l'atmosphère, la biosorption sur les matières particulaires et la biomasse, la dégradation chimique et la biodégradation aérobie ou anaérobie (Rogers, 1996 ; Siegrist, 1996 ; Alder et al., 1997). Ces processus jouent un rôle plus ou moins important selon l'étape de traitement et les propriétés des substances.

Tableau 3-10: Flux journalier (mg/j) et taux d'élimination sur la STEP de Chevilly

		E.U.		E.E.
Carbendazime	T _S ^a Moyen ± σ		51 ± 13%	
	Flux moyen	1,0	Traitement secondaire	0,5
Perméthrine	T _S Moyen ± σ		99 ± 1%	
	Flux moyen	10,9	Traitement secondaire	0,1

a. Taux d'élimination spécifique au traitement considéré

Pour la carbendazime et la perméthrine, la constante de Henry est bien inférieure à 10^{-4} atm mol⁻¹m⁻³ (10^{-8} pour la carbendazime et 10^{-6} pour la perméthrine) et les rapports H_c/K_{ow} valent 10^{-9} pour la carbendazime et de 10^{-13} pour la perméthrine. La perte par volatilisation des ces composés lors de l'épuration des eaux n'est donc pas un processus envisageable.

La carbendazime a un logK_{ow} de 1,51 à pH 7, son potentiel de biosorption est donc faible. Ce qui est vérifié avec les résultats des flux entre les eaux usées et le décanteur primaire qui ne diminuent pas de façon significative, et avec le coefficient de partage eau/particules en suspension qui est faible (130 L/kg). Des expériences dans un milieu aquatique anaérobie montrent qu'après 7 jours, 98% de la carbendazime est liée au sédiment (WHO, 1993b). Le temps de séjour pendant lequel la carbendazime est en contact avec les particules doit influencer la partition de cette substance sur les particules en suspension de même que la composition des eaux. Le logKow de 6,5 de la perméthrine montre selon les critères de Rogers (1996) une forte biosorption potentielle de la perméthrine aux particules en suspension. Ce qui est en accord avec une baisse significative des flux entre les eaux usées et les eaux après décanteur primaire et le coefficient de partage eau/particules en suspension élevé (>170 000 L/kg).

En milieu aquatique, aérobie et anaérobie, des temps de demi-vie de 61 jours et 743 jours respectivement ont été déterminés pour la carbendazime (WHO, 1993b) tandis que pour la perméthrine, Lutnicka et al. (1999) trouvent un temps de demi-vie de 1,3 à 3,6 jours dans un écosystème aquatique. La dégradation observée dans les bassins biologiques de Chevilly et de Mittleres Emmental sont donc reliés à cette vitesse de dégradation. En effet, étant donné que la dégradation de la carbendazime est lente, plus le temps de séjour dans le bassin biologique sera long plus celle-ci sera dégradée. Pour la perméthrine, étant donné son fort coefficient de partage, la sorption au floc bactérien doit jouer un rôle important dans son élimination au cours du traitement biologique. Le temps de séjour a donc peu, voir pas, d'influence sur l'élimination de la perméthrine lors du traitement biologique. Il a été montré précédemment que le taux d'élimination de la perméthrine était voisin du taux d'élimination des particules en suspension aussi bien pendant le traitement primaire que pendant le traitement secondaire.

II.1.6. Concentrations dans le récepteur aquatique de la STEP de Mittleres Emmental

Selon le Technical guidance document (TGD) de la Commission Européenne (2003), la concentration locale dans l'eau, lors du rejet des effluents de STEP, peut être calculée selon la formule (2) et la formule (3). Si on considère que le même rejet a lieu pendant toute l'année, et que l'apport par d'autres voies est négligeable alors nous obtenons directement la PEC.

$$PEC = \frac{C_{eff}}{(1 + K_{p_{susp}} \times SUSP_{eau} \times 10^{-6}) \times DIL} \quad (2)$$

$$DIL = \frac{EF + Fl}{EF} \quad (3)$$

PEC : concentration prédite de la substance dans l'eau lors de l'émission (ng/L)

C_{eff} : concentration dans l'effluent (ng/L)

$K_{p_{susp}}$: coefficient de partition eau/particule en suspension (L/kg)

$SUSP_{eau}$: concentration de la matière en suspension dans la rivière (mg/L)

DIL : facteur de dilution

EF : débit de l'effluent (L/j)

Fl : débit du récepteur aquatique (L/j)

Le débit du récepteur aquatique est de 4860 L/s, correspondant au débit atteint pendant au moins 347 jours. La concentration de la matière en suspension est considérée égale à la valeur par défaut proposée par la Commission Européenne (2003) de 15 mg/L. Les coefficients de partition déterminés dans l'effluent final pour la carbendazime (63 500 L/kg) et dans l'effluent après décanteur primaire pour la perméthrine (170 000 L/kg) ont été utilisés. Pour le débit de l'effluent, une moyenne de ceux déterminés lors de la semaine de prélèvement a été utilisé (7953 m³/j). Le calcul a été effectué avec les concentrations maximales et moyennes trouvées dans l'effluent soit respectivement 982 ng/L et 464 ng/L pour la carbendazime et 32 ng/L et 18 ng/L pour la perméthrine.

Les rejets de la **carbendazime** (tableau 3-11) dans le récepteur aquatique ne pose visiblement pas de problème écotoxicologique (facteur de risque de 0,028 maximum avec la PEC maximale). Le temps de demi-vie de la carbendazime dans l'eau est de 6 à 25 semaines (Cuppen et al., 2000), sa persistance est donc moyenne. Dans un microcosme d'eau douce, après une journée de contamination de l'eau, les quatre premiers centimètres du sédiment montrent une concentration en carbendazime élevée (Koelmans et al., 2000). De plus, un tiers des rejets de la carbendazime des eaux épurées se retrouvent liés aux particules en suspension. Ainsi, malgré sa toxicité pour les organismes aquatiques et sa persistance, la carbendazime étant peu biodisponible, le risque écotoxique pour les organismes non-benthiques est faible. Par contre, les organismes les plus exposés sont les organismes benthiques. En milieu anaérobie, la dégradation de la carbendazime est lente avec des temps de demi-vie de 743 jours (WHO, 1993b).

Tableau 3-11: Concentrations estimées dans le récepteur aquatique situé à la sortie de la STEP de Mittleres Emmental (ng/L)

	Carbendazime	Perméthrine
PEC maximum	9,3	0,2
PEC moyenne	4,4	0,1
PNEC^a	330	-

a. estimées dans la partie I, III.1.4

Les PECs calculées pour la **perméthrine** (tableau 3-11) sont plus faibles que les concentrations trouvées par Hancock et al. (1997) et Long et al. (1998) dans les rivières ayant soit des rejets de STEPs soit des bassins versant industriels et urbains. Le $t_{1/2}$ de la perméthrine dans un écosystème aquatique a été estimé à 3,6 jours maximum (Lutnicka et al., 1999). La perméthrine rejetée par les effluents de STEPs est principalement associée aux particules en suspension. De plus, Sharom et Solomon (1981) ont montré dans une étude de la dégradation de la perméthrine dans des sédiments d'un lac, qu'après 12 semaines plus de 85% de la perméthrine persiste dans le sédiment et que 95% de la perméthrine appliquée se retrouve dans le sédiment après 1h. Ainsi, la perméthrine rejetée par les STEPs risque de s'accumuler dans les sédiments. Elle peut donc potentiellement poser problème pour les organismes benthiques. Au Canada, les limites fixées pour la protection de la vie aquatique est de 44 ng/L pour la toxicité aiguë et de 13 ng/L pour la toxicité chronique (Ministère de l'Environnement, 2001). Les PECs estimées sont bien en dessous de ces valeurs.

Une partie des rejets de la carbendazime et de la perméthrine se retrouvent donc associées aux sédiments. Il a été montré la possibilité de relargage du TBT adsorbé au sédiment (Becker van Slooten, 1994). Ainsi on peut imaginer aussi une adsorption réversible de ces substances et donc la possibilité d'un relargage dans la colonne d'eau.

En période de sécheresse comme il a été observée pendant l'été 2003 en Europe, de nombreux cours d'eau avaient alors un débit très faible, si on ne considère plus la dilution par le cours d'eau alors les concentrations maximales dans l'eau sont de 503 et 9 ng/L pour la carbendazime et la perméthrine respectivement. Le facteur de risque est de 1,5 pour la carbendazime. Le risque écotoxicologique est alors beaucoup plus important. Mais dans ces cas extrêmes comme celui-ci, d'autres problèmes se posent (oxygène dissous, quantité d'eau...)

De plus, la toxicité de plusieurs composés avec un même mode d'action s'aditionne. Silva et al. (2002) montrent que la combinaison de composés oestrogéniques à des concentrations inférieures à leur NOECs peuvent produire des effets significatifs. Ainsi, il est envisageable que d'autres composés aux modes d'actions identiques soient rejetés dans les effluent de STEPs et se retrouvent à des concentrations telles que la toxicité résultante devienne problématique pour le milieu aquatique.

II.2. FILIÈRE DES BOUES

II.2.1. Boues mixtes et boues activées (STEP de Mittleres Emmental), boues fraîches (STEP de Chevilly)

Les concentrations moyennes de la perméthrine et de la carbendazime dans les *boues activées de Mittleres Emmental* sont de $89,8 \pm 68,9 \mu\text{g/kg PS}$ et $120,3 \pm 25,3 \mu\text{g/kg PS}$ respectivement tandis que dans les *boues fraîches de Chevilly* elles sont de $2,5 \pm 0,9 \mu\text{g/kg PS}$ et $64,5 \pm 22,5 \mu\text{g/kg PS}$. Pour la perméthrine le rapport cis/trans est pratiquement identique entre Mittleres Emmental (1,15) et Chevilly (1,08). Les valeurs sont données en annexe XVIII page 205. Le flux de ces substances dans les boues activées de Mittleres Emmental est important, de l'ordre de 8 kg/j (figure 3-12).

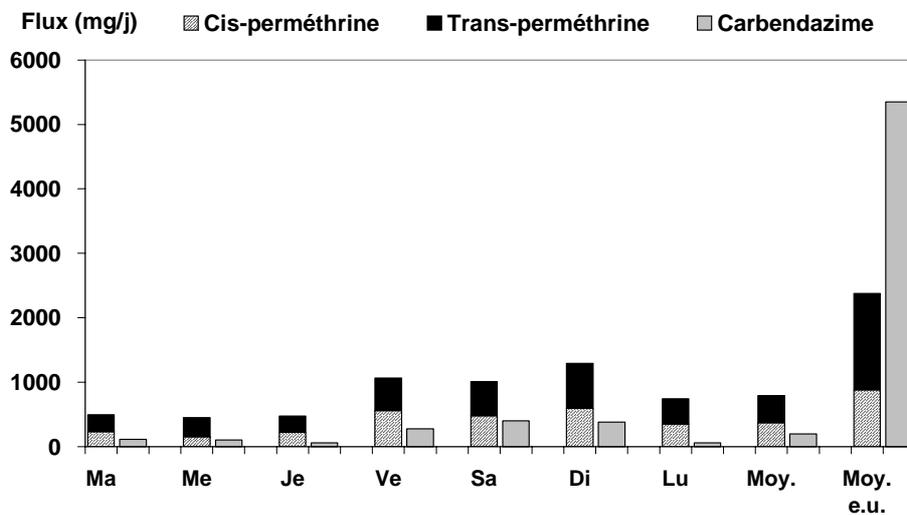


Figure 3-12: Flux de la carbendazime et de la perméthrine dans les boues activées de Mittleres Emmental

Pour la carbendazime nous remarquons qu'aux flux élevés dans les eaux usées de vendredi et de samedi sont associés des flux élevés dans les boues activées de Mittleres Emmental.

Sur la STEP de *Mittleres Emmental*, les concentrations n'ont pas été déterminées directement dans les boues mixtes (boues obtenues lors de la décantation primaire) mais dans les boues épaissies (boues mixtes ayant séjournées une journée dans l'épaississeur). Les concentrations moyennes dans les boues épaissies sont de 74,9 et de 307,1 $\mu\text{g/kg PS}$ pour la carbendazime et la perméthrine respectivement (annexe XVIII page 205). Les flux dans les boues mixtes de Mittleres Emmental, sont donc considérés comme la somme des flux déterminés dans les boues épaissies et des flux dans le surnageant de l'épaississeur.

Les flux de la **carbendazime** (annexe XIX page 206) dans les *boues mixtes de Mittleres Emmental* (moyenne de 234 mg/j) restent faibles par rapport aux flux dans les eaux usées (figure 3-13) : ils représentent environ 4% du flux dans les eaux usées. Quarante pourcent du flux dans les boues mixtes provient des boues en excès soit $92,4 \pm 57 \text{ mg/j}$. Les 60% restant ré-

sultent des 4% de carbendazime, associés aux particules en suspension des eaux usées (soit une moyenne de 214 mg/j), qui décantent lors du traitement primaire. Les flux de la **carbendazime** dans *les boues fraîches de Chevilly* (moyenne 0,9 mg/j) restent faibles par rapport aux flux dans les eaux usées (figure 3-14). Ils représentent environ 9% du flux dans les eaux usées.

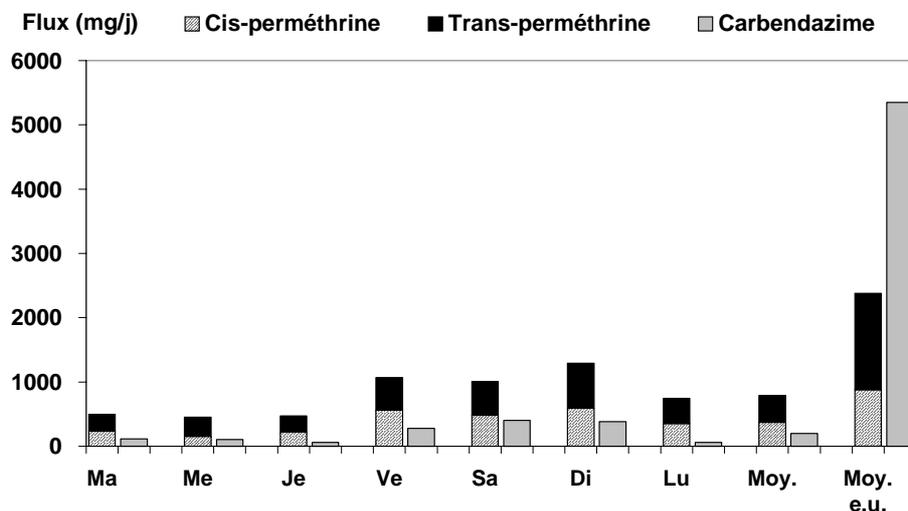


Figure 3-13: Flux de la carbendazime et de la perméthrine dans les boues mixtes de Mittleres Emmental

Les flux de la **perméthrine** (annexe XIX page 206) dans *les boues mixtes de Mittleres Emmental* (moyenne de 805 mg/j) de même que dans *les boues fraîches de Chevilly* (2,15 mg par jour) sont plus importants que ceux de la carbendazime. Il représente 34% et 20% des eaux usées pour Mittleres Emmental et Chevilly respectivement (figure 3-13 et figure 3-14). Sur la STEP de Mittleres Emmental, ces 34% correspondent pratiquement au taux d'élimination de la perméthrine à travers le décanteur primaire. Le flux moyen de la perméthrine dans les boues en excès, aboutissant directement dans les boues mixtes, est de $104,6 \pm 21$ mg/j, ce qui représente 13% des flux observés dans les boues mixtes. Ainsi, les flux dans les boues mixtes sont essentiellement causés à 90% par la fraction de perméthrine associée aux particules décantables des eaux usées et à 10% par les boues en excès.

Les rapport des isomères dans le surnageant et dans les boues épaissies sont pratiquement identiques (0,97, n=1 et 0,87, n=7) et sont plus élevés que celui trouvé dans les eaux usées (0,60, n=7) avec une différence significative (test unilatéral de Wilcoxon apparié) entre les eaux usées et les boues épaissies à un seuil α de 0,05 ($T_{obs}=1$). Sur Chevilly, le rapport des isomères dans les eaux usées (0,57) est aussi significativement plus faible que celui des boues fraîches (1,08), à un seuil α de 0,05 ($T_{obs}=0$). La dégradation expliquent cette évolution des rapports entre les isomères de la perméthrine.

Une corrélation linéaire a été trouvée uniquement pour la perméthrine entre les flux des eaux usées et les flux du décanteur primaire de Mittleres Emmental avec un coefficient de cor-

relation supérieure à 0,9 (figure 3-15). Le taux d'élimination est donc constant et se déduit de la pente : $37 \pm 3,6\%$.

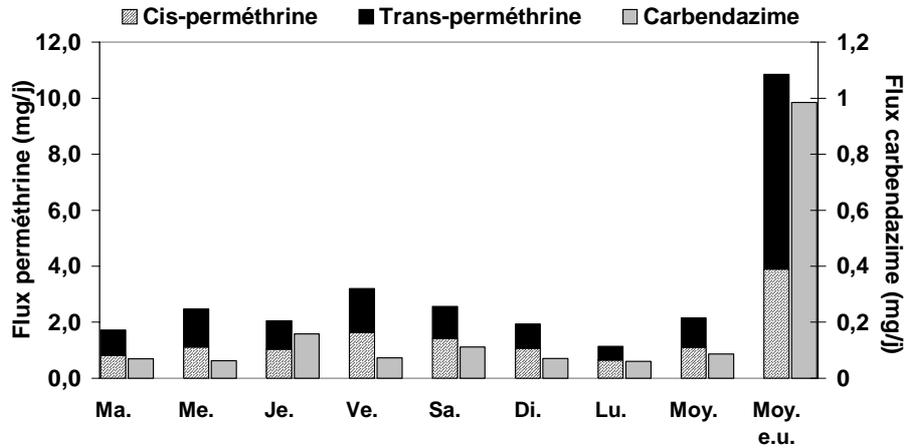


Figure 3-14: Flux de la carbendazime et de la perméthrine dans les boues fraîches de Chevilly

Ainsi une augmentation des flux de la perméthrine dans les eaux usées devrait engendrer une augmentation des flux dans les boues mixtes. Ce qui n'est pas le cas : le flux important observé dans les eaux usées de jeudi n'a pas d'impact tandis que le flux faible dans les eaux usées du dimanche est associé à un flux élevé dans les boues mixtes, sachant que les résultats prennent déjà en compte le décalage par rapport au temps de séjour. Ceci fait ressortir la difficulté à échantillonner de façon représentative les eaux usées. Les boues mixtes étant accumulées pendant une journée dans l'épaisseur, leur échantillonnage est considéré comme homogène. Les flux des boues en excès ne représentent que 10% des flux et ils n'ont donc pas beaucoup d'influence.

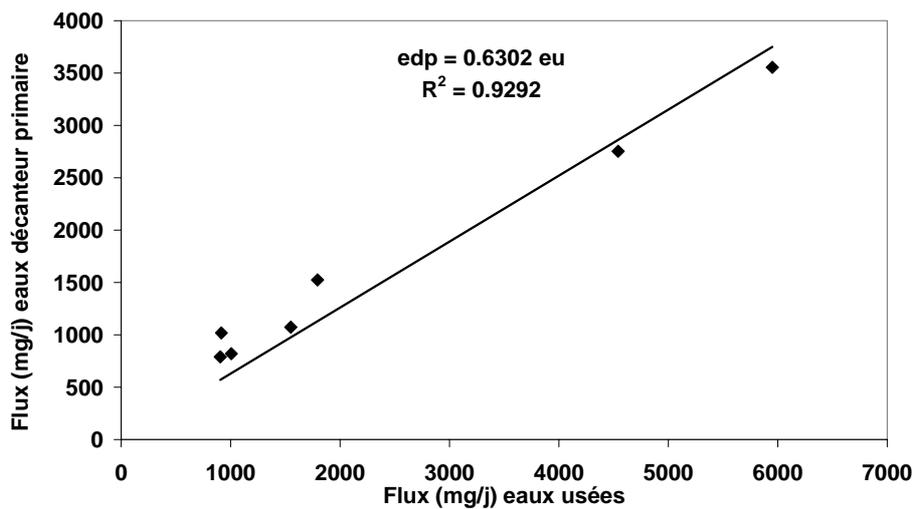


Figure 3-15: Corrélation entre les flux de la perméthrine dans les eaux usées et dans les eaux primaires

II.2.2. Boues épaissies, boues du digesteur, boues hygiénisées et du stockeur

Les concentrations et les flux sont donnés en annexe XVIII page 205 et annexe XIX page 206. Sur la STEP de *Chevilly*, les flux dans les boues du stockeur sont de 1,6 mg/j pour la carbendazime et de 61,7 mg/j pour la perméthrine. Ces flux représentent 1,2 et 4,2% des flux de la carbendazime et de la perméthrine dans les eaux usées respectivement. Le taux de dégradation entre les boues fraîches et les boues du stockeur est estimé à 86% pour la carbendazime et 79% pour la perméthrine. Néanmoins, la quantité des boues fraîches, et donc leur débit, ont été estimés, ces résultats sont donc à prendre en considération avec précaution.

Sur la STEP de *Mittleres Emmental*, pour les deux substances le flux dans les boues hygiénisées est plus élevé que dans les boues épaissies (figure 3-16). Ce problème de flux peut être expliqué par des problèmes au niveau de l'échantillonnage et au niveau de l'estimation des débits mais aussi du fait qu'il n'y a eu qu'un échantillon d'analysé. En effet, la comparaison des teneurs est effectuée entre des boues prélevées pendant une semaine et ayant un temps de séjour d'une journée (épaississeur) et des boues prélevées une fois dans la semaine et ayant un temps de séjour d'une heure (pasteurisation). Néanmoins, en considérant l'écart-type sur les flux dans les boues épaissies, il est alors mis en évidence que les flux entre l'épaississeur et l'hygiénisateur restent constant. Pour la perméthrine, ce résultat est contradictoire par rapport à l'étude effectuée sur nos analyses de boues, qui indiquait un dégradation lors de l'hygiénisation. Les deux estimations comportent une marge d'erreur non négligeable, seulement des expériences dans un batch d'hygiénisation peuvent aider à confirmer un des résultats.

La digestion anaérobie n'a aucun impact sur la **carbendazime**. Ces flux diminuent seulement entre la digestion (230 mg/j) et le stockeur (41 mg/j) avec un taux spécifique de dégradation de 82%. Les flux de **perméthrine** chutent pratiquement de moitié pendant la digestion (902 mg/j dans les boues hygiénisées et 465 mg/j dans les boues du digesteur), le taux d'élimination spécifique à la digestion est de 48%. Lors d'expérience dans un digesteur anaérobie, la dégradation de la perméthrine après 32 jours est de 87% et 96% respectivement pour la cis- et transperméthrine et cette élimination est attribuée à un processus chimique ou physique (Rogers, 1996). La dégradation observée dans le digesteur de *Mittleres Emmental* est moins importante que celle observée expérimentalement. Au niveau du stockage, les flux de la carbendazime et de la perméthrine diminuent de 81% et 21% respectivement, par rapport aux flux dans les boues du digesteur. Une dégradation doit donc se dérouler dans le stockeur. Pour la perméthrine, la dégradation dans le digesteur, attribuée à un processus chimique ou physique, doit continuer dans le stockeur. La concentration dans le stockeur sont comparables entre les boues d'avril et de novembre. Le taux d'élimination à travers le système de traitement des boues est de 79% pour la carbendazime et 54% pour la perméthrine.

En admettant que les boues et les surnageants de l'épaississeur et du stockeur sont des systèmes en équilibre, nous pouvons en déduire un coefficient de partition (K_p). La sorption est souvent corrélée à la teneur en matière organique ou à la fraction de carbone organique. Le coef-

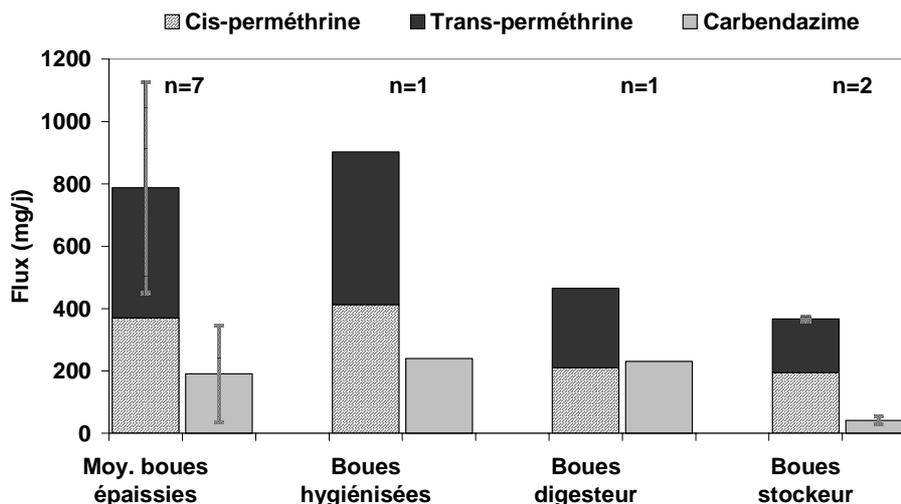


Figure 3-16: Evolution des flux dans le système de traitement des boues de la STEP de Mittleres Emmental

ficient de partition est donc ramené à la fraction de carbone organique (K_{oc}) et à la fraction de matière organique (K_{om}). La fraction de matière organique dans les boues épaissies (moyenne sur les 7 échantillons) et les boues du stockeur (échantillon d'avril) est de 0,71 et 0,47 respectivement. Le facteur de conversion de la fraction de carbone organique en fraction de matière organique est estimé à 1,732 (Groisman et al., 2004). Les fraction de carbone organique sont donc de 0,41 et 0,27 pour les boues épaissies et les boues du stockeur respectivement. Le surnageant contenant une part négligeable de matière en suspension représente la fraction non associée. La fraction associée aux particules en suspension a été déduite en retranchant la concentration dans le surnageant aux concentrations dans les boues converties en $\mu\text{g/L}$ grâce aux pourcentage de matière sèches (3,3 pour les boues épaissies et 4,6 pour les boues du stockeur) et aux densités (1,008 kg/L pour les boues de l'épaississeur et 1,027 pour les boues du stockeur). Les résultats sont présentés dans le tableau 3-12.

Par rapport aux K_{oc} déterminés dans des sols, les valeurs trouvées pour la carbendazime sont voisines, montrant une capacité d'adsorption moyenne. Par contre pour la perméthrine, les valeurs sont bien plus faibles que celle rapportée par Laskowski (2002) de 277 000.

Tableau 3-12: Coefficients de partage déterminés dans l'épaississeur et le stockeur

	Epaississeur			Stockeur		
	K_p	K_{oc}	K_{om}	K_p	K_{oc}	K_{om}
Carbendazime	104	255	147	16	60	40
Cis-perméthrine	1548	3776	2180	1258	4660	3069
Trans-perméthrine	1696	4137	2389	862	3193	2103

II.3. BILAN DE MATIÈRE

II.3.1. Bilan de matière dans la filière eau

Le bilan de matière a été effectué en prenant compte les flux cumulés sur la semaine. Les résultats présentés dans le tableau 3-13 donnent la différence entre le flux sortant et le flux entrant ramené au flux dans les eaux usées (37,4 g pour la carbendazime et 16,6 g pour la perméthrine sur Mittleres Emmental et 0,07 et 0,77 g respectivement sur Chevilly) selon les formules de la figure 2-6 page 71.

En théorie, le bilan de matière dans la filière eau devrait montrer une même quantité entrante et sortante si les substances ne peuvent pas être dégradées mais seulement éliminées par la sorption aux boues lors de la décantation primaire ou rejetée dans l'effluent final. Pour les substances qui sont dégradées ou volatilisées, alors le bilan de masse doit montrer une baisse entre le flux entrant et le flux sortant ce qui correspond ici à une différence négative.

Tableau 3-13: Flux (g) cumulé entrant (Fe) dans le système, flux (g) cumulé sortant (Fs) du système et différence (D%)

		Carbendazime			Perméthrine		
		Fe	Fs	D%	Fe	Fs	D%
Traitement des eaux usées	Mittleres E.	37,8	28,1	-26	16,8	6,5	-62
Traitement primaire		38,4	36,8	-4	17,5	17,1	-3
Traitement secondaire		35,4	27,4	-21	11,5	1,7	-59
Traitement des eaux usées	Chevilly	0,07	0,04	-43	0,77	0,16	-79

Pour les deux substances, la différences des flux dans le système «traitement des eaux» de Mittleres Emmental est négative, ce qui correspond bien à une perte de ces composés lors du traitement des eaux et qui est en accord avec les résultats précédents. Pour le traitement secondaire, aucune conclusion ne peut être tirée de ce bilan de matière, à part qu'il n'y a pas eu de problème au niveau des échantillonnages et des analyses puisqu'on observe bien une diminution. En effet, une augmentation des flux pourraient alors montrer une mauvaise estimation des flux ainsi qu'un problème au niveau de l'échantillonnage, des analyses... Par contre, la diminution observée peut être due soit à une dégradation (biologique, chimique) ou à une volatilisation soit à l'association des substances sur les particules en suspension qui décantent. Mais étant donné qu'il y a un cycle interne des boues activées, le bilan de matière ne permet pas de faire la distinction. Une égalité entre le taux d'élimination et la différence du bilan de matière permet juste de montrer le flux négligeable des boues en excès, ce qui est vérifié pour la perméthrine et la carbendazime sur Mittleres Emmental avec des flux dans les boues en excès représentant respectivement 4,4% et 1,7% des flux dans les eaux usées (figure 3-18 et figure 3-20).

Par contre, pour le traitement primaire, il est possible de mettre en évidence la dégrada-

tion. Il est évident que si l'élimination est uniquement due à la partition aux particules en suspension et à la décantation, alors le bilan de matière doit donner une différence nulle. Par contre, si l'élimination est uniquement due à la dégradation alors la différence (en valeur absolue) du bilan de matière doit être égale au taux d'élimination calculé précédemment. Par exemple pour le système «traitement primaire» de Mittleres Emmental, si le taux d'élimination (T_E) est identique à la différence du bilan de matière (D) nous obtenons les relations suivantes (cf formules de la figure 2-6 page 71):

$$|D| = T_E \Leftrightarrow 100 \times \frac{F_{eu} + F_{Sst} + F_{Sep} + F_{Bex} - (F_{edp} + F_{Bm})}{F_{eu}} = 100 \times \frac{F_{eu} - F_{edp}}{F_{eu}} \quad (4)$$

Comme les flux des surnageants et des boues en excès sont négligeables par rapport aux flux des eaux usées (<5%), la formule (4) devient

$$F_{eu} - (F_{edp} + F_{Bm}) = F_{eu} - F_{edp} \Leftrightarrow F_{Bm} = 0$$

Un flux dans les boues mixtes nul équivaut bien à un taux d'élimination égale à la différence du bilan de matière. Lorsque la différence du bilan de matière est égale au taux d'élimination, celle-ci est essentiellement provoquée par la dégradation et non par la décantation. De même, pour Chevilly la relation est alors :

$$|D| = T_E \Leftrightarrow 100 \times \frac{F_{eu} - (F_{ee} + F_{Bf})}{F_{eu}} = 100 \times \frac{F_{eu} - F_{ee}}{F_{eu}} \Leftrightarrow F_{Bf} = 0 \quad (5)$$

Un flux nul dans les boues fraîches, correspond bien à un taux d'élimination égal à la différence du bilan de matière. De plus la différence entre le taux d'élimination et la différence de bilan de matière donne le pourcentage du flux dans les boues fraîches ou dans les boues mixtes de Mittleres Emmental par rapport aux flux dans les eaux usées de Chevilly (exemple formule (6) pour Chevilly).

$$|D| \Leftrightarrow 100 \times \frac{F_{eu} - F_{ee}}{F_{eu}} - 100 \times \frac{F_{eu} - (F_{ee} + F_{Bf})}{F_{eu}} \Leftrightarrow F_{Bf} = (T_E - |D|) \times \frac{F_{eu}}{100} \quad (6)$$

La différence du bilan de matière observée pour la **carbendazime** dans le système «traitement primaire» de Mittleres Emmental est comparable aux taux d'élimination calculés précédemment. Ainsi, les flux dans les boues mixtes sont négligeables par rapport aux flux dans les eaux usées. La différence de flux à travers le traitement primaire est donc en majorité causée par la dégradation et non par la partition de la carbendazime sur les particules en suspension décantables. Ce qui corrobore les résultats obtenus lors des essais de filtration des eaux usées. Sur Chevilly, la différence de bilan de matière (43%) est légèrement plus faible que le taux d'élimination (51%) ce qui indique que l'élimination de la carbendazime est provoquée pour 8%, en-

viron, par une biosorption de la carbendazime aux boues fraîche et pour 43% par la dégradation.

Pour la **perméthrine**, les différences observées dans le système «traitement primaire» de Mittleres Emmental et dans le traitement des eaux usées de Chevilly sont inférieures aux taux d'élimination calculés précédemment (31% pour Mittleres Emmental et 99% pour Chevilly). Pour Mittleres Emmental, le bilan de matière donne une différence pratiquement nulle entre les flux entrant et les flux sortant alors que le taux d'élimination est de 31%. Ainsi, la majorité de la dissipation de la perméthrine dans le décanteur primaire se fait par sa biosorption sur les particules en suspension. Ce qui est en accord avec le rapport cis/trans qui n'évolue pas entre les eaux usées et les eaux après décantation (paragraphe II.1.4 page 114). Si il y avait une dégradation, on s'attendrait à avoir une augmentation de ce rapport étant donné que l'isomère cis se dégrade biologiquement et chimiquement plus lentement que l'isomère trans. Sur Chevilly, le bilan de matière aboutit à une différence de 20% plus faible que le taux d'élimination ce qui montre que 20% de l'élimination de la perméthrine est causée par une biosorption de la perméthrine aux boues fraîches tandis que le reste est dégradé.

II.3.2. Bilan de matière dans la filière boue

Le bilan de matière sur le système boue (tableau 3-14) montre que la différence entre les flux entrant et les flux sortant de la carbendazime est pratiquement nulle par rapport aux flux dans les eaux usées. Ainsi, la différence de flux à travers les boues est négligeable par rapport aux flux dans les eaux usées et donc joue une part minime dans l'élimination de la carbendazime.

Tableau 3-14: Flux (mg/j) entrant (Fe) dans le système, flux (mg/j) sortant (Fs) du système et différence relative aux flux dans les eaux usées (D%) sur Mittleres Emmental

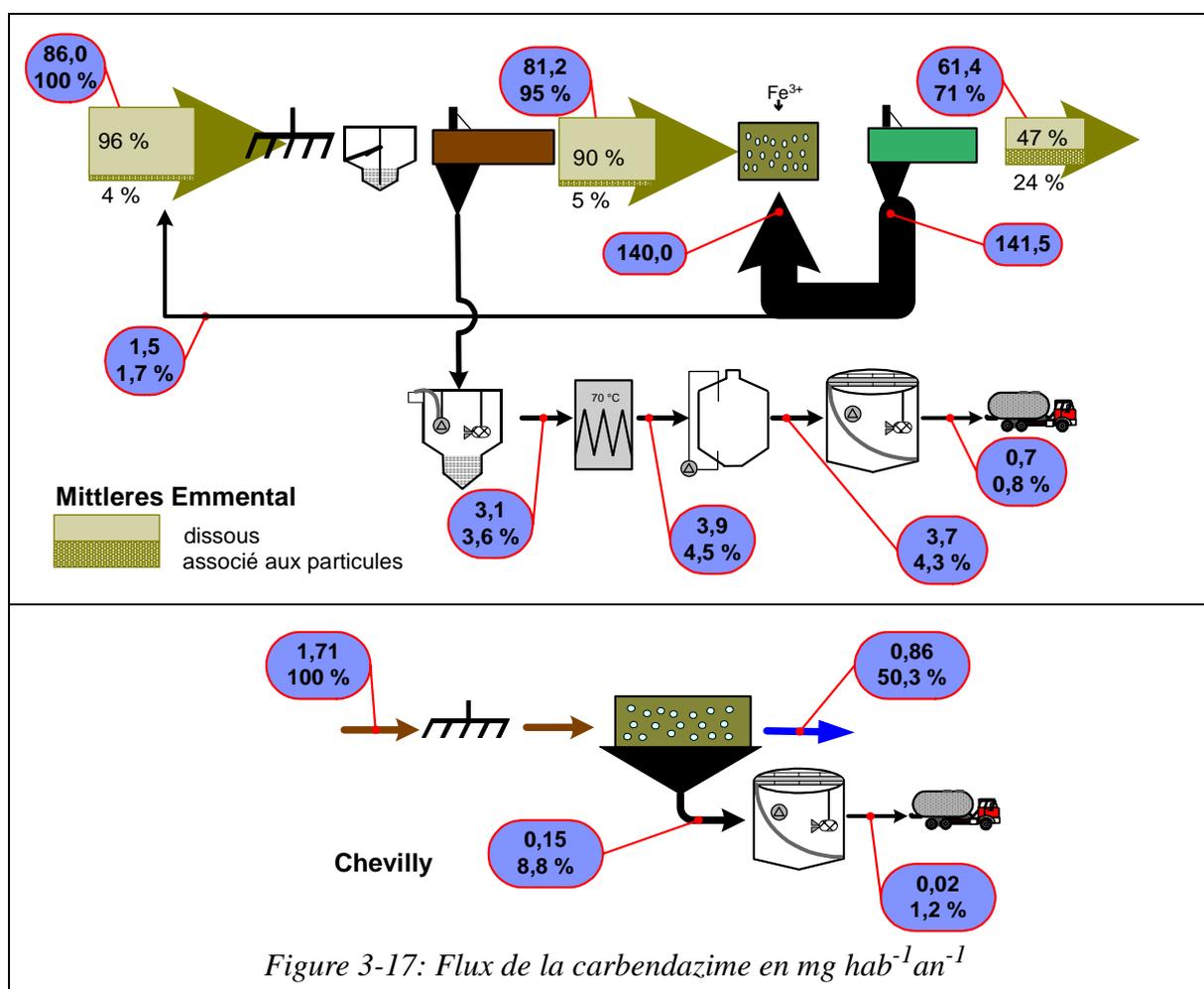
	Carbendazime	Perméthrine
Fe	200	791
Fs	93	387
D%	-2	-17

Pour la perméthrine, cette différence de flux est le quart des flux dans les eaux usées. Ce qui montre que le traitement des boues joue un rôle relativement important dans l'élimination de la perméthrine à travers la STEP, par rapport à la quantité totale entrant avec les eaux usées.

II.4. BILAN GÉNÉRAL SUR LES STEPS

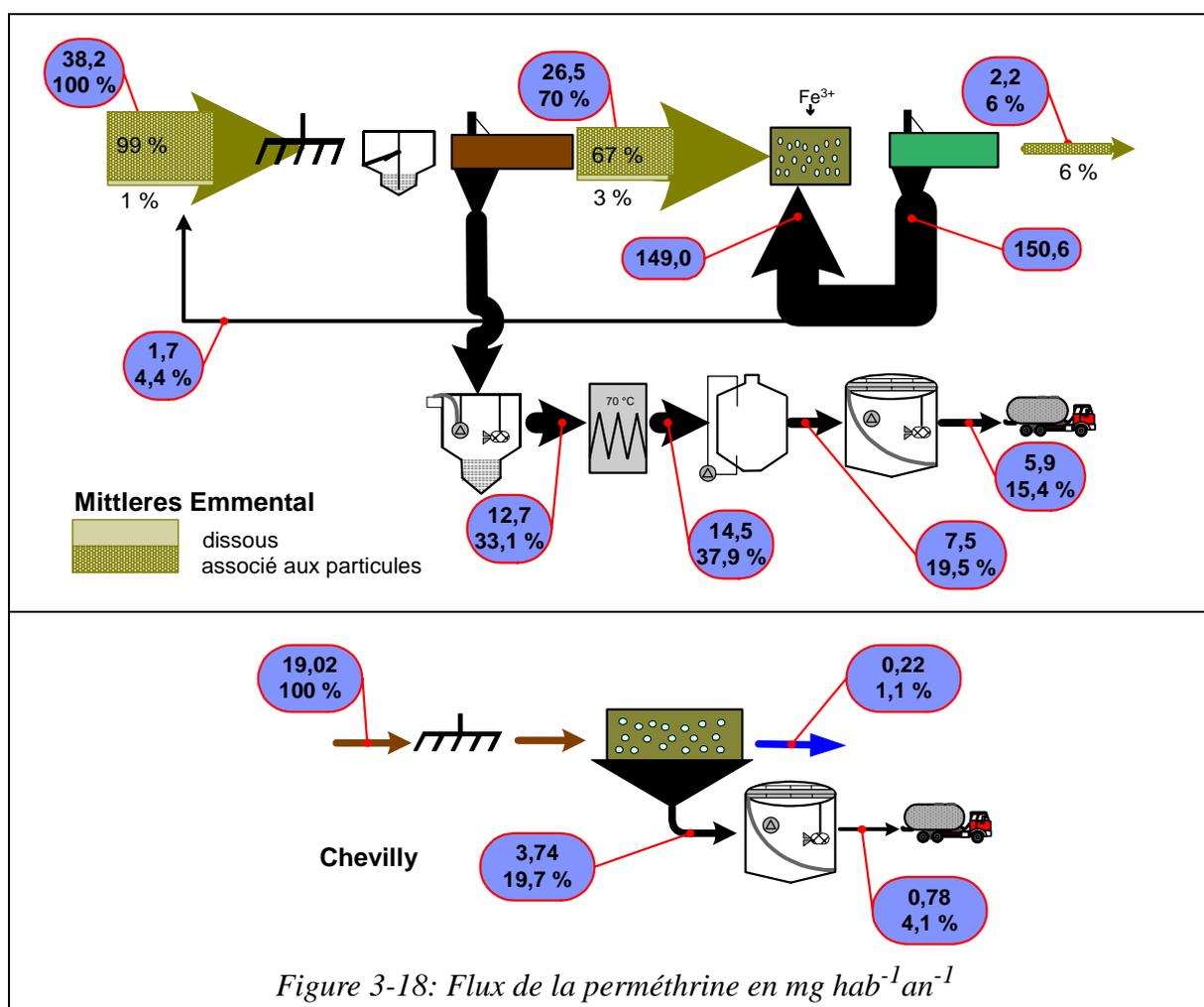
Le rejet annuel de **carbendazime** dans les eaux usées représente 86 mg par habitant de Mittleres Emmental et 1,7 mg par habitant de Chevilly (figure 3-17). Le traitement primaire n'apporte aucune élimination substantielle ce qui est associé à un transfert sur les boues mixtes faible (moins de 6% du flux total) et à une valeur du coefficient de transfert eaux/particules en

suspension petite (130 L/kg). Le traitement biologique permet une meilleure élimination de la carbendazime avec une baisse de 30% à 50% dans les flux. Les résultats sur Chevilly montrent que lors du traitement biologique, moins de 10% de la diminution des flux est causée par une adsorption aux boues fraîches tandis que le reste est dégradé. Ainsi, dans le traitement biologique de Mittleres Emmental, on peut imaginer la même chose. Le temps de séjour et l'âge des boues plus élevés dans le bassin à aération prolongé de Chevilly par rapport au temps de séjour et à l'âge des boues dans le traitement biologique de Mittleres Emmental favorise la dégradation de la carbendazime et donc provoque une efficacité d'élimination plus élevée. La quantité finale retrouvée dans les boues du stockeur reste très faible par rapport à la quantité rejetée dans les eaux usées (0,8% pour Mittleres Emmental et 1,2% pour Chevilly), ce qui est un avantage pour la revalorisation agricole des boues.



Les rejets annuels de la **perméthrine** dans les eaux usées de Mittleres Emmental et de Chevilly, représentent respectivement 38,2 et 19,0 mg par habitant, en moyenne (figure 3-18). Etant une molécule très hydrophobe avec un coefficient de partition eau/particules en suspension élevé (>170 000), la biosorption aux particules en suspension lors du traitement primaire est responsable des 30% d'élimination de la perméthrine. Ce qui aboutit à un transfert d'un tiers

du flux dans les eaux usées vers les boues mixtes. L'étude sur le bassin à aération prolongée de Chevilly, montre que l'élimination de la perméthrine est causée essentiellement par la dégradation biologique mais que 20% est due à un transfert vers les boues fraîches. Ainsi, dans le traitement biologique de Mittleres Emmental, les flux importants dans les boues activées montrent que les deux processus ont aussi lieu. L'efficacité du traitement biologique de Mittleres Emmental est identique à celle du bassin à aération prolongée (92% et 99% de baisse dans les flux respectivement). Même si les transferts vers les boues mixtes et les boues fraîches sont moyennement importants (33% et 19,5% respectivement des flux dans les eaux usées) la proportion finale retrouvée dans les boues du stockeur est faible et ne représente que 4% pour Chevilly et 15% pour Mittleres Emmental des flux entrant dans les STEPs.



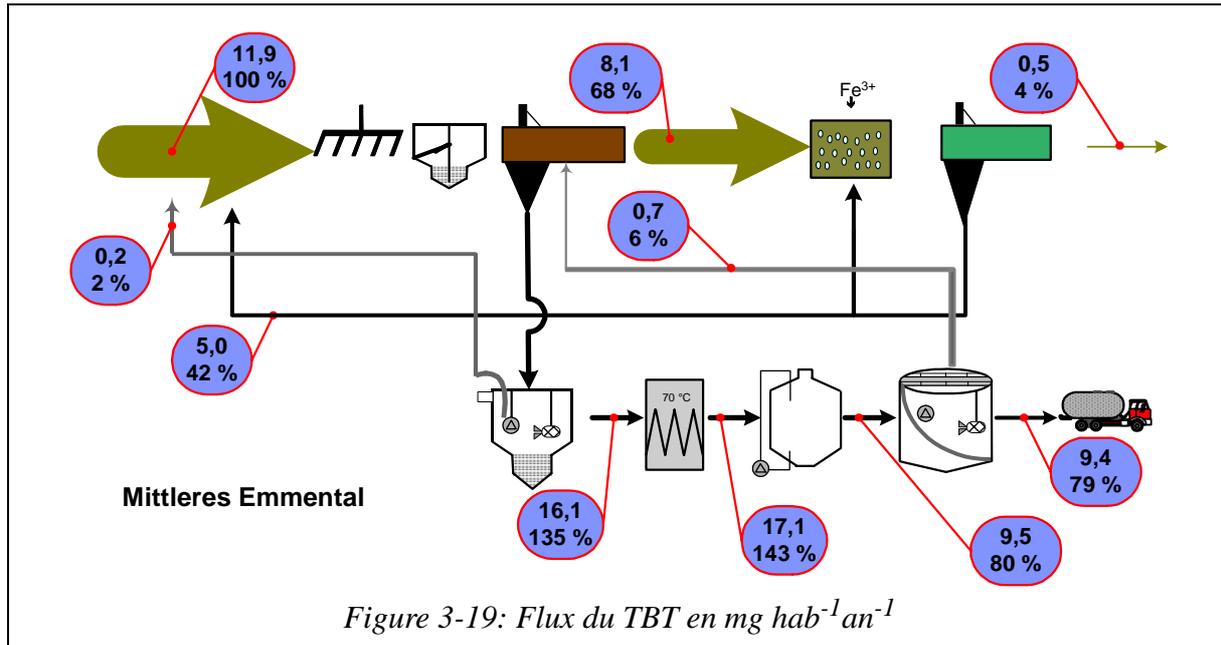
Il est admis que la mesure du débit n'est pas adéquate sur la STEP de Chevilly (paragraphe II.2.3 page 69). Nous avons donc considéré un débit de 200 L/hab. puis nous avons recalculé les flux. Nous obtenons alors que 1,8% de la carbendazime et 6,2% de la perméthrine contenues dans les eaux usées finissent dans les boues du stockeur.

Pour les organoétains (figure 3-19) nous avons encadré un travail similaire effectué dans le cadre d'un diplôme (Baggenstoss, 2004). Les résultats principaux sont :

- L'influence négligeable des surnageants

• Problème au niveau du bilan de matière avec plus de TBT dans les flux entrant que dans les flux sortant au niveau du système «traitement primaire» attribué à un problème d'échantillonnage ou d'analyse

• Dégradation inattendue lors de la digestion anaérobie des boues. Lors d'expérience en laboratoire, le TBT ne montre aucune dégradation dans des conditions, aérobioses et anaérobioses, et mésophiles et thermophiles (Fent et al., 1991).



II.5. RÉCAPITULATIF

Les expériences sur les STEPs de Mittleres Emmental et de Chevilly ont permis de mettre en avant l'intérêt de l'utilisation des flux, des taux d'élimination et des bilans de masse pour comprendre le comportement de deux substances différentes. La comparaison des bilans de masse et des taux de récupération est un outil efficace pour différencier l'élimination par la dégradation et la partition eau/particules en suspension lors des traitements.

Sur la STEP de Mittleres Emmental, 86 mg/hab de carbendazime et 38 mg/hab de perméthrine sont rejetés annuellement dans les eaux usées. Sur la STEP de Chevilly, seulement 1,7 mg/hab et 19 mg/hab de carbendazime et de perméthrine aboutissent dans les eaux usées. Sur ces deux STEPs, il a été mis en évidence l'inefficacité des traitements pour l'élimination de la carbendazime. De 53 à 71% des flux entrant de carbendazime se retrouvent à la sortie. La dégradation est le processus majeur d'élimination de la carbendazime au cours des traitements, avec une efficacité plus marquée avec un système biologique à aération prolongée. Pour la perméthrine, quelque soit la STEP considérée, le taux d'élimination est élevé, supérieur à 94%.

Par l'analyse des flux dans les boues, il a été mis en évidence que la proportion de ces composés aboutissant dans les boues d'épuration du stockeur est faible par rapport aux flux entrant dans la STEP (maximum de 15%).

III. ORIGINES DES SUBSTANCES ET ESTIMATION DE LA CONSOMMATION

III.1. CARBENDAZIME, DIURON, PERMÉTHRINE ET TBT

A l'aide des estimations des transferts de substances des eaux usées vers les particules en suspension (paragraphe II) ainsi que des concentrations déterminées dans les boues d'épurations des STEPs de différents sites (paragraphe I), une estimation des sources potentielles des composés dans les eaux usées a été effectuée.

III.1.1. Flux spécifiques dans les boues

Les flux spécifiques ont été calculés selon la formule (1) page 64 et uniquement pour les composés retrouvés dans tous les échantillons de boue : carbendazime, diuron, perméthrine et TBT (figure 3-20). Afin de mettre en évidence les différences de flux dans les boues provenant de sites différents, un test non-paramétrique de Wilcoxon-Mann-Whitney a été effectué dont les résultats sont donnés dans le tableau 3-15.

Les flux moyens dans les boues d'épuration des sites de **type A** sont de $49 \mu\text{g hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour la carbendazime, de $35 \mu\text{g hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour le diuron, de $892 \mu\text{g hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour la perméthrine et de $1625 \mu\text{g hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour le TBT. La présence de ces composés dans les boues d'épuration des sites de type A (système séparatif) est d'origine domestique et peut s'expliquer par le résultat du relargage des agents préservateurs du bois, du papier, du textile et de surfaces lors d'opération de lavage et de nettoyage. Mais ils peuvent aussi être dispersés dans les eaux usées lors de manipulations impropres d'élimination de produits biocides ou de phytosanitaires. Par exemple la carbendazime est retrouvée dans des produits de nettoyage, d'entretien du sol, de traitement de surface tandis que le TBT peut provenir du PVC, dans lequel il est utilisé comme stabilisateur, de la peinture dispersive et aussi des habits dans lesquels il est utilisé comme bactéricide. La perméthrine est elle utilisée dans des produits vétérinaires contre les puces et comme insecticide dans les maisons (antimite sur les tapis, Santillo et al., 2003), désinfectant dans le domaine public et privé. Lors d'études effectuées sur la qualité de l'air ambiant dans les maisons, la perméthrine et le TBT sont détectés dans les poussières de maison à des concentrations moyennes de l'ordre du ppm et du ppb respectivement (Seifert et al., 2000 ; Rudel et al., 2003 ; Santillo et al., 2003). Ainsi, ces substances peuvent être rejetées directement dans les eaux usées par le lessivage de surfaces traitées (bois, cuir, métaux...) avec de la carbendazime ou du diuron, par l'utilisation de produits de lavage ou le rejet impropre d'herbicide pour particulier.

Les flux moyens dans les boues d'épuration des sites de **type B** sont de $162 \mu\text{g hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour la carbendazime, de $141 \mu\text{g hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour le diuron, de $2455 \mu\text{g hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour la perméthrine et de $3749 \mu\text{g hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour le TBT. Excepté pour le TBT, les flux spécifiques des sites du type B sont significativement supérieures à ceux des sites du type A ($\alpha=0,05$, tableau 3-15). Il semblerait donc que les eaux de ruissellement contribuent au flux de ces substances dans

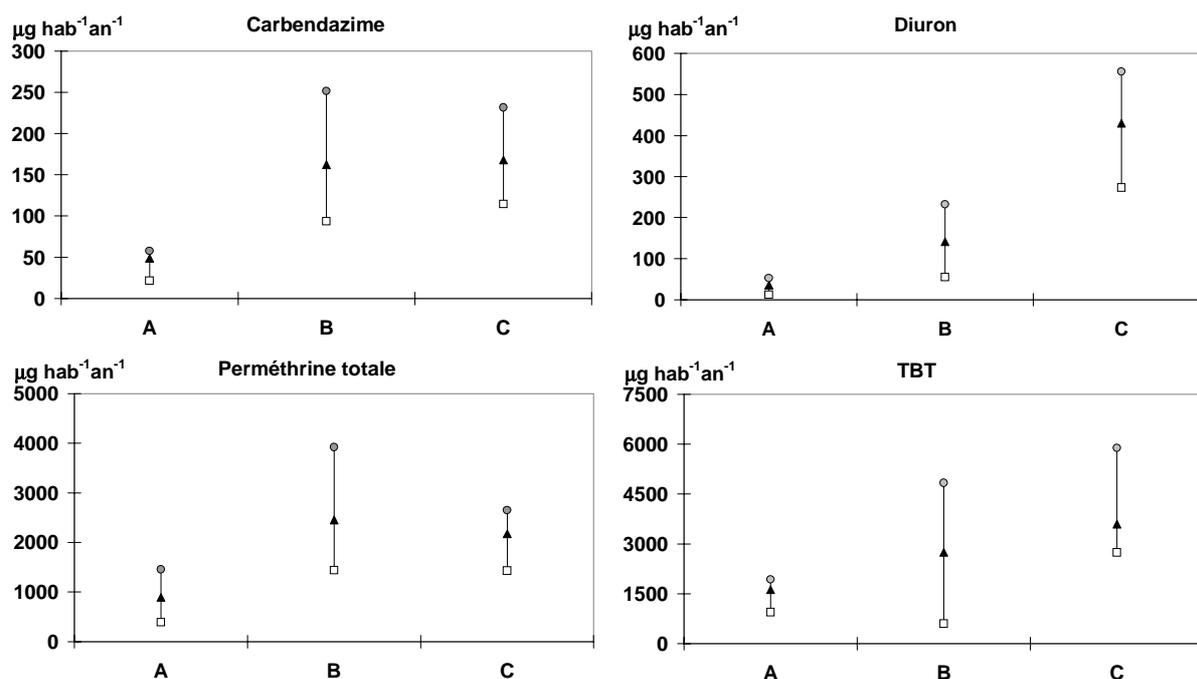


Figure 3-20: Flux spécifiques moyens, minimums et maximums des biocides dans les boues d'épuration selon le type de site

les boues d'épuration. Ceci peut s'expliquer par le relargage de ces substances utilisées dans des produits biocides pour la protection du bois et de peintures extérieurs lors d'évènement pluvieux. Mais leur présence peut aussi être due à leur vaporisation en agriculture ou dans les jardins privés puis à l'entraînement avec les eaux de ruissellement lors des évènements pluvieux. Onze produits phytosanitaires vendus en Suisse¹ contiennent la carbendazime avec des concentrations allant jusqu'à 600 g/L, douze contiennent le diuron jusqu'à 32% et six contiennent la perméthrine avec des concentrations allant jusqu'à 180 g/L. De plus, la carbendazime est le produit de dégradation du bénomyl que l'on retrouve dans deux produits phytosanitaires.

Lors d'une étude sur la déposition atmosphérique aux Pays Bas, le diuron a été détecté dans des échantillons de pluie à des concentrations allant de 18 à 32 ng/L (Duyzer et Vonk, 2003). L'évaporation après leur utilisation peut être une cause ubiquitaire de distribution dans l'environnement. Hogendoorn et al. (2000) détectent la carbendazime dans des eaux de caniveaux situés près de champs appliquant la carbendazime et Field et al. (1997) trouvent le diuron dans des écoulements de champ et des eaux de ruissellement près de champs recevant du diuron. Selon leur pression de vapeur (tableau 1-1 page 10), ces composés doivent, dans l'atmosphère, exister sur les particules en suspension. La contamination des boues d'épuration est la conséquence de la déposition sèche ou humide de ces particules et de leur entraînement, par le lessivage des surfaces imperméables, vers les canalisations, lors d'évènements pluvieux sur les sites des type B et C. Blanchoud, (2002) montre qu'en milieu urbain, 80 à 100% de la quantité de diuron appliquée sur des surfaces imperméables est ruisselée tandis que moins de 5% de la quantité est entraînée quand le diuron est appliqué sur différents sols organiques. L'application

1. http://www.blw.admin.ch/pflanzenschutzverz/pb_home_d.html

du diuron en milieu urbain pour le contrôle des mauvaises herbes est interdit en Suisse depuis 1994 (Gerecke et al., 2002) et les CFF se sont engagés à ne plus utiliser le diuron comme dés-herbant sur les rails depuis 1993 (CFF, 2000). Ainsi ces deux voies de rejet dans les eaux usées sont peu probables dans notre cas. Néanmoins, le diuron peut être utilisé comme dés-herbant pour les particuliers.

Tableau 3-15: Test non-paramétrique unilatéral de Wilcoxon-Mann-Whitney sur les flux dans les boues d'épuration des différents sites d'observation

	B>A		C>A		C>B	
	U _{obs}	α	U _{obs}	α	U _{obs}	α
Carbendazime	0	0,014*	0	0,014*	7	0,443
Diuron	0	0,014*	0	0,014*	0	0,014*
Perméthrine	1	0,029*	1	0,029*	8	0,557
TBT	7	0,443	0	0,014*	6	0,343

* Différence significative à un niveau de confiance de 95%

Les flux moyens spécifiques aux sites de **type C** sont de 168 µg hab⁻¹an⁻¹ pour la carbendazime, de 430 µg hab⁻¹an⁻¹ pour le diuron, de 2173 µg hab⁻¹an⁻¹ pour la perméthrine et de 3599 µg hab⁻¹an⁻¹ pour le TBT. Les différences entre les flux dans les boues d'épuration des sites B et C ne sont pas significatives pour la carbendazime, la perméthrine et le TBT. Les activités industrielles n'induisent donc pas de flux additionnels dans les boues d'épuration. Comme mentionné au paragraphe I.1, l'hygiénisation, qui est présente dans la majorité des sites de type C peut augmenter la dégradation de la perméthrine et donc cacher l'apport par les industries de la perméthrine dans les boues d'épuration. Une différence significative entre les flux des sites de type B et C est observée pour le diuron. Il semblerait que l'utilisation du diuron dans des produits réservé à l'industrie pourrait jouer un rôle dans l'apport du diuron dans les boues d'épuration. Par exemple des produits contenant le diuron sont enregistrés¹ pour des domaines réservés à une utilisation professionnel (industrie, artisanat et recherche) tels les couleurs/verniss/peintures avec des teneurs de 0,01 à 60%, les colles/mastics/joints avec des teneurs inférieures à 0,3% et les fongicides avec des teneurs jusqu'à 60%... De plus, dans les bassins versants des sites C4, C5 et C9 des industries chimiques sont recensées dans le Kompass 2003/2004, produisant des produits pour le traitement de l'eau. Pour le TBT, une différence significative est observée entre les sites de type A et C, mais pas entre les sites de type A et B ce qui impliquerait que les eaux usées industrielles peuvent jouer un rôle dans l'apport de cette substance dans les boues d'épuration. Par exemple son utilisation dans les liquides industriels, comme stabilisateur dans le PVC. Une différence entre les moyennes des flux des types B et C confirme ce résultat, mais-néanmoins, la différence n'étant pas statistiquement significative, cette hypothèse n'est pas totalement vérifiée.

III.1.2. Influence du devenir dans les STEPs

Dans l'approche précédente, il a été considéré que la proportion du flux arrivant dans les

1. Enregistrements effectués depuis 1999

boues par rapport aux flux dans les eaux usées est identique quelque soit la STEP considérée. Les flux calculés par habitant peuvent être considérés comme sous-estimés, sachant que la totalité des flux dans les eaux usées n'aboutissent pas dans les boues. Ce qui peut influencer la quantité estimée par habitant mais aussi la différence observée entre les flux des différents types de sites. En effet, les résultats précédents sur les STEPs de Chevilly et de Mittleres Emmental montrent que pour la perméthrine, 15,4% des flux dans les eaux usées aboutissent dans les boues du stockeur sur la STEP de Mittleres Emmental tandis que 4,1% des flux dans les eaux usées de Chevilly finissent dans les boues du stockeur. Pour la carbendazime, la différence entre les deux STEPs est moins marquée ; 0,8% pour Mittleres Emmental et 1,2% pour Chevilly. Ainsi nous avons recalculé les flux spécifiques en considérant que :

- pour les STEPs des sites avec un traitement biologique à aération prolongée et une stabilisation aérobie des boues (site A11, A12, A15, A16 et B16), les flux calculés ne représentent 1,2% et 4,1% des flux réels dans les eaux usées pour la carbendazime et la perméthrine respectivement.

- pour les STEPs avec un traitement biologique à boue activées et une stabilisation anaérobie des boues (site B11, B14, B25, C2, C4, C5 et C9), les flux calculés ne représentent que 0,8% et 15,4% des flux réels dans les eaux usées pour la carbendazime et la perméthrine.

La figure 3-21 résume ces résultats. Pour la carbendazime, les flux sont donc bien plus élevés que ceux calculés précédemment mais néanmoins l'évolution entre les types de sites reste identique à celle des flux calculés précédemment. Les flux des sites des types A sont bien plus faibles que les flux des sites de type B et C et de façon significative ($\alpha=0,014$). Par contre pour la perméthrine, la différence des flux entre les sites est nivelée et donc aucune différence significative n'est observée entre les différents types de site. La part des eaux de ruissellement pour l'origine de la perméthrine dans les boues n'est alors plus vérifiée. En considérant que 6,2% de la perméthrine des eaux usées de Chevilly finissent dans les boues du stockeur (correction du débit, cf paragraphe II.4), nous observons le même phénomène.

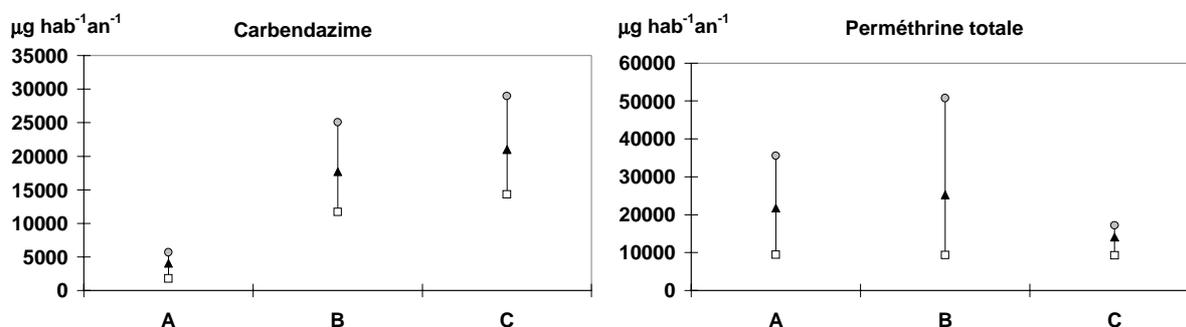


Figure 3-21: Flux spécifiques moyens, minimums et maximums de la carbendazime et de la perméthrine dans les boues d'épuration selon le type de site

III.1.3. Estimation de la consommation

L'estimation de la consommation est effectuée à partir des flux moyens annuels prenant en compte la part biosorbée aux boues par rapport aux flux rejetés dans la STEP. Pour la carbendazime et la perméthrine, les flux calculés précédemment (page 136) donnent des moyennes de 14,1 mg hab⁻¹an⁻¹ et 20,4 mg hab⁻¹an⁻¹ respectivement. Pour les organoétains, une étude de Fent et Müller (1991) montre que sur une STEP avec un traitement primaire, un traitement biologique de boues activées et une digestion anaérobie des boues, 48% des flux dans les eaux usées finissent dans les boues. Pour le diuron, aucune donnée sur terrain n'est disponible pour son évolution dans les STEPs mais sa biosorption sur les boues a été estimée à 3,9% (SRC, 2000). Ainsi, en considérant que les flux calculés précédemment dans les boues ne représentent que 48% et 4% des flux réels dans les eaux usées du TBT et du diuron respectivement, alors le flux moyen réel est de 5,5 mg hab⁻¹an⁻¹ et 15,2 mg hab⁻¹an⁻¹ pour le TBT et le diuron respectivement.

La consommation pour la Suisse a été calculée en considérant une population de 7 261 millier de personnes¹ et pour l'Europe une population de 376 455 millier de personnes (estimation pour 1999¹). Le tableau 3-16 donne les résultats.

Tableau 3-16: Estimation de la consommation (tonne/an) en biocide

	Suisse	Europe
Carbendazime	0,10	5,2
Diuron	0,11	5,7
Perméthrine	0,15	7,8
TBT	0,04	2,1

Il a été mis en évidence une possibilité que les eaux de ruissellement jouent un rôle dans les flux entre autre dans le cas des phytosanitaires. Ainsi, l'estimation faite ne prend pas en compte uniquement l'utilisation de biocides mais aussi une proportion de l'utilisation des phytosanitaires. Ce calcul fait abstraction du transfert de la substance entre le lieu d'utilisation dans le bassin versant du produit et le rejet dans les eaux usées. Ces transferts sont très diverses selon la substance et le produit. Un produit persistant comme la perméthrine, utilisé directement sur les habits, lors de la fabrication, comme antimite pourra être retrouvé en grande partie dans les eaux usées via le lavage à la machine alors que le même produit utilisé comme antimite indirectement dans le placard ne sera transféré que partiellement dans les eaux usées. Une estimation de la consommation annuelle européenne de TBTO est de 1330 tonnes (Anonymus, 2000), montrant bien la sous estimation qu'apporte le calcul par les flux dans les boues d'épuration.

1. http://www.statistik.admin.ch/stat_int/fint_eu.htm

III.2. FILTRES UV

III.2.1. Flux spécifiques dans les boues

Les flux spécifiques sont présentés en figure 3-22. Afin de mettre en évidence les différences de flux dans les boues provenant de sites différents, un test non-paramétrique de Wilcoxon-Mann-Whitney a été effectué dont les résultats sont donnés dans le tableau 3-17.

Les flux moyens dans les boues des sites de **type A** sont de 7,3 mg hab⁻¹an⁻¹ pour le 4-MBC, 0,8 mg hab⁻¹an⁻¹ pour l'OMC, 19,5 mg hab⁻¹an⁻¹ pour l'OC et 33,8 mg hab⁻¹an⁻¹ pour l'OT. Les flux des filtres UV dans les sites de type A peuvent être la cause de l'utilisation de crèmes solaires mais aussi de cosmétiques contenant ces substances. Des crèmes hydratantes pour le visage peuvent contenir jusqu'à 10% d'octocrylene par exemple. L'OMC est retrouvé dans des crèmes hydratantes pour le visage et dans des stick pour les lèvres. Dans le rapport de la RIZA (Anonymus, 2001), l'utilisation de filtres UV dans des textiles est mentionnée. Ils permettent d'augmenter la résistance aux UV ou d'améliorer le pouvoir protecteur des habits contre les UV. Aucune information n'a été trouvée sur le type de filtres UV dans les textiles, néanmoins nous ne pouvons pas l'exclure comme moyen de rejet dans les eaux usées, lors du lavage en machine.

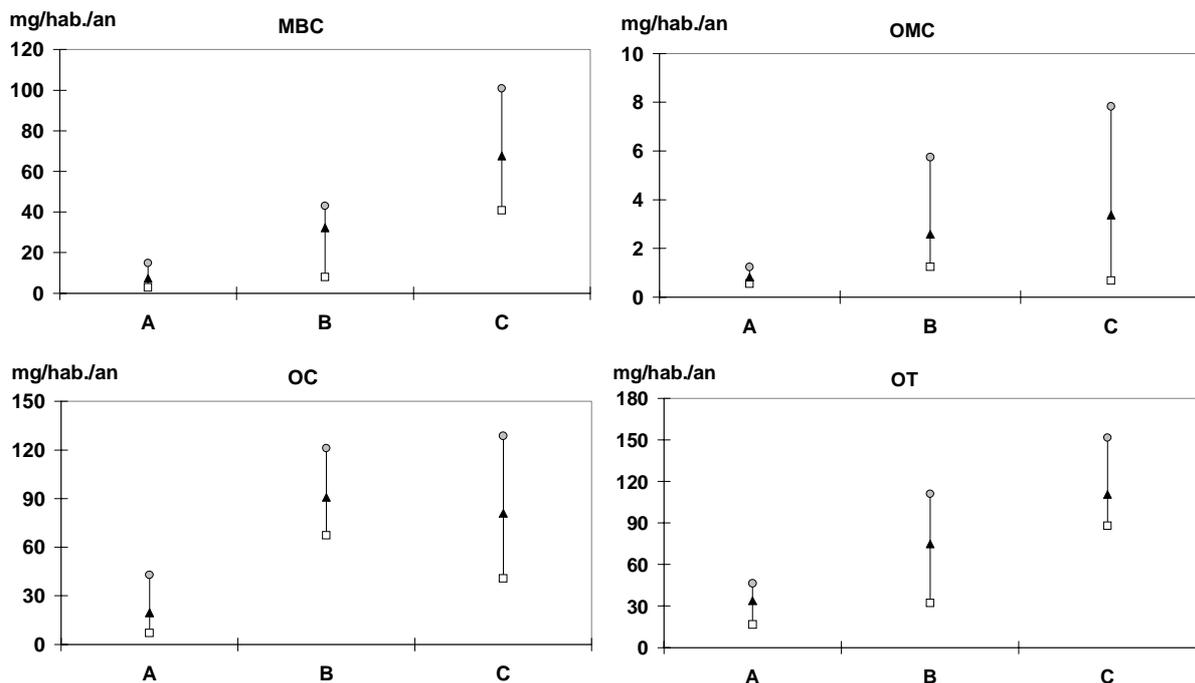


Figure 3-22: Flux spécifiques moyens, minimums et maximums des filtres UV dans les boues d'épuration selon le type de site

Les flux moyens dans les boues des sites de **type B** sont de 32,2 mg hab⁻¹an⁻¹ pour le 4-MBC, 2,6 mg hab⁻¹an⁻¹ pour l'OMC, 90,7 mg hab⁻¹an⁻¹ pour l'OC et 74,9 mg hab⁻¹an⁻¹ pour l'OT. La différence des flux entre les sites de type A et B pour le 4-MBC, l'OMC et l'OC est significative ($\alpha=0,05$). Les constantes de Henry estimées par EPI SuiteTM (SRC, 2000) sont

toutes très faibles ($<1 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$). Une volatilisation des substances perdues lors de la baignade est peu probable. Néanmoins on peut imaginer leur entraînement vers l'atmosphère par le phénomène d'évaporation de l'eau. Mais étant donné que le temps de demi vie de ces substances dans l'atmosphère est évaluée à quelques heures (Anonymus, 2001 ; SRC, 2000), les eaux de ruissellement ne devraient pas être la cause principale de cette augmentation de flux. La différence de flux dans les sites A et B ne serait donc pas expliqués par les eaux de ruissellement mais par une différence d'utilisation des produits dans les bassins versants. En effet, les sites de type B ont un caractère urbain plus marqué. Nous pouvons imaginer une utilisation des cosmétiques plus élevée de la part de personnes urbaines que rurales. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure totalement l'apport par les eaux de ruissellement. En effet, le site B16 qui a un caractère assez rural par rapport aux autres sites de type B, montre un flux relativement élevé du même ordre de grandeur que B14 et B25. N'ayant pas suffisamment de données accessibles sur les utilisations autres que cosmétiques de ces composés, il n'est malheureusement pas possible d'appuyer par des arguments fiables cette hypothèse. Néanmoins, lors d'une étude sur la caractérisation des bassins versants de type A, Poget (2001) montre que les sites A12 et A15 ont une proportion de personnes âgées de 6-40 ans de 5% à 8% plus élevée que les sites A11 et A16. Hors les flux dans les sites A12 et A 15 sont aussi plus élevées que les sites A11 et A16. Ainsi il peut y avoir une relation entre la structure de la population et les flux des filtres UV. Un enfant utilisera moins de crèmes solaires qu'un adulte (proportionnellement à la surface du corps) mais aussi n'utilisera pas de cosmétiques; les problèmes de rides, d'hydratation de la peau du visage ou de coloration de cheveux ne doit pas être une préoccupation majeure à cet âge!

Tableau 3-17: Test non-paramétrique unilatéral de Wilcoxon-Mann-Whitney sur les flux dans les boues d'épuration des différents sites d'observation

	B>A		C>A		C>B	
	U _{obs}	α	U _{obs}	α	U _{obs}	α
4-MBC	1	0,029*	0	0,014*	1	0,029*
OMC	0	0,014*	3	0,100	6	0,343
OC	0	0,014*	1	0,029*	6	0,343
OT	2	0,057	0	0,014*	5	0,243

* Différence significative à un niveau de confiance de 95%

Les flux moyens dans les boues des sites de **type C** sont $67,6 \text{ mg hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour le 4-MBC, $3,4 \text{ mg hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour l'OMC, $80,9 \text{ mg hab}^{-1}\text{an}^{-1}$ pour l'OC et $110,6$ pour l'OT. Une différence significative est observée entre les flux dans les sites de type C et A pour le 4-MBC, l'OC et l'OT. La encore il n'est pas évident de savoir si la différence entre A et C est causée par la présence des industries ou par une différence d'utilisation entre les bassins versants. Etant donné qu'il n'y a pas de différence significative entre les sites C et B, pour l'OC et l'OT, l'apport par les eaux industrielles n'est pas mis en cause. Une différence d'utilisation dans les bassins versants (OC et OT) ou une influence plus grande des eaux de ruissellement (OC) peuvent être à l'origine de la différence entre les flux des sites A et C. Par contre, pour le 4-MBC, la différence observée entre les sites de type B et C est significative. Les eaux industrielles pourraient jouer un rôle dans l'origine du 4-MBC. Des industries chimiques sont recensées dans les

bassins versant des STEPs C4, C5 et C9. Dans le Kompass 2003/2004, une recherche sur la fabrication de produits cosmétiques, capillaires pour la peau et pour l'hygiène dentaire (n°32 200 et 32 201), montre qu'uniquement le site C5 a une industrie de fabrication de crème et de lotion pour la peau. Néanmoins, le flux d'OMC dans les boues d'épuration de ce site n'est pas très élevé par rapport aux autres sites. De plus, les filtres UV sont utilisés dans des produits autres que des cosmétiques (vernis, plastiques et habits ; Anonymus, 2001).

III.2.2. Estimation de la consommation

L'estimation est basée sur les flux dans les boues. L'estimation de la consommation annuelle est effectuée à partir de la moyenne des flux annuels trouvés dans les trois types de sites : 35,7 mg hab⁻¹an⁻¹ pour le 4-MBC, 2,3 mg hab⁻¹an⁻¹ pour l'OMC, 63,7 mg hab⁻¹an⁻¹ pour l'OC et 73,1 mg hab⁻¹an⁻¹.

La biosorption sur les boues d'épuration a été estimée à 81% pour le 4-MBC, 92% pour l'OMC et 93% pour l'OC et l'OT (SRC, 2000). Selon les résultats des tests de biodégradation des fabricants (tableau 1-16 page 46) il est assumé que 5% du 4-MBC, 71% de l'OMC, 10% de l'OC et 20% de l'OT sont dégradés. Dans son modèle de rejet de l'OMC dans l'environnement, (Straub, 2002) estime que 10% de la quantité d'OMC produit finit dans les poubelles privées, 22,5% finissent directement dans les eaux de surface, le reste (67,5%) aboutit dans les eaux usées. Dans le rapport de la RIZA (Anonymus, 2001), après utilisation des crèmes solaires lors de la baignade, 30% pénètre dans la peau, 20% reste sur la peau et 50% est transféré dans les habits, le sable, l'eau de baignade...(il est considéré que 20% de ces 50% est perdu lors de la baignade). En combinant les estimations de Straub (2002) et de la RIZA (Anonymus, 2001), nous estimons que 10% des crèmes finissent dans les poubelles et que sur les 90% utilisés, 30% reste sur la peau, 30% est perdu dans l'eau et le sable lors de la baignade et le reste se retrouve dans les eaux usées. Ainsi, 36% se retrouve dans les STEPs. En Suisse, 95,4% de la population est raccordée aux STEPs¹. Au final, 26% du 4-MBC, 9% de l'OMC, 29% de l'OC et 25% de l'OT finissent dans les boues d'épuration (figure 3-23).

La consommation pour la Suisse a été calculée en considérant une population de 7 261 millier personnes et pour l'Europe, une population de 376 455 millier de personnes (estimation pour 1999). Le tableau 3-18 résume les résultats trouvés.

L'estimation effectuée à partir des teneurs dans les boues, donne des résultats de consommation bien plus faible que celle trouvés par l'analyse des crèmes (tableau 1-13 page 43), d'un facteur 10 pour le 4-MBC et l'OC et d'un facteur 100 pour l'OMC. Par contre, pour l'OT les deux estimations aboutissent à peu près à la même consommation de l'ordre de 1 à 2 tonnes par an. L'OMC, le plus dégradé, montre la plus grande différence entre les deux estimations tandis que l'OT, peu dégradé et le plus lipophile, montre une estimation voisine. L'OT n'est pas

1. http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/fr/fachgebiete/fg_gewaesser/gewaesserrubrik4/unterseite39/unterseite2/index.html

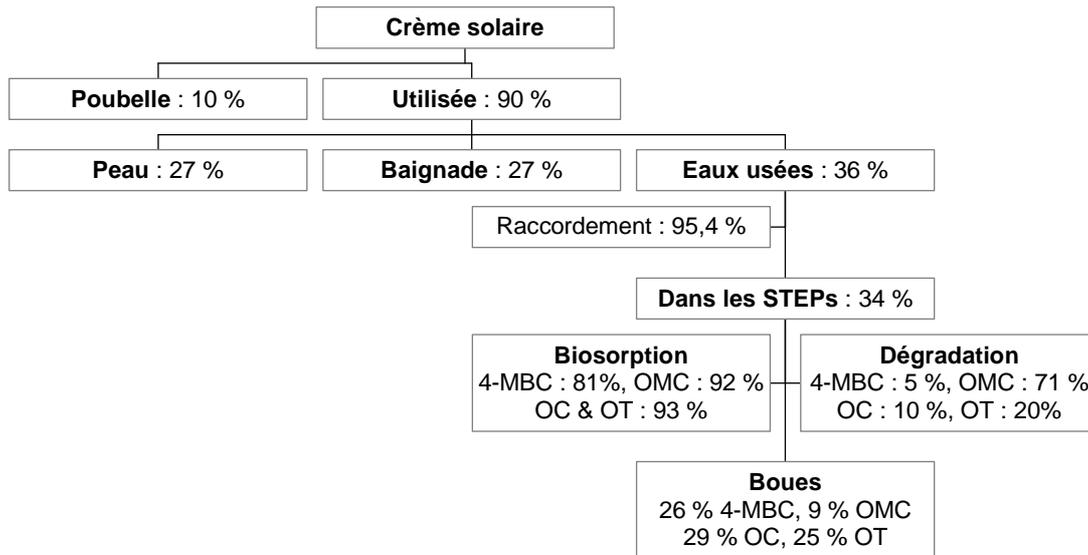


Figure 3-23: Part des fitres UV utilisés dans les crèmes solaires aboutissant dans les boues d'épuration

Tableau 3-18: Estimation de la consommation (tonne/an) en filtres UV

	Suisse	Europe
4-MBC	1,0	51,7
OMC	0,2	9,4
OC	1,6	82,7
OT	2,1	110,0

utilisé dans les cosmétiques autres que les crèmes solaires ainsi ce qui est retrouvé dans les boues provient bien de ce qui est utilisé dans les crèmes solaires. Pour cette substances, il y a une bonne adéquation entre l'estimation de la consommation à travers les données dans les crèmes solaires et l'estimation à travers les teneurs dans les boues. Ce résultat permet de valider l'évaluation effectuée sur son comportement depuis son utilisation jusqu'aux boues d'épurations. Par contre pour les autres filtres UV la différence entre les deux estimations montre bien la difficulté à estimer le devenir de ces composés à travers la chaîne de consommation.

La part de ces filtres UV utilisée dans les crèmes solaires aboutissant dans les eaux usées est sûrement sur-estimée. On peut se demander aussi, la part réel des crèmes solaires dans le rejet de ces filtres UV dans les eaux usées. Néanmoins, la dégradation et le comportement dans l'environnement joue un rôle très important. En effet, l'OMC, est le filtre UV le plus utilisé dans les crèmes solaires et les cosmétiques et il se trouve être le moins présent dans les boues d'épuration aboutissant à une estimation de la consommation plus faibles que les autres filtres UV tandis que l'OT, le moins utilisé se trouve être le plus présent avec une estimation de consommation sur la base des boues, plus élevée que les autres filtres UV. La différence entre ces deux filtres UV est leur persistance : l'OT est bien plus résistante à la dégradation biotique et abioti-

que que l'OMC.

Leur évolution dans l'environnement depuis leur utilisation jusqu'au rejet dans les eaux usées implique que leur rejet dans les eaux usées n'est pas représentatif de ce qui est réellement utilisé dans le bassin versant.

III.3. RÉCAPITULATIF

Cette étude des flux spécifiques a permis de mettre en évidence des sources de rejets de ces biocides et de ces filtres UV dans les bassins versants. Les eaux de ruissellement sont la principale source de la carbendazime et du diuron. Les industries semblent être aussi une source de rejet du diuron dans les eaux usées. Les ménages privés jouent un rôle important dans les flux de la perméthrine, du TBT et des filtres UV. Mais il semblerait que les eaux de ruissellement ainsi que les eaux industrielles peuvent aussi être une source potentielle des filtres UV dans les eaux usées. Une différence de consommation des cosmétiques entre le milieu rural des type A et urbain (type B et C) est envisageable et peut éventuellement empêcher une bonne estimation des origines.

Pour la perméthrine, le coefficient de transfert eaux usées/boues déterminé selon le type de traitement dans la STEP (boues activées ou aération prolongée) a un impact important sur la comparaison des flux spécifiques et du rôle des eaux de ruissellement comme source potentielle.

L'estimation de la consommation effectuée à partir des flux dans les boues est bien plus faible que celle attendue, exceptée pour l'OT. Cette estimation montre bien la difficulté à évaluer la part de ce qui est utilisé dans le bassin versant aboutissant dans les eaux usées puis dans les boues d'épuration. Plus la substance sera sensible aux dégradations plus son comportement depuis la chaîne de consommation jusqu'aux boues d'épuration est complexe.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif du projet SEA est de pouvoir proposer un outil à coût limité pour déterminer les origines des polluants, aider à la prise de mesures préventives et contrôler la réalisation de ces mesures. Le système d'observation du métabolisme anthropique à partir des flux dans les boues d'épuration est la base de cet outil. La finalité du projet partiel sur l'étude des micro-polluants organiques était quand à lui de montrer certaines limites du système afin d'améliorer le modèle métabolique par la suite. En effet, par leurs propriétés physico-chimiques différentes ainsi que leur domaine d'utilisation variés, certains paramètres problématiques du projet SEA ont pu être soulevés.

Analyse des boues d'épuration. L'analyse des boues d'épuration est le paramètre central de l'estimation des flux spécifiques à travers le réseau d'observation. La mise au point des méthodes a été fastidieuse et le protocole actuel montre la difficulté à développer une méthode multi-résidu pour des matrices aussi complexes, ce qui rend les analyses de routine pesantes aussi bien en coût qu'en temps. Néanmoins, l'état de contamination des boues d'épuration suisses a été évaluée par des analyses effectuées sur différents sites d'observation. Quatre biocides et quatre filtres UV persistent dans tous les échantillons à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{kg}$ PS et du mg/kg PS respectivement.

Transfert des eaux usées vers les boues d'épuration. Il est indispensable de connaître le transfert des substances des eaux usées vers les boues pour pouvoir ainsi remonter des flux dans les boues d'épuration vers les sources dans les eaux usées. Le bilan de masse est un outil intéressant pour comprendre les processus mis en oeuvre lors de l'élimination des polluants à travers les traitements des eaux usées. L'étude effectuée avec la carbendazime et la perméthrine sur deux STEPs met en évidence un taux d'élimination faible de la carbendazime (<50%) tandis que la perméthrine est éliminée à 94% minimum. Pour la carbendazime l'élimination est principalement causée par une dégradation lors du traitement biologique tandis que l'adsorption aux particules joue un rôle plus important dans les processus d'élimination de la perméthrine. Les flux dans les boues d'épuration finale restent négligeables pour la carbendazime et faible pour la perméthrine par rapport au flux entrant et dépend des propriétés mais aussi du type de traitement mis en oeuvre sur la STEP. Ainsi pour la perméthrine le taux final dans les boues est plus faible sur une STEP avec un traitement à aération prolongée que sur une STEP avec un traitement biologique de boues activées. La part faible des flux des eaux usées arrivant dans les boues peut influencer sur la représentativité des boues par rapport à ce qui est utilisé dans les bassins versants. De plus, le transfert des polluants des eaux usées vers les boues d'épuration variant selon le type de STEP augmente l'incertitude dans la détermination des flux à partir des boues de notre réseau d'observation.

Analyse des flux spécifiques. L'analyse des flux des biocides dans les boues d'épuration montrent que les flux de la carbendazime et du diuron par les ménages privés sont faibles. La principale source de la carbendazime dans les eaux usées peut être attribuée aux eaux de ruissellement tandis que les industries mais aussi les eaux de ruissellement sont considérées comme les sources principales du diuron. La présence du TBT est principalement causée par les

eaux de ruissellement mais la part des ménages privés n'est pas négligeable. Ces derniers jouent un rôle important dans l'apport de la perméthrine dans les eaux usées. La différence du coefficient de transfert des eaux usées vers les boues d'épuration entre une STEP avec un traitement à aération prolongée et une STEP avec un traitement à boues activées rend l'analyse des flux problématiques, par exemple pour évaluer l'importance des eaux de ruissellement comme source de la perméthrine dans les eaux usées. De plus la dégradation potentielle de cette substance dans les boues hygiénisées des STEPs des sites de type C, peut masquer les apports de la perméthrine par les eaux usées industrielles et artisanales.

L'analyse des flux spécifiques des filtres UV montrent que les flux par les ménages privés sont relativement importants mais qu'il semblerait que les eaux de ruissellement ainsi que les eaux industrielles peuvent être aussi une source potentielle de ces substances dans les eaux usées. Une éventuelle différence d'utilisation des cosmétiques entre le milieu urbain et le milieu rural est envisageable. Une estimation de la consommation à partir de ces flux, en estimant un facteur de transfert eaux usées/boue d'épuration, montre une consommation sous-estimée par rapport à une estimation de consommation basée sur les teneurs dans les crèmes solaires et l'utilisation annuelle des crèmes solaires par habitant.

Perspectives. Quelques études pourraient aider à l'amélioration des analyses de flux telles que :

- l'étude en laboratoire de la dégradation des substances à travers les différents traitements des boues.

- l'étude sur les processus ayant lieu dans les canalisations.

- compléter le réseau d'observation en intégrant de nouvelles STEPs entre autre en incluant dans un même type de site (A, B ou C) des sites entièrement urbain et des sites entièrement ruraux pour comparer l'influence de ce facteur dans l'utilisation des produits et la répercussion sur les boues d'épuration.

- par ces analyses de boue nous avons pu mettre en évidence de nouveaux composés potentiellement accumulables dans l'environnement tel que l'OT et qui jusqu'à maintenant n'ont pas fait l'objet d'études dans les compartiments environnementaux. Il pourrait être intéressant d'analyser l'état de contamination d'un écosystème lacustre avec ces quatre filtres UV et de voir si un lien peut être fait entre la contamination des boues d'épuration et la contamination dans l'environnement. En effet, dans les boues nous observons que le composé aux teneurs les plus faibles est un des filtres UV le plus utilisé (OMC) tandis que le plus concentré est celui qu'on retrouve le moins fréquemment dans les crèmes solaires (OT).

- par la suite il serait intéressant, à travers ce réseau d'observation, d'effectuer un suivi régulier des teneurs dans les boues pour mettre en évidence l'impact de la législation sur ces composés. Par exemple pour le TBT, une nouvelle mention va apparaître dans l'ordonnance

ORRChim sur leur utilisation dans les vernis et les eaux industrielles. Pour les filtres UV, leur utilisation évolue énormément, par la synthèse de substances toujours plus performantes contre les radiations UV et toujours plus persistantes. La campagne contre les effets néfastes du soleil induit une consommation toujours plus élevée de ces composés. En parallèle, certaines marques de crèmes solaires ont décidé de ne plus utiliser le 4-MBC suite aux problèmes de disrupteur endocrinien mis en avant. Un suivi régulier des concentrations dans les boues d'épuration permettraient de voir l'impact de ces changements de consommation sur les teneurs dans les boues mais aussi de mettre en évidence d'autres substances rejetées dans l'environnement. L'évaluation de l'incertitude sur les teneurs permettrait est alors indispensable pour mettre en évidence ou non, une différence significative entre les différentes campagnes de prélèvement sur des années distinctes.

ANNEXES

ANNEXE I : DOMAINES D'UTILISATION DES BIOCIDES ÉTUDIÉS SELON L'ENREGISTREMENT DES PRODUITS À L'OFSP¹

Tableau 1: Domaines d'utilisation (communication personnelle de M Steffen Wengert)

Diuron	Algicide	I ^a	Liquides hydrauliques, de freins,	I
	Colle, mastic, joint	P	lubrifiants	
	Couleurs, vernis, peintures	P	Produit chimique pour piscine	P
	Durcisseur	I	Produit pour la protection du bois	P
	Fongicide	P	Produit pour le traitement de l'eau	P
	Herbicide	P	Produit pour l'entretien des automobiles	P
			Traitement de surface	I
Carbendazime	Acaricide	I	Produit de nettoyage	P
	Algicide	P	Produit pour la protection du bois	P
	Antirouille	P	Produit pour l'entretien des automobiles	P
	Colle, mastic, joint	P		
	Couleurs, vernis, peintures	P	Produit pour l'entretien des cuirs et	P
	Désinfectant, biostatique	I	souliers	
	Durcisseur	I	Produit pour l'entretien des métaux	P
	Fongicide	P	Produit pour l'entretien des sols	P
	Imperméabilisant	P	Produit pour l'entretien du bois	P
	Liquides hydrauliques, de freins, lubrifiants	I	Produit chimique pour la photographie	I
	Lutte antiparasitaire	I	Produit pour les soins d'animaux	I
	Matières synthétiques	I	Solvant, dégraissant, diluant, décapant.	I
	Parfum d'ambiance, purificateur d'air	I	Traitement de surface	P
Octhilinone	Acaricide	I	Produit chimique pour la photographie	I
	Algicide	P	Produit de nettoyage	P
	Colle, mastic, joint	P	Produit de nettoyage pour la vaisselle	P
	Couleurs, vernis, peinture	P	Produit pour la protection du bois	P
	Désinfectant, biostatique	P	Produit pour le traitement de l'eau	I
	Durcisseur	I	Produit pour le traitement des denrées	I
	Fongicide	P	stockées	
	Imperméabilisant	P	Produit pour l'entretien des automobiles	P
	Lessives, produits auxiliaires, savon	I		
	Liquides hydrauliques, de freins, lubrifiants	P	Produit pour l'entretien des cuirs et	P
	Matériaux de construction	P	souliers	
	Matériel didactique, de dessin, d'écriture	P	Produit pour l'entretien des métaux	I
	Matières synthétiques	P	Produit pour l'entretien du bois	P
	Parfum d'ambiance, purificateur d'air	I	Produit pour les soins d'animaux	I
	I	Phytorégulateur	I	
	I	Solvant, dégraissant, diluant, décapant	P	
		traitement de surface	P	

Tableau 1: Domaines d'utilisation (communication personnelle de M Steffen Wengert)

Perméthrine	Acaricide	P	Parfum d'ambiance, purificateur d'air	P
	Colle, mastic, joint	I	Produit de nettoyage	P
	Couleurs, vernis, peinture	P	Produit pour la protection du bois	P
	Désinfectant	P	Produit pour le traitement des denrées	P
	Désinfectant, biostatique	I	stockées	
	Fongicide	P	Produit pour l'entretien des automobi-	P
	Insecticide de ménage	P	les	
	Insecticide	P	Produit pour l'entretien des métaux	P
	Lessives, produits auxiliaires, savon	I	Produit pour les soins d'animaux	P
	Lutte antiparasitaire	P	Répulsif	P
	Matières synthétiques	I	Traitement de surface	I
TPT	Colle, mastic, joint	P	Produit de nettoyage	P
	Couleurs, vernis, peinture	P	Produit pour les soins d'animaux	I
	Fongicide	P	Produit pour l'entretien des automobi-	I
	Herbicide	P	les	
	Imperméabilisant	P	Traitement de surface	I
	Liquides hydrauliques, de freins, lubrifiants	P		
TBT	Colle, mastic, joint	P	Produit pour la protection du bois	P
	Acaricide	P	Produit pour le galvano technique	I
	Couleurs, vernis, peinture	P	Produit pour l'entretien des automobi-	I
	Désinfectant, biostatique	I	les	
	Fongicide	I	Produit pour l'entretien du bois	P
	Imperméabilisant	I	Produit chimique pour les piscines	P
	Liquides hydrauliques, de freins, lubrifiants	I	Produit pour les soins d'animaux	I
	Matières synthétiques	I	Phytorégulateur	P
	Produit de nettoyage	P	Traitement de surface	P

- a. I : produits destinés exclusivement à l'industrie, l'artisanat, la science et l'agriculture
P : produits pouvant être commercialisés aussi bien pour un usage privé que pour un usage artisanal et industriel

ANNEXE II : ANNEXE 4.13¹ DE L'ORDONNANCE 814.013 SUR LES SUBSTANCES DANGEREUSES POUR L'ENVIRONNEMENT²

Antifoulings

(peintures pour objets immergés)

1- Définitions

Les antifoulings sont des peintures qui rendent difficile l'incrustation des organismes animaux et végétaux sur les parties immergées d'ouvrages tels que bateaux, bouées et appontements.

2- Remise et importation

1- A moins qu'ils ne soient destinés à la recherche, les antifoulings contenant des trialkylétains ou des triarylétains ne peuvent pas être remis.

2- Dans des cas dûment motivés, l'autorité concédante peut autoriser des dérogations à l'interdiction prévue à l'al. 1 lorsque la teneur en étain de la peinture sèche, obtenue par l'addition des trialkylétains et des triarylétains, ne dépasse pas 1,5% masse.

3- L'importation par des particuliers d'antifoulings destinés à l'utilisation personnelle est interdite.

4- Quiconque a l'intention d'importer des antifoulings destinés à être utilisés industriellement dans l'entreprise même doit être au bénéfice d'une licence.

3- Dispositions transitoires

1- Les délais prévus à l'art. 73a sont applicables à la remise.

2- L'importation d'antifoulings destinés à être utilisés industriellement dans l'entreprise même est encore autorisée jusqu'au 30 juin 1989 sans qu'une licence soit nécessaire.

Etat le 30 décembre 2003

1. Introduite par le ch. I de l'O du 11 mai 1988, en vigueur depuis le 1er juillet 1988 (RO 1988 911).

2. Accessible à http://www.admin.ch/ch/f/rs/814_013/index.html

ANNEXE III : CONCENTRATIONS DES FILTRES UV DANS DES CRÈMES SOLAIRES VENDUES EN SUISSE¹

Tableau 2: Nombre d'échantillons avec la concentration en%

	9-10	8-9	7-8	6-7	5-6	4-5	3-4	2-3	1-2	0,5-1	<0,25	N	M
OMC	1		17	2	2	2	5	3	6			38	5,4
OC	5	2			1			1	1	2		12	6,3
MBC						2	12	5	4	1	1	25	2,8
OT								1	8			9	1,6

M représente la concentration moyenne calculée selon la formule suivante :

$$M = \frac{\sum Ni \times Ci}{N}$$

N est le nombre d'échantillons contenant le filtre UV

Ni est le nombre d'échantillon pour une concentration donnée

Ci est la concentration moyenne de l'intervalle considéré (par exemple 9,5 pour l'intervalle 9-10)

1. Hauri et al., 2003

ANNEXE IV : CARACTÉRISTIQUES DES STEPS DU RÉSEAU D'OBSERVATION (2001)

Sites	Communes et cantons	Hab ^a	Pr ^b	In ^c	Eaux usées ^d			Traitements	
					Do	In	Ru	eaux ^e	boues ^f
A11	Chevilly	VD	210	2,7	60	0	40	Deg, AP, DNip, Pre	SAe
A12	Cronay	VD	284	3,2	130	0	56	Deg, AP, Ni, Pre	SAe
A15	Thierrens	VD	514	12	175	0	55	Deg, AP, Ni, D2, Pre	SAe
A16	Prahins	VD	214	3,5	36	0	12	Deg, AP, D2, Pre	SAe
B11	Echallens	VD	5 700	80	2 460	5	60	Deg, Des, D1, B, Nip, D2, Pre	SAn
B14	Wohlen	BE	8 460	150	5 050	0	73	Deg, Des, D1, B, Nip, D2, Pre	SAn
B16	Wenslingen	BL	674	13	250	0	57	Deg, Des, AP, Ni, D2	SAe
B25	Seuzach	ZH	6 500	80	4 360	4	75	Deg, Des, D1, B, Ni, DNip, D2, Pre	SAn, H
C2	Konolfingen	BE	7 860	250	6 320	12	69	Deg, Des, D1, B, Ni, DNip, D2, Pre	SAn, H
C4	Muri	AG	7 800	175	4 840	14	62	Deg, Des, D1, B, Ni, DNip, D2, Pre, Fi	SAn, H
C5	Reinach	AG	17 140	600	15 930	12	72	Deg, Des, D1, B, Ni, DNip, D2, Pre	SAn, H
C9	Gossau	ZH	11 300	220	5 160	11	58	Deg, Des, D1, B, Ni, DNip, D2, Pre, Fi	SAn
C7	Affoltern a.A ^g	ZH	14 610	342	9272	20	56	Deg, Des, D1, B, Ni, D2, Pre	SAn, H
C12	Werdhölzli ^g	ZH	369 900	9654	185194	20	50	Deg, Des, D1, B, Ni, DNip, D2, Pre, Fi	SAn

a. Equivalent en habitants connectés

b. Production de boues en tonne de matières sèches pour l'année 2001

c. Influent moyen journalier pour 2001 en m³

d. Pourcentage des eaux domestiques (Do), industrielles (In) et eaux de ruissellement + eaux claires (Ru)

e. AP : aération prolongée, B : boues activées, D1 : décantation primaire, D2 : décantation secondaire, Deg : dégrilleur, Des : dessableur, DNi(p) : dénitrification (partielle), Fi : filtration, Ni(p) : nitrification partielle, Pre : précipitation.

f. SAe : stabilisation aérobiose, SAn : stabilisation anaérobiose, H : hygiénisation

g. données pour l'année 2003

ANNEXE V : CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS DE BOUES

STEPS	Dates	Tps ^a (jour)	N° échantillon	Q ^b (m ³)	PS ^c (%)
A11	23 janvier 01	110	184	70	4,3
	9 mai 01	230	239	60	2,5
	2 juillet 01	280	248	60	2,9
A12	11 janvier 01	70	173	40	1,7
	7 mai 01	190	227	40	1,4
	25 juillet 01	270	264	30	2,1
A15	16 janvier 01	120	175	200	2,8
	7 mai 01	230	229	250	2,3
	25 juillet 01	300	266	180	2,1
A16	16 janvier 01	120	174	100	4,0
	7 mai 01	230	228	100	3,4
	2 juillet 01	290	251	100	3,4
B11	11 janvier 01	40	172	250	6,9
	7 mai 01	60	225	250	7,2
	2 juillet 01	90	249	250	6,4
B14	16 janvier 01	40	176	510	6,6
	9 mai 01	60	238	467	7,6
	18 juillet 01	45	262	400	7,9
B16	21 février 01	60	186	150	3,0
	8 mai 01	30	236	20	4,5
	3 juillet 01	45	260	90	3,2
B25	17 janvier 01	90	179	500	6,5
	8 mai 01	190	233	700	5,6
	3 juillet 01	250	257	600	5,5
C2	16 janvier 01	60	177	550	6,6
	9 mai 01	120	237	800	5,4
	2 juillet 01	60	254	230	4,2
C4	17 janvier 01	90	181	500	5,1
	8 mai 01	190	234	500	5,5
	3 juillet 01	180	258	600	4,1
C5	17 janvier 01	100	182	1400	8,0
	8 mai 01	nd ^d	235	1200	6,3
	3 juillet 01	40	259	460	6,5
C9	17 janvier 01	30	178	350	3,7
	8 mai 01	30	232	50	3,1
	3 juillet	30	256	200	3,1
C7	25 aout 03	30	339	300	4,5
	20 Novembre 03	14	341	300	3,2
C12	25 aout 03	1	340	500	5,8
	20 Novembre 03	1	342	500	4,4

- a. Temps de séjour des boues dans le stockeur
- b. Quantité dans les stockeurs lors du prélèvement
- c. Teneur en pourcentage de matière sèche dans l'échantillon de boue
- d. nd : donnée non disponible

ANNEXE VI : DEBITS SUR LES STEPS DE MITTLERES EMMENTAL ET DE CHEVILLY

Tableau 3: Débits mesurés et calculés sur Mittleres Emmental en m³/jour

	Ma	Me	Je	Ve	Sa	Di	Ma	Di	Lu	Ma
	9/04	10/04	11/04	12/04	13/04	14/04	16/04	21/04	22/04	23/04
A^a	7904	7784	7689	7986	9623			7035	7783	
BAR^b	10410	10430	10350	10290	14430			8720	10160	
BAE^c	120	120	120	120	120			120	120	
BM^d	99	96	98	99	92	82		89	80	94
BE^e	88	79	69	67	78	68		75	79	80
SuS^f	90	90	90	27	9	0	87	0	98	100
BA^g	10530	10550	10470	10410	14550			8840	10280	
SuE^h	11	17	26	32	14	14		14	1	14
A1ⁱ	8125	8011	7925	8165	9766			7169	8002	
AB^j	8026	7915	7830	8066	9674			7080	7922	
A2^k	18436	18345	18180	18356	24104			15800	18082	
E^l	7906	7795	7710	7946	9554			6960	7802	

- a. Affluent
- b. Boues activées en retour, réinjectées dans le bassin biologique
- c. Boues activées en excès, réinjectées dans l'affluent
- d. Boues mixtes
- e. Boues épaissies
- f. Surnageant stockeur
- g. Boues activées (= BAR + BAE)
- h. Surnageant épaisseur (= BM - BE)
- i. Affluent décantation primaire (= A+ BAE + SuE + SuS)
- j. Affluent biologique (= A1 - BM)
- k. Affluent clarificateur (= EB + BAR)
- l. Effluent final (= A2 - BAR - BAE)

Tableau 4: Débits des eaux et flux des boues sur la STEP de Chevilly

		Débits (m ³ /j) eaux usées	Boues fraîches		
			Débit (m ³ /j)	kg PS ^a /j	% PS
Lu	3/04	52	2,25	33,8	1,50
Ma	4/04	58	2,25	25,9	1,15
Me	5/04	53	2,25	36,7	1,63
Je	6/04	52	2,25	36,0	1,60
Ve	7/04	75	2,25	34,9	1,55
Sa	8/04	53	2,25	35,6	1,58
Di	9/04	61	2,25	34,9	1,55

a. PS : poids sec

ANNEXE VII : TEMPS DE SÉJOUR SUR LA STEP DE MITTLERES EMMENTAL

Le temps de séjour a été calculé à partir des volumes des bassins et des débits moyens mesurés lors de la semaine de prélèvement selon la formule (1). Les résultats sont compilés dans le tableau 5.

$$T_s = \frac{V}{De} \quad (1)$$

T_s : temps de séjour (h)

V : volume du bassin (m³)

De : débit à travers le bassin (m³/h)

Tableau 5: Débits moyens, volume et temps de séjours des eaux à travers les traitements

Débit entrée dessableur (affluent + boue en excès + surnageant épaisseur) ^a	338
Volume dessableur ^b	360
Temps de séjour	~1h
Débit entrée décanteur primaire (effluent dessableur + surnageant stockeur)	340
Volume décanteur primaire (2 X 500 m ³)	1000
Temps de séjour	~3h
Débit entrée bassin biologique (effluent décanteur primaire + boues en retour)	782
Volume sélecteur + bassin biologique (2 X 100 m ³ + 4 X 650 m ³)	2800
Temps de séjour	~3h30
Débit sortie bassin biologique = débit clarificateur	782
Volume clarificateur (4 X 780 m ³)	3120
Temps de séjour	~4h

a. Tous les débits sont des moyennes de ceux déterminés pendant la semaine de prélèvement et sont donnés en m³/h

b. Volume en m³

ANNEXE VIII : DETERMINATION DE LA MATIÈRE EN SUSPENSION DES EAUX DE STEP

Matériel

Papier filtre de 0,45 µm
Etuve à 105 °C
Pompe à vide
Système de filtration sous vide
Pipette jaugée de 50 ou 100 ml
Bêcher de 2 L
Barreau d'agitation

Mode opératoire

Faire sécher le filtre pendant 2h à 105 °C puis le laisser refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Peser le filtre à 0,1 mg près.

Agiter l'échantillon dans le bêcher de 2 L au moyen d'une plaque d'agitation et d'un barreau aimanté.

Pipeter 50 ml si l'échantillon est chargé (eaux usées et eaux décantation primaire) ou 100 ml si il est peu chargé (eaux épurées), filtrer sous vide.

Faire sécher le filtre au minimum 4 h à 105 °C, laisser refroidir au dessiccateur puis peser.

Chaque détermination est effectuée trois fois.

Calcul du résultat

$$MES = \frac{(M - m) \times 10^3}{V}$$

MES : matière en suspension (g/L)

M : masse du filtre avec filtrat (g)

m : masse du filtre sans filtrat (g)

V : volume prélevé (ml)

ANNEXE IX : PROTOCOLE D'ANALYSE DES BIOCIDES

IX-1-Protocole d'analyse de la perméthrine, du diuron et de la carbendazime dans les boues

IX-1-1-Extraction

Produits

Acide chloridrique 32% - Merck
Hydrogenophosphate de di-potassium - Merck
Acide sulfurique 95-97% - Merck
Hexane - Romil super-purity
Acétate d'éthyle - Romil super-purity
Hydroxyde de sodium - Merck
Chlorure de sodium - Merck
Sulfate de sodium- Merck
Eau MilliQ

Matériel	Verrerie
Balance analytique 1 spatule Evaporateur rotatif Erlenmeyer à bouchon	Fiolle jaugée de 1 L 2 bêchers de 50 ml 1 cylindre gradué de 50 ml X tube à centrifuger de 100 ml X ballon cœur de 250 ml X pipette pasteur 2 pipettes de 5 ml

Préparation du tampon phosphate à pH7

Dans une fiole de 1 L mettre environ 500 ml d'eau MilliQ, 11 g d'hydrogenophosphate de di-potassium puis 3,6 ml d'acide chloridrique à 32%. Compléter à un litre avec de l'eau MilliQ. Vérifier le pH et l'ajuster, si nécessaire, à pH 7 à l'aide d'acide chloridrique ou de potasse.

Mode opératoire

Préparer le mélange hexane/acétate d'éthyle (50/50, v/v) dans un erlenmeyer à bouchon.

Dans un tube à centrifuger verser 70 g de boue liquide, 5 ml de tampon phosphate puis 4 g de chlorure de sodium préalablement pesé dans le bêcher de 50 ml. Ajuster le pH à 7, si nécessaire, avec quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'une solution d'hydroxyde de sodium. Ajouter 25 ml du mélange hexane/acétate d'éthyle (50/50, v/v). Agiter 30 min à 340 secousses/min. puis centrifuger 10 min à 3000 tours/min. La phase organique est récupérée dans le ballon de 250 ml. Répéter l'extraction 2 fois avec 15 ml du mélange hexane/acétate d'éthyle (50/50, v/v).

Réduire le volume à 10 ml à l'évaporateur rotatif ($T^{\circ} = 50^{\circ}\text{C}$ - $P = 500\text{-}400$ bar) pour purifier l'extrait avec la partition acide/base.

IX-1-2-Partition acide/base

Produits

Acétate d'éthyle - Romil super-purity

Sulfate de sodium - Merck

Eau MilliQ

Hydroxyde de sodium - Merck

Acide sulfurique 95-97% - Merck

Matériel	Verrerie
Spatule Evaporateur rotatif Papier pH Laine de verre	Fioles jaugées de 50 ml et 250 ml X ampoule de 100 ml Cylindres gradués de 25 ml (2) 2X entonnoir X ballon coeur de 250 ml et 100 ml Erlenmeyer de 100 ml avec bouchon X baguette en verre Pipette de 1 ml X tube de 10 ml

Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium à 5 N et d'acide sulfurique à 0,025 M

Peser 10 g d'hydroxyde de sodium. Introduire doucement les pastilles dans la fiole de 50 ml préalablement remplie avec de l'eau MilliQ (environ 30 ml). Dissoudre les pastilles puis compléter à 50 ml avec l'eau MilliQ.

Verser 0,3 ml d'acide sulfurique dans la fiole jaugée de 250 ml préalablement remplie avec 200 ml d'eau MilliQ puis compléter à 250 ml.

Mode opératoire

Dans l'erenmeyer de 100 ml préparer de l'eau MilliQ à pH 12-13 avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5N.

Verser les 10 ml d'extrait dans l'ampoule de 100 ml et rincer le ballon avec 2 x 10 ml d'acétate d'éthyle. Ajouter 10 ml d'eau MilliQ ajustée à pH 12-13. Agiter et laisser décanter 15 min. Casser l'émulsion et centrifuger si nécessaire l'émulsion dans les tubes de 10 ml. Eliminer la phase aqueuse.

Ajouter 10 ml d'eau MilliQ à l'extrait organique. Agiter et laisser décanter 15 min. Avec la baguette en verre casser l'émulsion si nécessaire. Eliminer la phase aqueuse.

Ajouter 10 ml de la solution d'acide sulfurique 0,025 M à la phase organique. Agiter, laisser décanter 15 min et casser l'émulsion si nécessaire. Récupérer la phase aqueuse dans le ballon qui contenait l'extrait et recommencer une nouvelle extraction avec 10 ml de la solution d'acide sulfurique. La phase organique contient le diuron et la permethrine. La sécher sur un entonnoir de sulfate de sodium et la récupérer dans le ballon de 250 ml. Rincer le sulfate avec 10 ml d'acétate d'éthyle.

Les phases aqueuses acides sont regroupées dans l'ampoule de 100 ml et lavées avec 15 ml

d'acétate d'éthyle. Cette phase organique est rassemblée avec la précédente dans le ballon de 250 ml après séchage. Le sulfate de sodium est rincé de nouveau avec 10 ml d'acétate d'éthyle et le volume de l'extrait est réduit à 1 ml à l'évaporateur rotatif (50 °C - 330 bar) pour le purifier sur GPC.

Le pH de la phase aqueuse est ajusté à pH légèrement basique (1 ml environ de la solution d'hydroxyde de sodium) puis extraite avec trois fois 10 ml d'acétate d'éthyle. Les phases organiques, contenant la carbendazime, sont récupérées dans le ballon de 100 ml après séchage sur un entonnoir de sulfate de sodium. Le sulfate de sodium est rincé à chaque passage de l'extrait avec 10 ml d'acétate d'éthyle. Le volume de l'extrait est réduit à l'évaporateur rotatif (50 °C - 330 bar) puis à sec au jet d'azote. Redissoudre dans 1 ml d'acétonitrile pour la dérivation de la carbendazime.

IX-1-3-Purification sur GPC

Produits

Hexane - Romil super-purity

Dichlorométhane - Romil super-purity

Bio-Beads SX 3 - BioRad

Matériel	Verrerie
Colonne 600/20 mm Boucle d'injection de 5 ml Evaporateur rotatif Seringue de 10 ml	X ballon coeur de 250 ml Erlenmeyer à bouchon de 1L

Préparation de la colonne

Mettre 100 g du gel Biobed SX 3 dans l'erenmeyer et remplir jusqu'à 2 cm au dessus de la surface avec le mélange hexane/dichlorométhane (50/50, v/v). Laisser reposer 1 nuit.

Mettre un bouchon de laine de verre au fond de la colonne et la remplir doucement avec le gel. Tasser le gel puis la conditionner pendant une heure.

Mode opératoire

Préparer le mélange hexane/dichlorométhane (50/50, v/v) et le dégazer 10 minutes dans un bain à ultrasons.

Avant chaque injection, conditionner la colonne pendant 10 à 20 minutes avec un débit de 5 ml/min.

Avec une seringue de 10 ml prélever l'extrait et rincer le ballon avec le mélange hexane/dichlorométhane jusqu'à obtention d'un volume de 6 ml environ (noter le volume) puis injecter l'extrait dans la boucle de 5 ml. Jeter la fraction 0-35 minutes et récupérer la fraction 35-80 minutes.

Réduire le volume à 1 ml à l'évaporateur rotatif (40 °C - P = 750 bar puis 330 bar) et purifier l'extrait sur colonne florisil/gel de silice.

IX-1-4-Purification par chromatographie sur colonne de Florisil et gel de silice

Produits

Florisil (100-200 mesh) - Fluka

Gel de silice 40 (taille des pores en μm) - 70/230 mesh (taille des particules) - Merck

Hexane - Romil super-purity

Acétone - Romil super-purity

Sulfate de sodium - Merck

Matériel	Verrerie
Balance analytique	X colonne 40 cm x 1cm
Dessicateur	2X ballon coeur de 50 ml
Spatule	X+2 bêcher de 50 ml
Evaporateur rotatif	2 erlenmeyer à bouchon
Evaporateur à flux d'azote	X réservoir
Pipettes pasteur	
Four à moufle	
Coupelle en porcelaine	
Laine de verre	

Préparation des adsorbants

Le florisil est activé 2h à 650 °C puis mis dans une étuve à 105 °C pendant 30 minutes et refroidi à température ambiante dans un dessicateur. Ajouter 5% en poids d'eau, agiter 30 minutes et laisser reposer une nuit.

Le gel de silice est activé une nuit à 350 °C puis mis dans une étuve à 105 °C pendant 30 minutes et refroidi à température ambiante dans un dessicateur.

Préparation de la colonne

Remplir avec de l'hexane la colonne chromatographique préalablement munie d'un morceau de laine de verre. Peser 4 g de florisil et lui ajouter de l'hexane pour bien homogénéiser le mélange. Verser lentement et tasser en tapotant sur la colonne. Ajouter 5 g de gel de silice homogénéisé dans de l'hexane puis 1 cm de sulfate de sodium et vider l'hexane jusqu'à 0,5 cm au dessus du sulfate de sodium.

Mode opératoire

Préparer les mélanges acétone/hexane (20/80, v/v) et (30/70, v/v) dans deux erlenmeyers à bouchon.

Ajouter l'extrait et percoler presque à sec puis faire les éluions suivantes:

- 30 ml du mélange 20/80 (rincer le ballon avec 3 x 1 ml). Eliminer les 15 premiers ml puis récupérer les 15 autres ml dans un ballon de 50 ml. Concentrer cette fraction, contenant la permethrine, pour l'analyser en GC-ECD. Purifier sur cuivre pour éliminer le soufre, si nécessaire.

- 30 ml du mélange 30/70. Eliminer les 10 premiers ml et récupérer les 20 autres ml dans un ballon de 50 ml. Cette fraction contient le diuron. Réduire le volume à l'évaporateur rotatif puis à sec au jet d'azote, redissoudre dans 1 ml d'hexane pour dériver le diuron.

IX-2-Protocole d'analyse de l'octhilonone et de l'irgarol dans les boues

IX-2-1-Extraction

Produits

Chlorure de sodium - Merck
 Sulfate de sodium - Merck
 Pentane - Merck, pro analysi
 Azote - Carbagas
 Isooctane - Romil, super-purity

Matériel	Verrerie
Balance analytique	X tube à centrifuger de 100 ml
Centrifugeuse	Entonnoir en verre (grand)
Laine de verre	Cylindres gradués de 200 ml et de 50ml
Pipettes pasteur	Ballon coeur de 250ml
Evaporateur rotatif	Erlenmeyer à bouchon
Evaporateur à flux d'azote	

Mode opératoire

Préparer le mélange pentane/dichlorométhane (80/20, v/v) dans l'erenmeyer à bouchon.

Introduire 60 g de boues dans un tube à centrifuger puis ajouter 5 g de chlorure de sodium et 30 ml du mélange pentane/dichlorométhane (80/20, v/v). Agiter pendant 30 min à vitesse maximale. Centrifuger 10 min à 2500 tours. Récupérer l'extrait organique dans un ballon coeur de 250 ml après passage sur un grand entonnoir rempli de sulfate de sodium. Rincer le sulfate avec 10 ml de dichlorométhane. Répéter l'opération encore 2 fois. Centrifuger 15 min à 3000 tours après la dernière extraction. Concentrer doucement à l'évaporateur rotatif (35 °C/P° atm.) puis à 1 ml au jet d'azote après avoir ajouté 1 ml d'isooctane pour purifier sur colonne de florisil.

IX-2-2- Purification par chromatographie sur colonne de florisil

Produits

Florisil 100-200 mesh - Fluka
 Hexane - Romil super-purity
 Dichlorométhane - Romil super-purity
 Sulfate de sodium anhydre - Merck
 Isooctane - Romil super-purity

Matériel	Verrerie
Balance analytique Dessiccateur Spatule Evaporateur rotatif Evaporateur à flux d'azote Pipettes pasteur Four à moufle Coupelle en porcelaine	X colonne en verre (20cm x 1cm) 2X ballon cœur de 50 ml X + 1 bêcher de 50 ml X réservoir Cylindre gradué de 50 ml

Préparation de l'adsorbant

Le Florisil est activé à 650°C pendant 2 heures, refroidi à 105°C pendant 30 min dans une étuve, puis refroidi à température ambiante au dessiccateur. S'il n'est pas utilisé tout de suite, réactiver le Florisil en le mettant une nuit dans l'étuve à 130°C.

Préparation de la colonne

Remplir avec de l'hexane une colonne de chromatographie équipée d'un robinet et préalablement munie d'un manchon de laine de verre. Peser 4 g de Florisil et ajouter un peu d'hexane pour bien homogénéiser le mélange hexane-florisil. Verser lentement pour éviter des bulles d'air et tasser en tapotant sur la colonne. Ajouter 4g de sulfate de sodium anhydre. Tasser. Vider l'hexane jusqu'environ 0,5 cm du niveau supérieur du sulfate de sodium.

Mode opératoire

Doser le mélange hexane/acétone (90/10, v/v) dans deux cylindres différents (on regroupera ces dosages par la suite) pour éviter toute contraction volumique ainsi que le mélange dichlorométhane/acétone (70/30, v/v)

Ajouter l'extrait concentré avec une pipette Pasteur. Eluer jusqu'à 0,5 cm. Rincer trois fois le ballon avec 1 ml d'hexane. Eluer presque à sec.

Puis faire les éluations suivantes :

- 20 ml d'hexane : le contenu du bêcher est à jeter
- 30 ml d'hexane/acétone (90/10, v/v) : récupérer cette fraction contenant l'irgarol dans un ballon cœur de 50 ml - Concentrer à l'évaporateur rotatif et au jet d'azote à 1 ml pour purifier sur colonne d'alumine.
- 10 ml de dichlorométhane/acétone (70/30, v/v) : cette fraction est à jeter
- 20 ml de dichlorométhane/acétone (70/30, v/v) : récupérer cette fraction contenant l'ochtilinone dans le ballon de 50 ml - Concentrer à 1 ml à l'évaporateur rotatif (40°C/570 bar) puis à sec au jet d'azote. Re-dissoudre dans 1ml d'hexane pour purifier sur cartouche NH₂.

IX-2-3-Purification de l'irgarol par chromatographie sur colonne d'alumine

Produits

Alumine basique super I, 50-200 μm - Alltech

Hexane 95% - Romil super-purity

Sulfate de sodium- Merck

Isooctane - Romil super-purity

Acétone - Romil super-purity

Matériel	Verrerie
Balance analytique	X colonne en verre (20cm x 1cm)
Dessicateur	X ballon cœur de 50 ml
Spatule	X + 1 bêcher de 50 ml
Evaporateur rotatif	X réservoir
Evaporateur à flux d'azote	
Pipettes pasteur	
Four à moufle	
Coupelle en porcelaine	

Préparation de la colonne

Remplir avec de l'hexane une colonne de chromatographie équipée d'un robinet et préalablement munie d'un manchon de laine de verre. Peser 8 g d'alumine et ajouter un peu d'hexane pour bien homogénéiser le mélange hexane-alumine. Verser lentement pour éviter des bulles d'air et tasser en tapotant sur la colonne. Ajouter 1 cm de sulfate de sodium anhydre. Tasser. Vider l'hexane jusqu'à environ 0.5 cm du niveau supérieur du sulfate de sodium.

Mode opératoire

Préparer le mélange hexane/acétone (90/10, v/v) dans un erlenmeyer à bouchon.

Ajouter l'extrait concentré avec une pipette Pasteur. Eluer jusqu'à 0.5 cm. Rincer trois fois le ballon avec 1 ml d'hexane. Eluer presque à sec.

Puis faire les éluations suivantes :

- 20 ml d'hexane ; le contenu du bêcher est à jeter
- 30 ml du mélange hexane/acétone 90/10 ; le contenu du bêcher est à jeter
- 30 ml du mélange hexane/acétone 90/10 ; recueillir cette fraction dans un ballon cœur de 50 ml

Concentrer l'extrait du ballon jusqu'à 1 ml et le recueillir dans une vial préalablement taré en rinçant trois fois le ballon cœur. Evaporer à sec, sous flux d'azote l'extrait puis reprendre dans 0,25 ml d'isooctane pour l'analyse sur GC/MS.

IX-2-4- Purification de l'ochtilinone sur cartouche aminopropyle

Produits

Silice greffée aminopropyle (LC-NH₂) - supelco

Dichlorométhane - Romil super-purity

Hexane - Romil super-purity
Acétone - Romil super-purity
Méthanol - Romil super-purity

Matériel	Verrerie
Balance analytique Spatule Evaporateur rotatif Evaporateur à flux d'azote Pipettes pasteur 2X filtre 12 mm de diamètre System VISIPREP D-L™ de Supelco	X cartouche en verre de 12 mm de diamètre X tube en verre de 10 ml 3 erlenmeyers à bouchon de 50 ml

Préparation de la cartouche

Rincer les filtres à l'acétone et l'hexane.

Mettre dans la cartouche un filtre, 1 g de LC-NH2 puis fermer avec un autre filtre en tassant à l'aide d'une tige en téflon.

Mode opératoire

Préparer les mélanges hexane/dichlorométhane (50/50, v/v), hexane/acétone (90/10, v/v) et (80/20, v/v).

Conditionner la cartouche avec 5 ml du mélange hexane/acétone (80/20, v/v) puis 5 ml d'hexane. Déposer les 1 ml d'extrait, percoler puis rincer le ballon avec 3 X 1.5 ml du mélange hexane/dichlorométhane (50/50, v/v). Eluer et jeter cette fraction. Faire les éluions suivantes:

- 4 ml du mélange hexane/acétone (90/10, v/v), cette fraction est à jeter.
- 6 ml du mélange hexane/acétone (80/20, v/v) : récupération de l'octhiline dans le tube de 10 ml.

Concentrer à sec au jet d'azote, re-dissoudre dans 0,25 ml d'isooctane pour analyser au GC/MS.

IX-3-Protocole d'analyse de la carbendazime, du diuron, de l'irgarol, de l'octhiline et de la perméthrine dans les eaux de STEP

IX-3-1-Extraction

Produits

Chlorure de sodium - Merck
Sulfate de sodium - Merck
Dichlorométhane - Romil super-purity
Acétate d'éthyle - Romil super purity
Hydroxyde de sodium - Merck
Acide sulfurique 95-97% - Merck

Matériel	Verrerie
Balance analytique Centrifugeuse Laine de verre Entonnoir à solide Evaporateur rotatif	X tube à centrifuger de 100 ml X pipette de 10 ml 2X entonnoir en verre (X moyens et X grands) Cylindres gradués de 100 ml et de 50 ml 1 bêcher de 100 ml X ballons cœur de 250 ml X ampoule à décanter de 2 L Cylindre gradué de 1L

Préparation du tampon phosphate à pH7

Dans une fiole de un litre mettre environs 500 ml d'eau MilliQ, 11 g d'hydrogenophosphate de di-potassium puis 3,6 ml d'acide chloridrique à 32%. Compléter à un litre avec de l'eau MilliQ. Vérifier le pH et l'ajuster à pH 7 à l'aide d'acide chloridrique ou de potasse si nécessaire.

Mode opératoire

Verser 1 L d'échantillon dans l'ampoule à décanter à l'aide d'un entonnoir.

Si nécessaire, ajouter 50 ml du tampon phosphate et ajuster le pH à 7 avec de l'acide sulfurique ou d'une solution de potasse. Ajouter 80 g de chlorure de sodium puis homogénéiser l'échantillon.

Extraire avec 60 ml de dichlorométhane en agitant 2 minutes et dégazant régulièrement. Laisser décanter 15 min (verser l'émulsion dans le tube à centrifuger si nécessaire et centrifuger 10 min à 2500 tours/min). La phase organique est récupérée dans le ballon cœur de 250 ml après séchage sur un entonnoir de sulfate de sodium. Recommencer deux fois cette extraction.

Réduire le volume à 0,5 ml à l'évaporateur rotatif (30 °C/575 bars) pour purifier sur colonne aminopropyle.

IX-3-2-Purification sur colonne chromatographique de silice greffée aminopropyle

Produits

Silice greffée aminopropyle (LC-NH₂) - supelco
Dichlorométhane - Romil super-purity
Hexane - Romil super-purity
Acétone - Romil super-purity
Isooctane - Romil super-purity
Méthanol - Romil super-purity
Filtre 0.2 µm - Schleicher & Schuell

Matériel	Verrerie
Balance analytique Spatule Evaporateur rotatif Evaporateur à flux d'azote Pipettes pasteur	X colonne en verre (20cm x 1cm) 3X ballon cœur de 25 ml X ballon de 50 ml X + 1 bêcher de 50 ml X réservoir 4 erlenmeyer à bouchon Cylindre gradué de 25 ml X cylindre gradué de 10 ml

Préparation de la colonne

Remplir avec de l'hexane une colonne de chromatographie équipée d'un robinet et préalablement munie d'un manchon de laine de verre. Peser 2 g d'adsorbant LC-NH₂ dans un bêcher et l'homogénéiser avec de l'hexane (casser les grumeaux à l'aide d'une spatule). Verser lentement pour éviter des bulles d'air et tasser en tapotant sur la colonne. Ajouter 1 cm de sulfate de sodium anhydre. Tasser puis vider l'hexane jusqu'à environ 0,5 cm du niveau supérieur du sulfate de sodium.

Mode opératoire

Préparer les mélanges hexane/dichlorométhane (85/15, v/v) et (50/50, v/v), dichlorométhane/acétone (90/10, v/v) et (65/35, v/v).

Ajouter l'extrait et percoler presque à sec puis faire les éluions suivantes:

- 12 ml du mélange hexane/dichlorométhane (85/15, v/v) - Rincer le ballon avec 3 x 1 ml. Eliminer les 2 premiers ml puis récupérer la perméthrine dans un ballon de 25 ml. Concentrer cette fraction à 1 ml pour purifier sur cuivre (eaux d'entrées et eaux décantation primaire) ou évaporer à sec et redissoudre dans 0.3 ml isooctane pour analyser en GC/ECD ou GC/MS-INC.

- 12 ml du mélange hexane/dichlorométhane (50/50, v/v) : récupération de l'Irgarol dans un ballon de 25 ml. Concentrer à 1 ml à l'évaporateur rotatif et transférer l'extrait dans un vial puis évaporer à sec sous jet d'azote pour redissoudre dans 0,25 ml d'isooctane.

- 12 ml du mélange acétone/dichlorométhane (10/90, v/v) : récupération du diuron et de l'ochthilone. Concentrer à 1 ml à l'évaporateur rotatif et transférer l'extrait dans un vial puis évaporer à sec sous jet d'azote pour redissoudre dans 0,5 ml de méthanol. Filtrer avec une seringue surmontée d'un filtre à 0,2 µm si nécessaire.

- 25 ml du mélange acétone/dichlorométhane (35/65, v/v) : récupération de la carbendazime - Evaporer à sec et redissoudre dans 1 ml d'acétonotriple pour dériver.

IX-4-Dérivatisation de la carbendazime

Produits

X cartouche de 500 mg de SiOH - Macherey-Nagel Chromabond
Bromure de pentafluorobenzyle - Aldrich

Acétonitrile - Romil super-purity
 Toluène - Romil super-purity
 Hexane - Romil super-purity
 Acétone - Romil super-purity
 Carbonate de potassium - Merck
 Sulfate de sodium - Merck

Matériel	Verrerie
Seringue de 100 µl. Jet d'azote System VISIPREP D-L™ de Supelco	X tube 10 ml en verre 2 erlenmeyer à bouchon de 100 ml Fiole de 5 ml et 100 ml

Mode opératoire

- Préparer une solution de bromure de pentafluorobenzyle dans l'acétonitrile (15/85, v/v) dans la fiole de 5 ml.
- Préparer une solution de carbonate de potassium dans l'eau à 25% (w,w) dans la fiole de 100 ml.
- Ajouter à l'extrait 100 µl de la solution de carbonate de sodium - Agiter 30 s puis ajouter 100 µl de la solution de bromure de pentafluorobenzyle. Laisser réagir 3h à 60 °C.
- Ajouter 1ml de toluène et réduire le volume au jet d'azote à 200 µl afin d'éliminer l'acétonitrile). Ajouter 1 ml d'isooctane puis éliminer l'excès de réactif sur cartouche de silice.
- Dans la cartouche de SiOH ajouter 0,5 cm de sulfate de sodium. Conditionner la cartouche avec 5 ml du mélange hexane/acétone (80/20, v/v) puis 5 ml d'hexane. Ajouter l'extrait dérivé et percoler. Laver avec 8 ml du mélange toluène/hexane (15/85, v/v) la cartouche afin d'éliminer l'excès de dérivatisateur. Sécher sous pression la cartouche pendant 1 min.
- Ajouter 2 ml du mélange hexane/acétone (80/20, v/v), percoler puis ajouter de nouveau 2 ml du mélange hexane/acétone (80/20, v/v) et récupérer dans le tube de 10 ml cette fraction. Ajouter 1 ml d'isooctane et concentrer au jet d'azote (éviter de concentrer à sec) pour analyser en GC/ECD ou GC/MS.

IX-5-Dérivatisation du Diuron

Produits

X cartouche de 500 mg de SiOH - Macherey-Nagel Chromabond
 Anhydride heptafluorobutyrique - Aldrich
 Hexane - Romil super-purity
 Dichlorométhane - Romil super purity
 Sulfate de sodium - Merck

Matériel	Verrerie
Seringue de 50 µl. Etuve à 60 °C Pipette pasteur System VISIPREP D-L™ de Supelco	Erlenmeyer à bouchon de 50 ml X tube de 10 ml

Mode opératoire

Dans 1 ml d'extrait hexanique ajouter quelques grains de sulfate de sodium puis 40 µl d'anhydride heptafluorobutyrique. Homogénéiser et laisser agir 1h à 60 °C dans l'étuve.

Laisser refroidir et éliminer l'excès de réactif sur la cartouche SiOH. Pour ceci conditionner cette cartouche avec 3 ml d'hexane. Puis ajouter l'extrait, percoler et rincer la cartouche avec 1 ml d'hexane puis 1 ml du mélange dichlorométhane/hexane (25/75, v/v). Eluer le diuron dérivé avec 2 ml de dichlorométhane. Evaporer le dichlorométhane au jet d'azote en rajoutant de l'hexane. Ne jamais concentrer à sec!

IX-6-Purification sur cuivre de la permethrine

Produits

Acétone - Romil super-purity

Hexane - Romil super-purity

Acide nitrique - Merck

Eau MilliQ

Cuivre en poudre - Merck

Matériel	Verrerie
Jet d'azote	X cartouche en verre de 12 mm de diamètre
Pipette pasteur	X tube en verre de 10 ml
System VISIPREP D-L™ de Supelco	3 erlenmeyers à bouchon de 50 ml

Mode opératoire

S'installer sous une chapelle car fort dégagement gazeux.

Mettre un bouchon de laine de verre au fond de la cartouche puis introduire 1 g de cuivre

Verser goutte à goutte 3 ml d'acide nitrique 2 N, dilué 7fois. L'acide élué se colore en bleu et un fort dégagement gazeux se produit - Tirer sous vide doucement.

Rincer avec de l'eau MilliQ jusqu'à pH neutre (environ 6 ml) - Tirer sous vide.

Rincer avec 2 ml d'acétone puis 2 ml d'hexane - Sécher sous vide rapidement.

Fermer et introduire l'extrait (dans 1 ml d'hexane). Eluer doucement, goutte à goutte.

Rincer le ballon contenant l'extrait avec 3 X 1 ml d'hexane.

Evaporer à sec au jet d'azote puis reprendre dans 1 ml d'isooctane pour analyser en GC/ECD ou GC/MS-NCI.

ANNEXE X : ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES DES BIOCIDES

X-1-Condition d'analyse en HPLC-DAD

X-1-1-Généralités

Produits

Acétonitrile - Romil super-purity
Méthanol - Romil super-purity
Eau MiliQ
Perméthrine (95.5%) - Dr. Ehrenstorfer
Ochthilone (96.5%) - Dr. Ehrenstorfer
Diuron (97.5%) - Dr. Ehrenstorfer
Carbendazime (99.8%) - Promochem
Irgarol 1051[®] (97.6%) - Ciba Specialty Chemicals

Préparation des solutions étalons

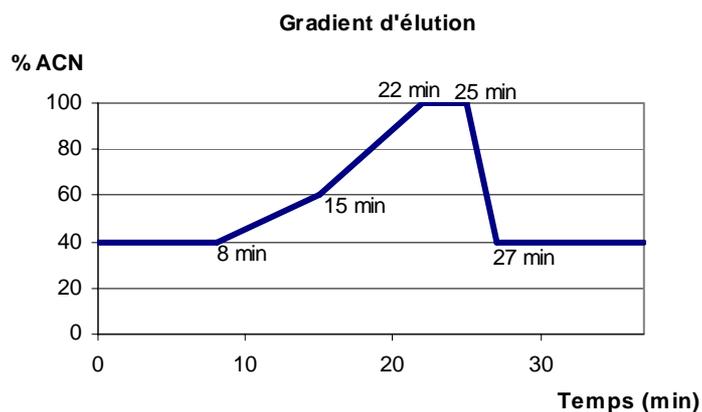
25 mg de produit sont dissous dans 25 ml de méthanol. Pour la carbendazime, dont la solubilité dans le méthanol est plus faible, 10 mg de produit sont dissous dans 50 ml de méthanol. Les dilutions successives sont réalisées dans le méthanol.

Appareillage

Hewlett Packard 1050 : une pompe quaternaire, un dégazeur à membrane, un détecteur à barrette de diodes et un injecteur automatique.

X-1-2-Paramètres

Précolonne	Cartouche Pelliguard™ LC-18 Supelco, 2 cm x 4,6 mm DI, 40 µm
Colonne	201TP54 de Vydac C18, 250 mm L x 4,6 mm DI, 5 µm, 300 Å
Température du four	30 °C
Débit	1 ml/min
Volume d'injection	10 µL
Eluent	Eau MilliQ et acétonitrile
Longueur d'onde A	210 nm ± 4 nm, référence 550 nm ± 100 nm
Longueur d'onde B	225 nm ± 4 nm, référence 550 nm ± 100 nm
Longueur d'onde C	250 nm ± 4 nm, référence 550 nm ± 100 nm
Longueur d'onde D	280 nm ± 4 nm, référence 550 nm ± 100 nm

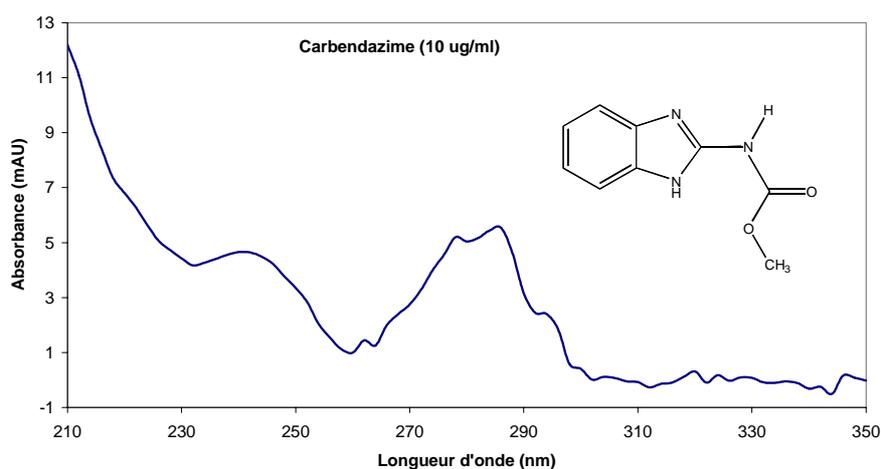


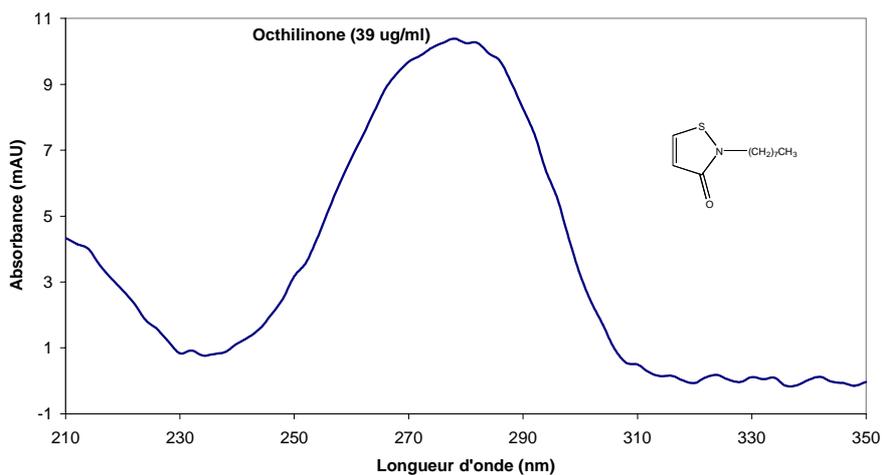
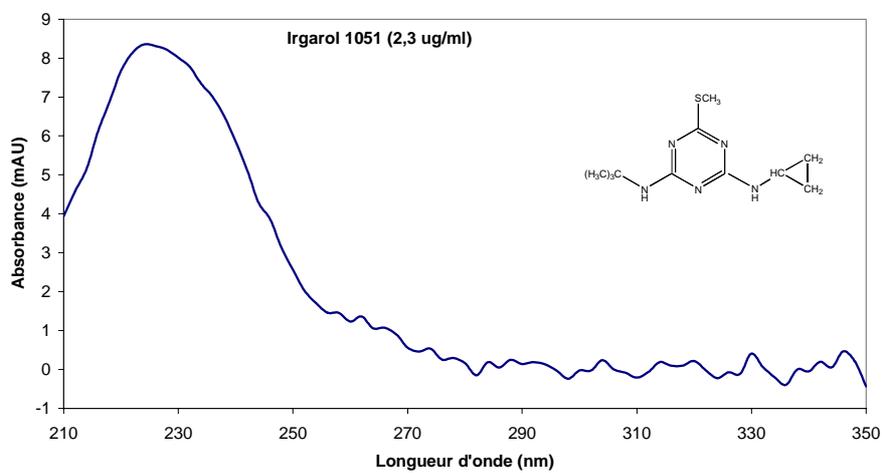
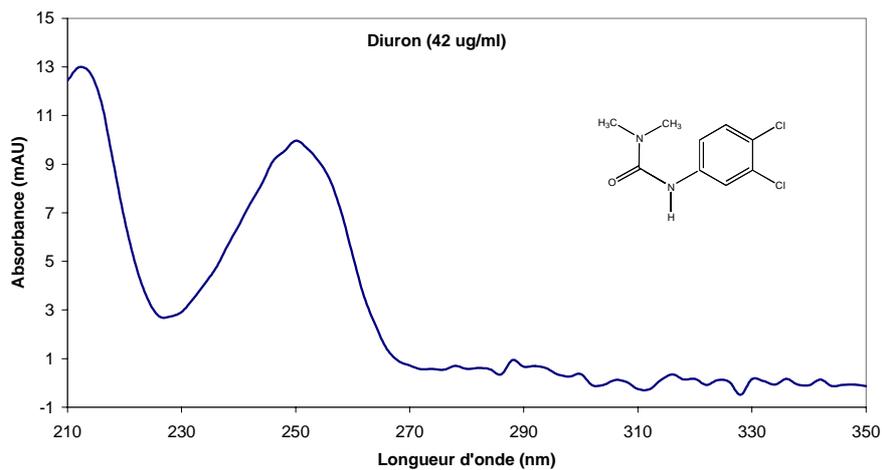
X-1-3-Résultats

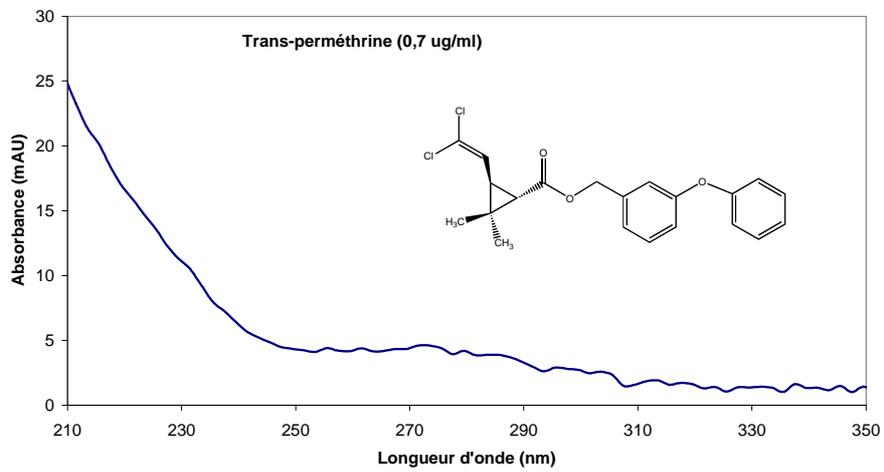
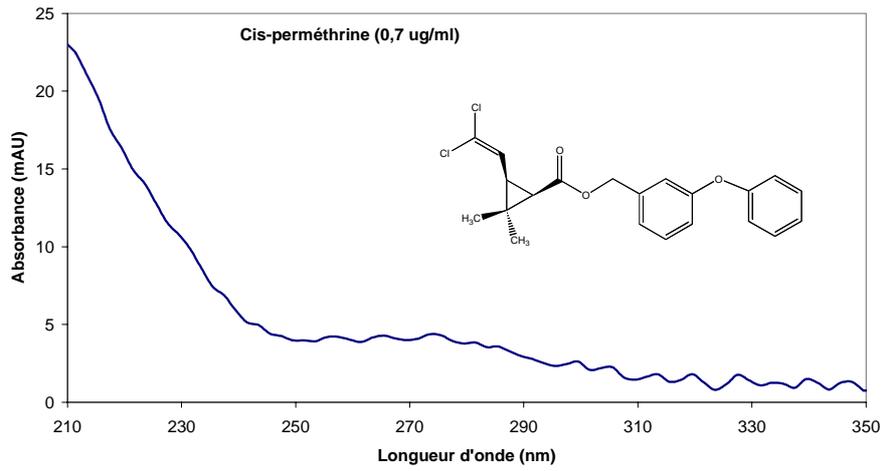
Temps de rétention (Tr), longueur d'onde utilisée (λ) et limite de détection de l'appareil (LD, S/B = 3))

Composés	Tr (min)	λ (nm)	LD (ng)
Carbendazime	4,5	210	0,56
Diuron	7,9	250	0,84
Irgarol 1051	15,9	225	0,66
Octhilnone	17,8	280	2,37
Cis-perméthrine	23,6	210	0,40
Trans-perméthrine	23,9	210	0,37

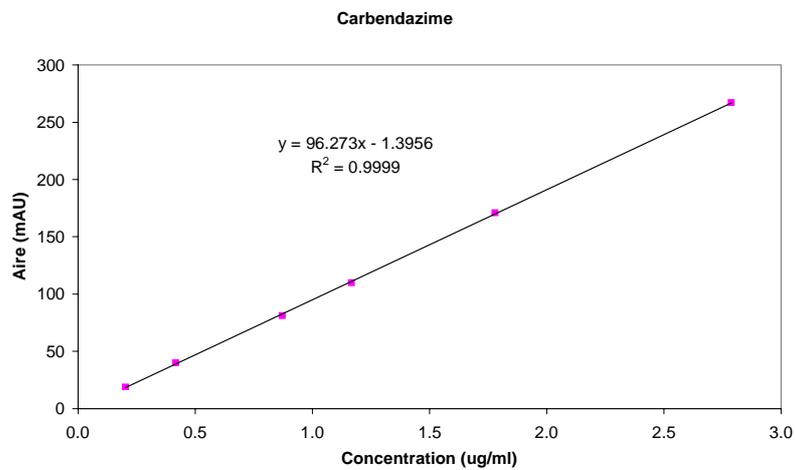
Spectres d'adsorbance obtenus avec la barrette de diodes



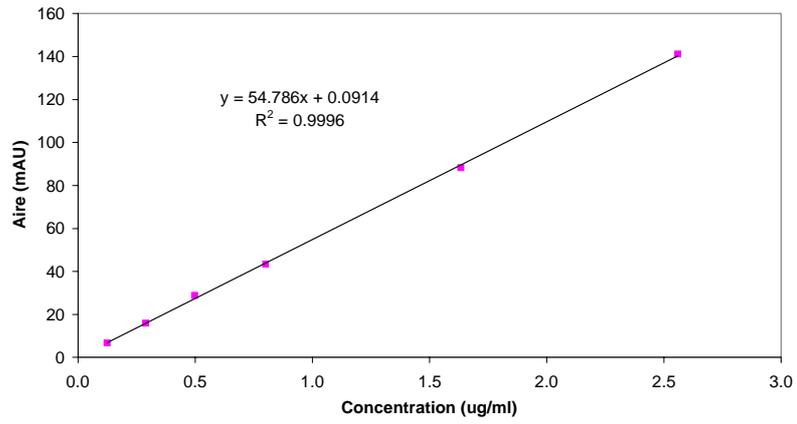




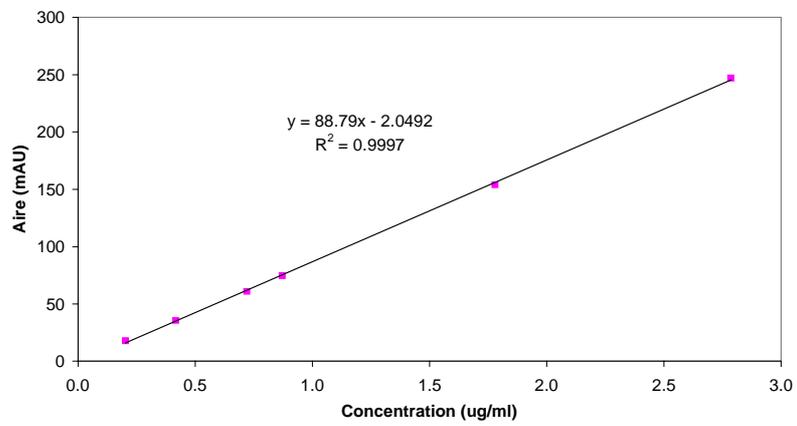
Courbes d'étalonnage



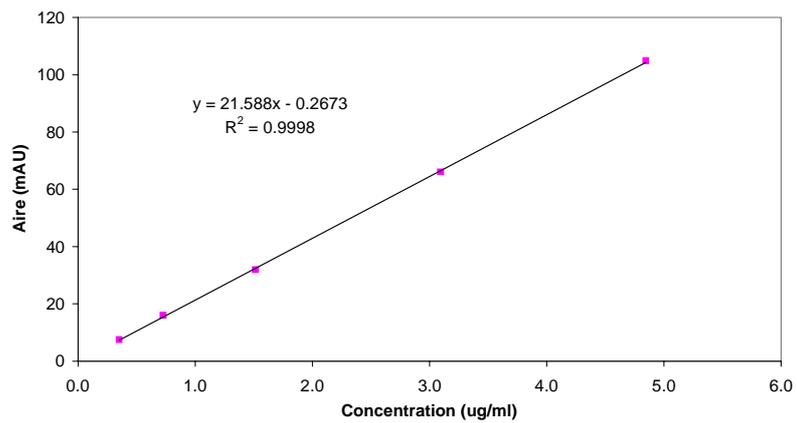
Diuron

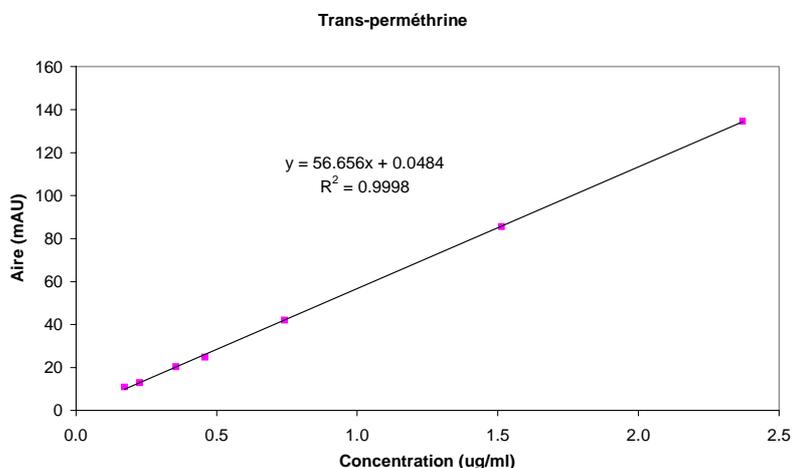
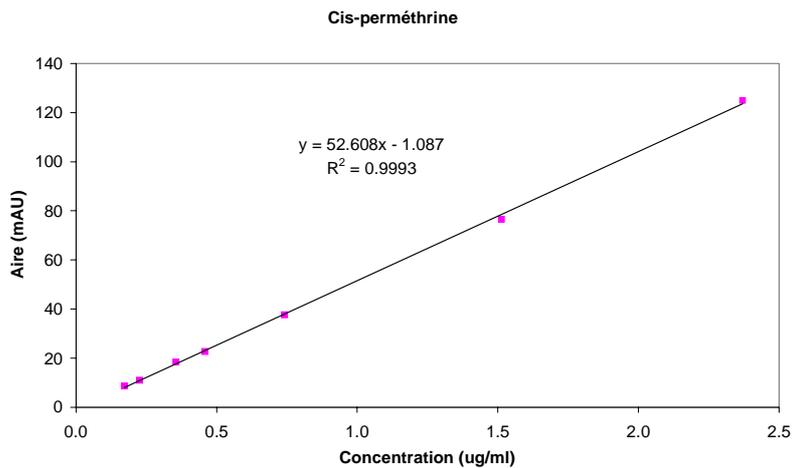


Irgarol 1051



Octhilinone





X-2-Conditions d'analyse en GC-ECD de la PFB-carbendazime, de la perméthrine et de l'HFB-diuron

X-2-1-Paramètres

Les détecteurs sont à 350 °C sur tous les appareils utilisés.

Composés	Système d'injection	Appareil	Colonne
Carbendazime	SPI 85 °C pendant 0,2 min 100°C/min jusqu'à 250 °C 1 µL injecté	Varian CP 3800	Rtx 35 - φ 0,25 mm x 60 m, 0,25 µm 80 °C pendant 1 min 5 °C/min jusqu'à 250 °C 250°C pendant 40 min
Carbendazime	On colonne 1 µL injecté	HP 6890 Series	DB-5 - φ 0,25 mm x 60 m, 0,25 µm 80 °C pendant 0,5 min 50°C/min jusqu'à 150 °C 150 °C pendant 1 min 2,5 °C/min jusqu'à 240 °C 240°C pendant 20 min

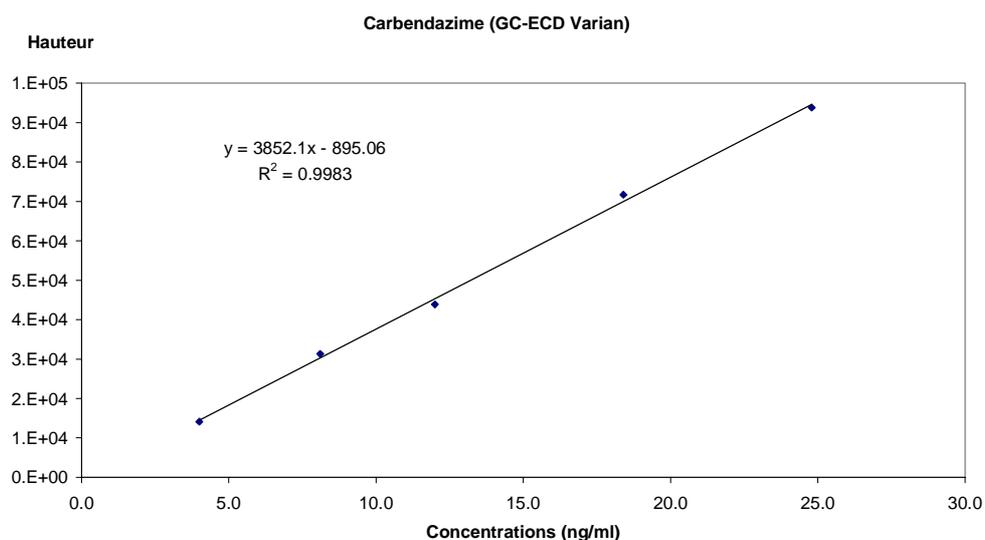
Composés	Système d'injection	Appareil	Colonne
Diuron	SPI 45 °C pendant 0,5 min 70 °C/min jusqu'à 240 °C 1 µL injecté	HP 5890 Serie II	HP 5 - φ 0,25 mm x 30 m, 0,25 µm 40 °C pendant 1 min 30 °C/min jusqu'à 100 °C 100 °C pendant 5 min 1,5 °C/min jusqu'à 165 °C
Perméthrine	On-column 1 µL injecté	HP 6890 Series	DB-5 - φ 0,25 mm x 60 m, 0,25 µm 80 °C pendant 0,5 min 50 °C/min jusqu'à 150 °C 150°C 1 min 2,5 °C/min jusqu'à 285 °C

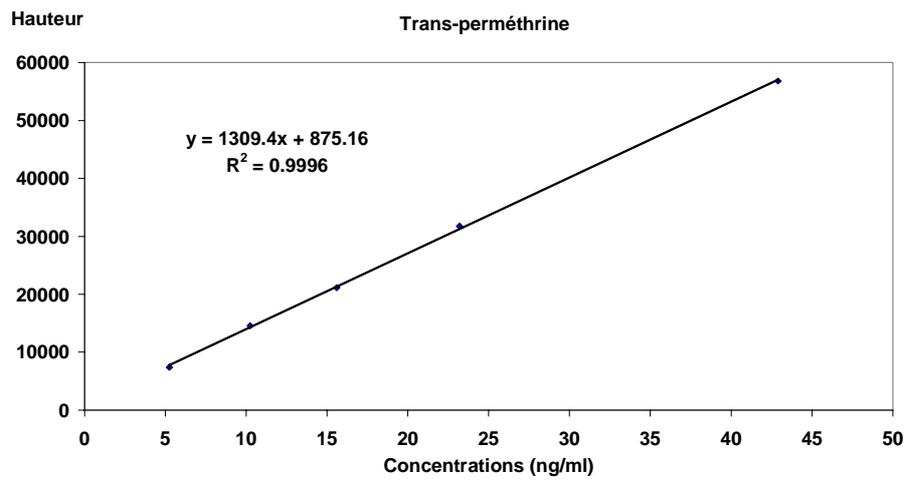
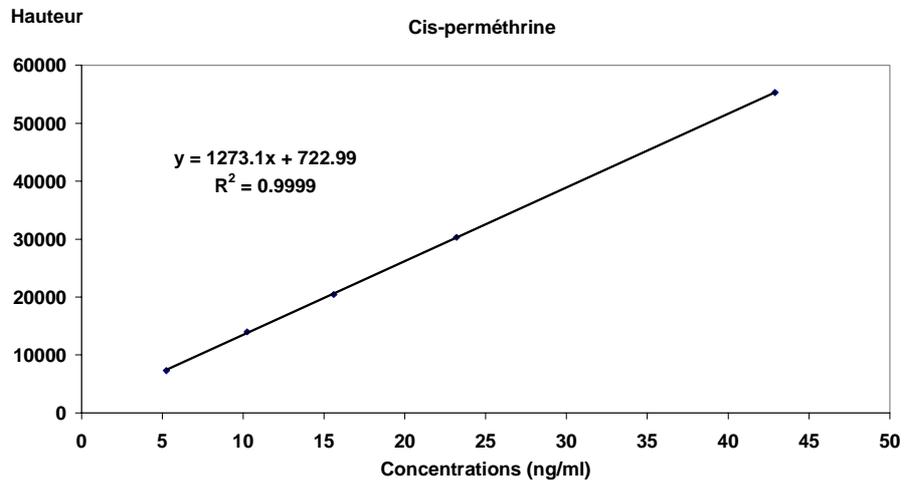
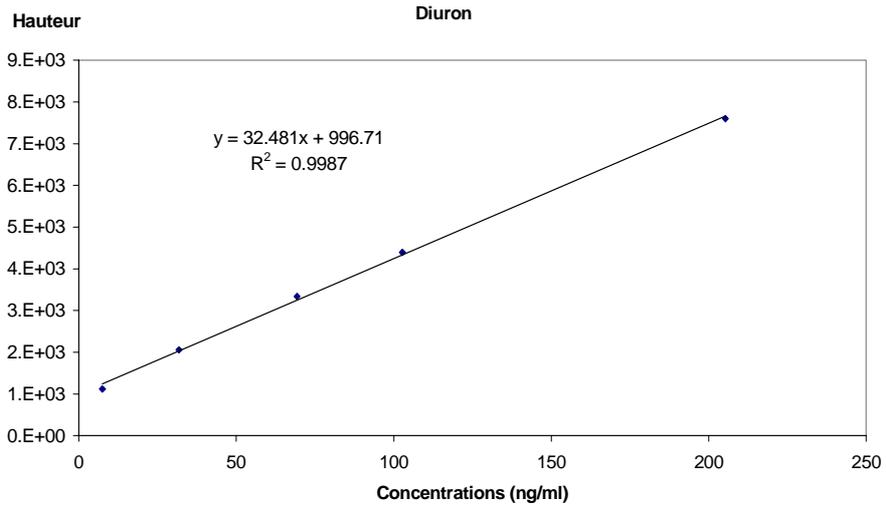
X-2-2-Résultats

Temps de rétention (Tr) et limite de détection de l'appareil (LD, S/B = 3)

Composés	Tr (min)	LD (pg)
Carbendazime (Varian)	39,4	0,4
Carbendazime (HP)	52,8	0,9
Diuron	45,9	1,5
Cis-perméthrine	52,8	0,2
Trans-perméthrine	53,4	0,2

Droite d'étalonnage





X-3-Conditions d'analyse de la PFB-carbendazime, de l'Irgarol, de l'octhiline et de la perméthrine par GC-MS-SIM

X-3-1-Paramètres

Appareil	Varian CP 3800
Colonne	DB-5 - ϕ 0,25 mm x 60 m L, 0,25 μ m film
Injecteur	Varian 1079 PTV
Source	70 eV
Détecteur	Quadrupole
Volume injection	1 μ l

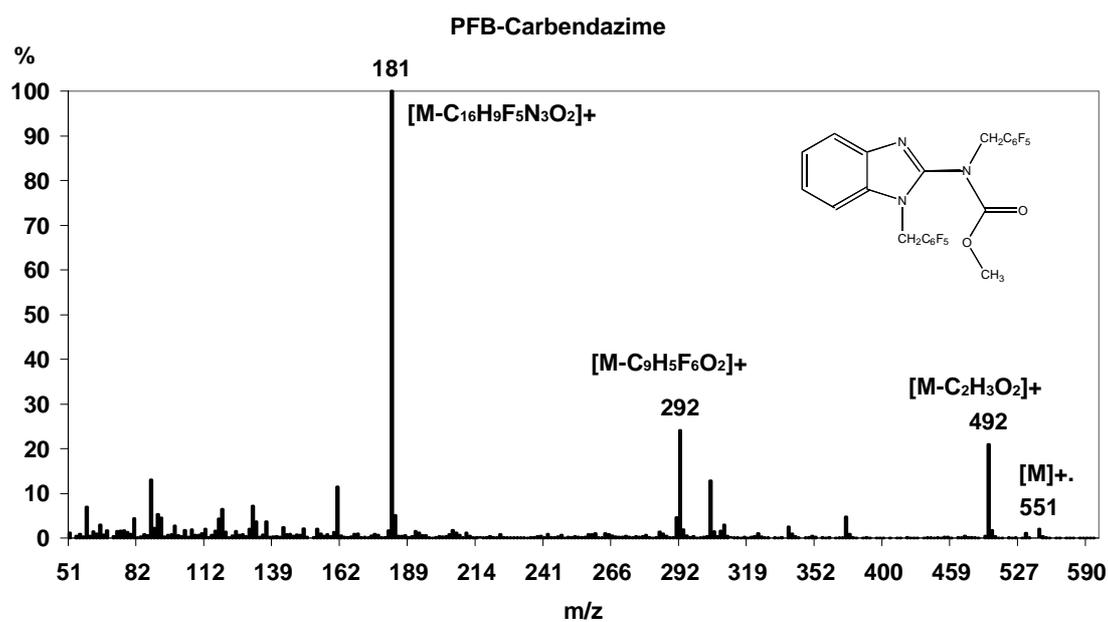
Composés	Masse (m/z) et abondance relative	Injecteur	Programme du four
Carbendazime	EI ⁺ 181 : 100 292 : 25 492 : 21	85 °C pendant 0,2 min 100 °C/min jusqu'à 250 °C	80 °C pendant 0,5 min 50°C/min jusqu'à 150 °C 150 °C pendant 1 min 2,5 °C/min jusqu'à 240 °C 240°C pendant 20 min
Irgarol 1051[®]	EI ⁺ 182 : 100 196 : 26 238 : 43 253 : 67	85 °C pendant 0,2 min 100 °C/min jusqu'à 250 °C	80 °C pendant 1 min 8 °C/min jusqu'à 190 °C 190 °C pendant 30 min
Octhiline	EI ⁺ 101 : 100 114 : 62 213 : 14	250 °C	80 °C pendant 1 min 40 °C/min jusqu'à 150 °C 3 °C/min jusqu'à 220 °C
Perméthrine	NCI (CH ₄) 207 : 100 209 : 75 211 : 12	250 °C	80 °C pendant 0,5 min 50 °C/min jusqu'à 150 °C 150 °C pendant 1 min 2,5 °C/min jusqu'à 285 °C

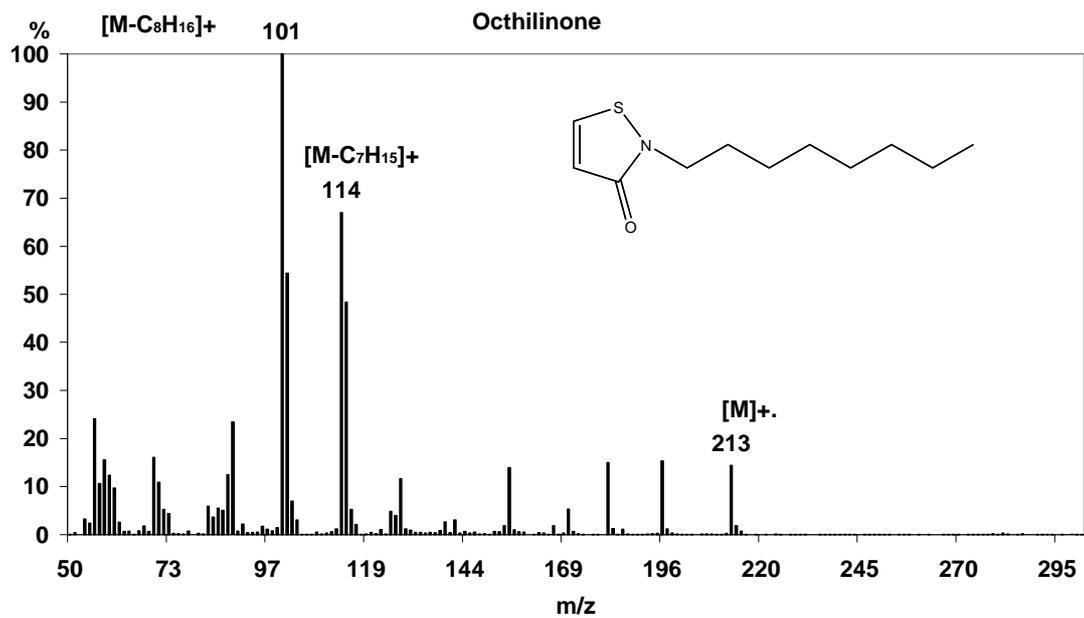
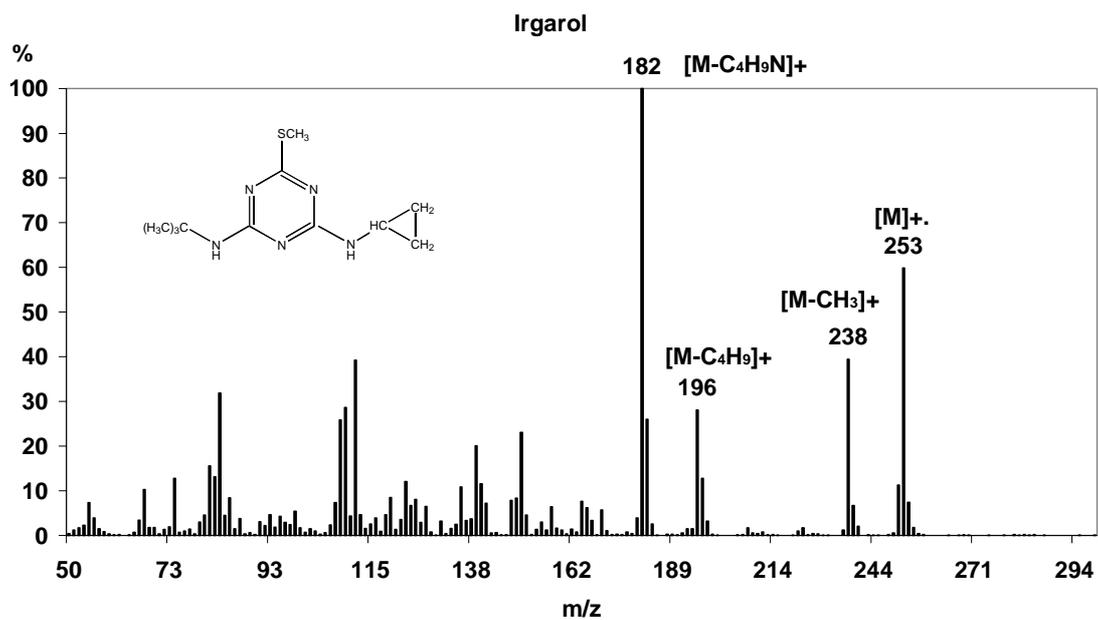
X-3-2-Résultats

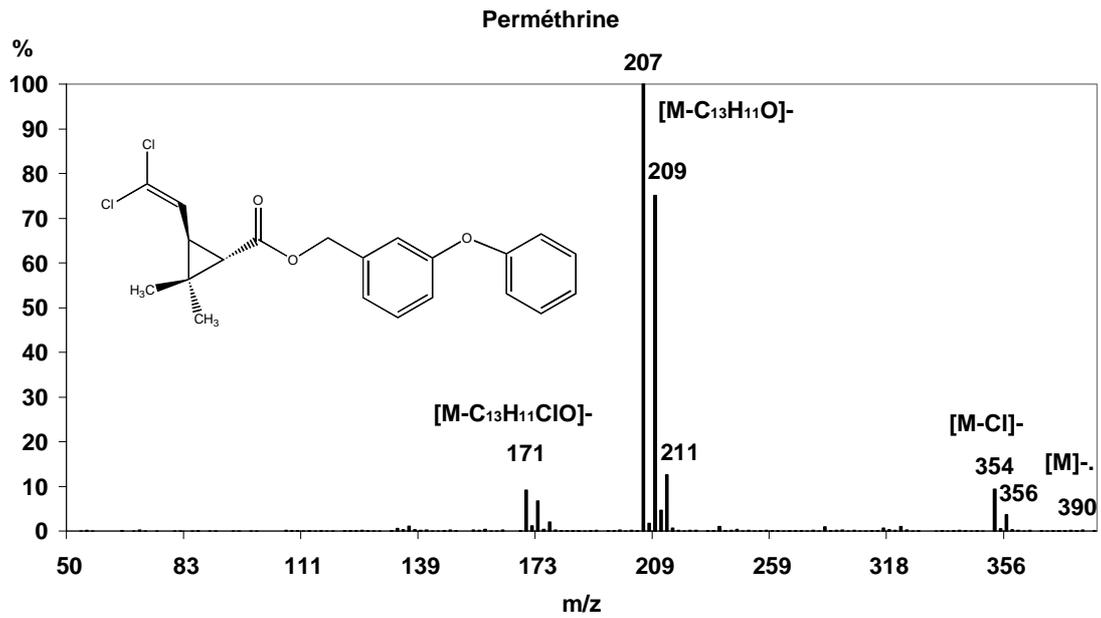
Temps de rétention (Tr) et limite de détection de l'appareil (LD, S/B = 3)

Composés	Tr (min)	LD (pg)
Carbendazime	53,1	3
Irgarol 1051 [®]	38,8	7
Oclothionone	19,4	16
Cis-permethrine	52,8	0,5
Trans-permethrine	53,4	0,8

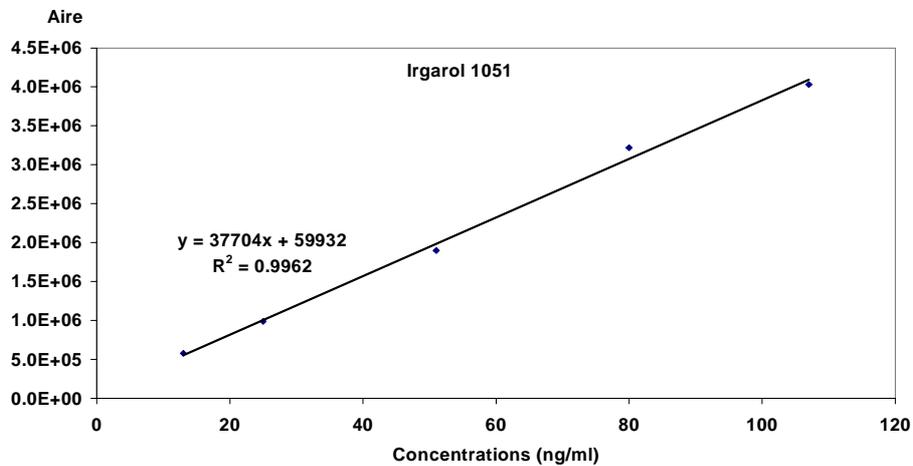
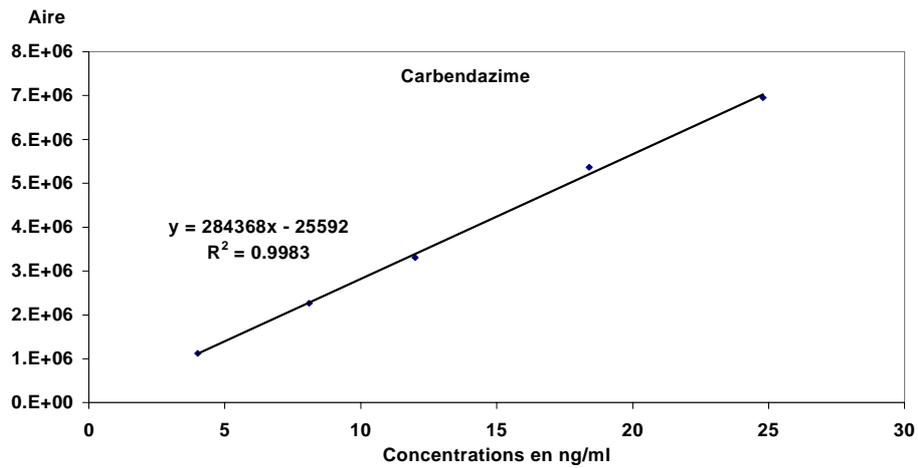
Spectre de masse

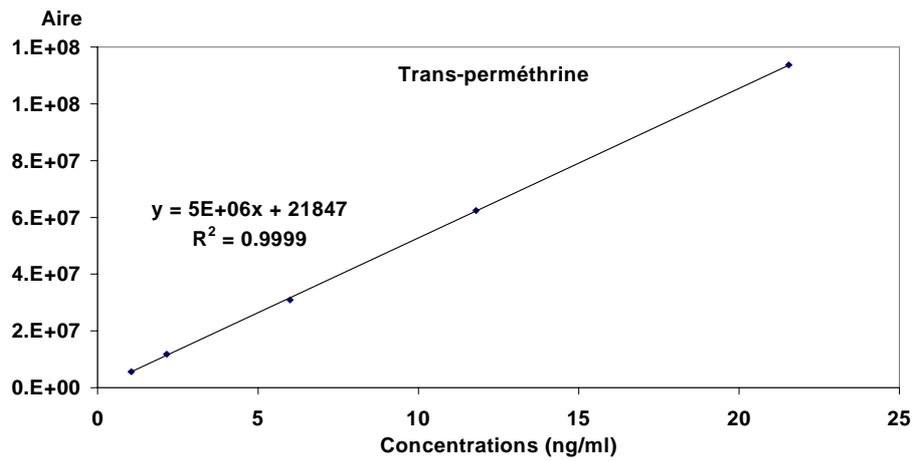
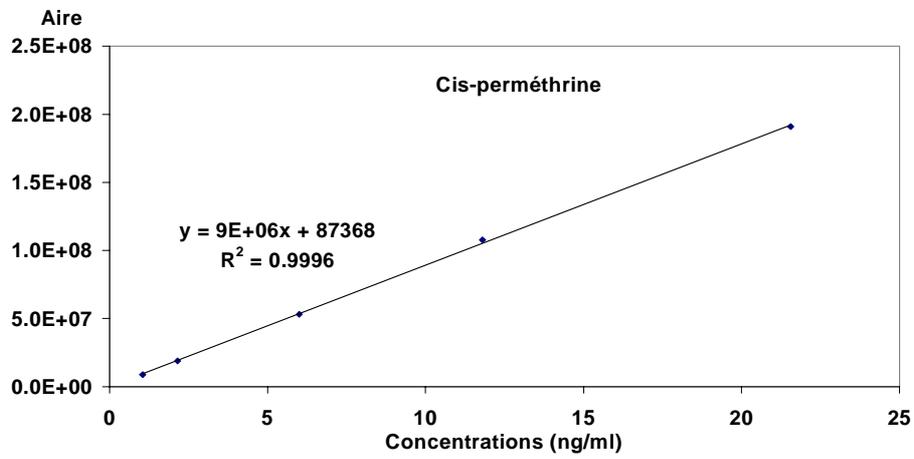
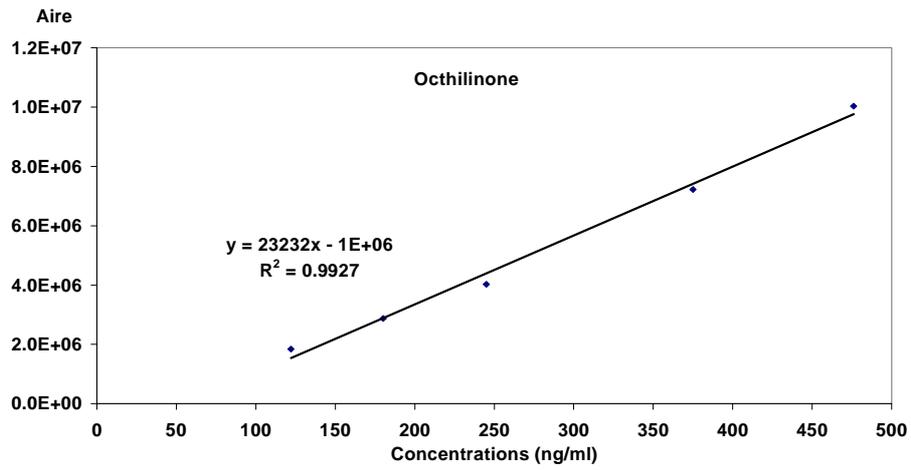






Droite d'étalonnage





ANNEXE XI : PROTOCOLE D'ANALYSE DES FILTRES UV DANS LES BOUES

XI-1-Extraction

Produits

Ether diéthylique- p.a Merck
Pentane - Romil super-purity
Dichlorométhane - Romil super-purity
Acétone - Romil super-purity
Chlorure de sodium - Merck
Sulfate de sodium- Merck
Eau MilliQ

Matériel	Verrerie
Balance analytique 1 spatule Evaporateur rotatif	1 cylindre gradué de 50 ml X tube à centrifuger de 100 ml X ballon cœur de 250 ml X pipette pasteur X entonnoir 3 erlenmeyer à bouchon

Mode opératoire

Préparer les mélanges pentane/acétone (50/50, v/v), pentane/éther diéthylique (50/50, v/v) et éther/dichlorométhane (80/20) dans des erlenmeyers à bouchon.

Diluer à l'aide d'eau MilliQ les boues afin d'avoir une teneur de 3% en matière sèche.

Dans un tube à centrifuger verser 60 g de boue liquide à 3% maximum de matière sèche, 3 g de chlorure de sodium puis ajouter 20 ml du mélange pentane/acétone. Agiter 30 min à 340 puis centrifuger 10 min à 2500 tours/min. La phase organique est récupérée dans le ballon de 250 ml après séchage sur un entonnoir de sulfate de sodium. Répéter l'extraction 2 fois avec 20 ml du mélange pentane/éther diéthylique puis une fois avec 20 ml du mélange éther diéthylique/dichlorométhane.

Réduire le volume à 1 ml à l'évaporateur rotatif ($T^{\circ} = 40^{\circ}\text{C} - P_{\text{atm}}$) puis à sec au jet d'azote. Redissoudre dans 1 ml d'hexane pour purifier l'extrait sur colonne de gel de silice.

XI-2-Purification sur colonne de gel de silice

Produit

Gel de silice 60 (70-230 mesh) - Merck
Sulfate de sodium - Merck
Ether diéthylique - p.a. Merck
Hexane - Romil super-purity
Méthanol - Romil super-purity

Eau MilliQ

Matériel	Verrerie
Balance analytique Spatule Evaporateur rotatif Evaporateur à flux d'azote Pipettes pasteur	X colonne en verre (20cm x 1cm) 2X ballon cœur de 100 ml X + 1 bêcher de 50 ml X réservoir 2 erlenmeyer à bouchon Cylindre gradué de 50 ml

Préparation de l'adsorbant

Le gel de silice est activé à 180°C pendant 15 heures, refroidi à température ambiante dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Ajouter 1,5% en poids d'eau MilliQ, agiter 30 minutes puis laisser reposer 6h avant utilisation.

Préparation de la colonne

Remplir avec de l'hexane une colonne de chromatographie équipée d'un robinet et préalablement munie d'un manchon de laine de verre. Peser 5 g de gel de silice et ajouter un peu d'hexane pour bien homogénéiser le mélange hexane-silice. Verser lentement pour éviter des bulles d'air et tasser en tapotant sur la colonne. Ajouter 1 cm de sulfate de sodium anhydre. Tasser. Vider l'hexane jusqu'à environ 0,5 cm du niveau supérieur du sulfate de sodium.

Mode opératoire

Doser les mélange hexane/éther diéthylique (90/10, v/v) et (60/40, v/v).

Ajouter l'extrait concentré avec une pipette Pasteur. Eluer jusqu'à 0,5 cm. Rincer trois fois le ballon avec 1 ml d'hexane. Eluer presque à sec.

Puis faire les éluions suivantes :

- 20 ml d'hexane : le contenu du bêcher est à jeter
- 20 ml du mélange hexane/éther diéthylique (90/10, v/v): fraction à jeter
- 50 ml du mélange hexane/éther diéthylique (90/10, v/v): récupérer cette fraction contenant l'OMC, le 4-MBC et l'OC dans un ballon de 100 ml - Concentrer à 1 ml à l'évaporateur rotatif (40°C/330 bar) puis à sec au jet d'azote et redissoudre dans l'acétate d'éthyle pour analyser en GC/MS.
- 20 ml du mélange hexane/éther diéthylique (60/40, v/v): fraction à jeter
- 50 ml du mélange hexane/éther diéthylique (60/40, v/v): récupérer cette fraction contenant l'OT dans un ballon de 100 ml - Concentrer à 1 ml à l'évaporateur rotatif (40°C/570 bar) puis à sec au jet d'azote et redissoudre dans l'éthanol pour analyser en HPLC/DAD.

ANNEXE XII : ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES FILTRES UV

XII-1-Analyse GC-MS du 4-MBC, de l'OMC et de l'OC

XII-1-1-Généralités

Produits

Acétate d'éthyle - Romil super-purity

Uvinul MBC 95 (99,7%) - BASF

Uvinul MC80N (99,9%) - BASF

Uvinul N539T (99,8%) - BASF

Généralités

Les solutions étalons sont toutes préparées dans l'acétate d'éthyle.

XII-1-2-Paramètres

Appareil	Varian CP 3800
Colonne	DB-5 - ϕ 0,25 mm x 60 m L, 0,25 μ m film
Injecteur	Varian 1079 PTV
Source	70 eV
Détecteur	Quadrupole - Impact électronique mode positif
Programme injecteur	90 °C pendant 0,2 min 100 °C/min jusqu'à 250 °C
Programme four	90 °C pendant 4 min 50°C/min jusqu'à 180 °C - 180 °C pendant 1 min 1,3°C/min jusqu'à 200 °C - 200°C pendant 1 min 1,2°C/min jusqu'à 225 °C - 225°C pendant 1 min 2°C/min jusqu'à 250 °C - 250°C pendant 1 min 50°C/min jusqu'à 300 °C - 300°C pendant 25 min

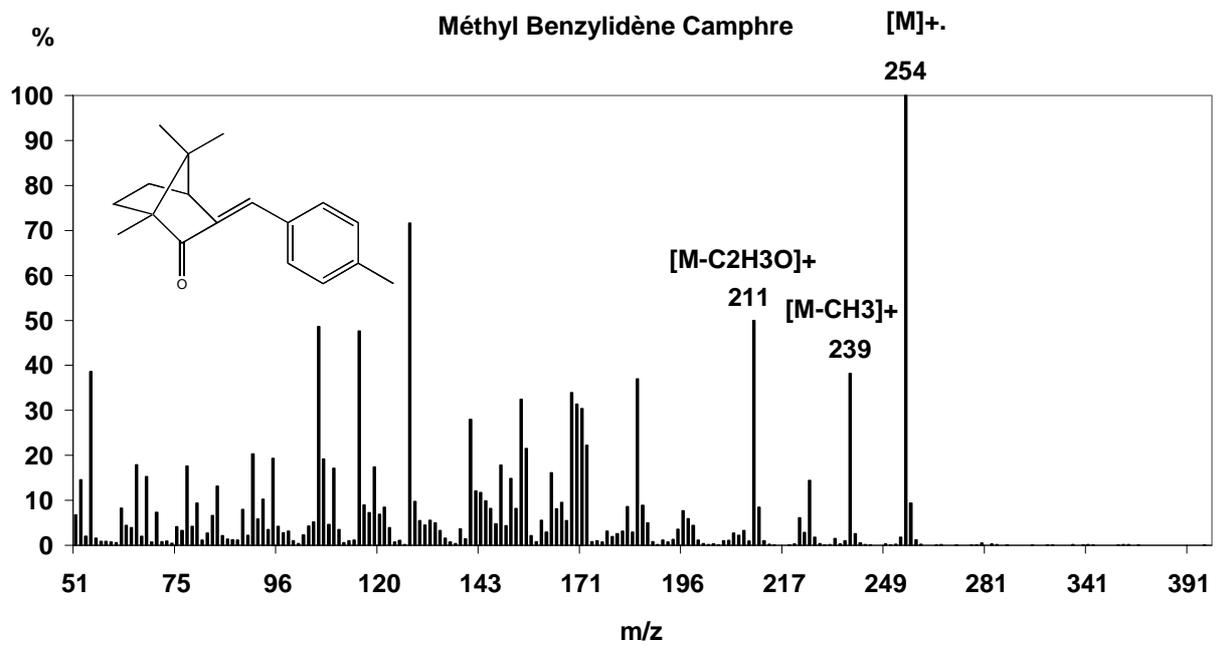
Composés	Masse (m/z)	Abondance
4-MBC	211	44
	239	32
	254	100
OMC	161	52
	178	100
	290	12
OC	232	84
	249	100
	360	54

XII-1-3-Résultats

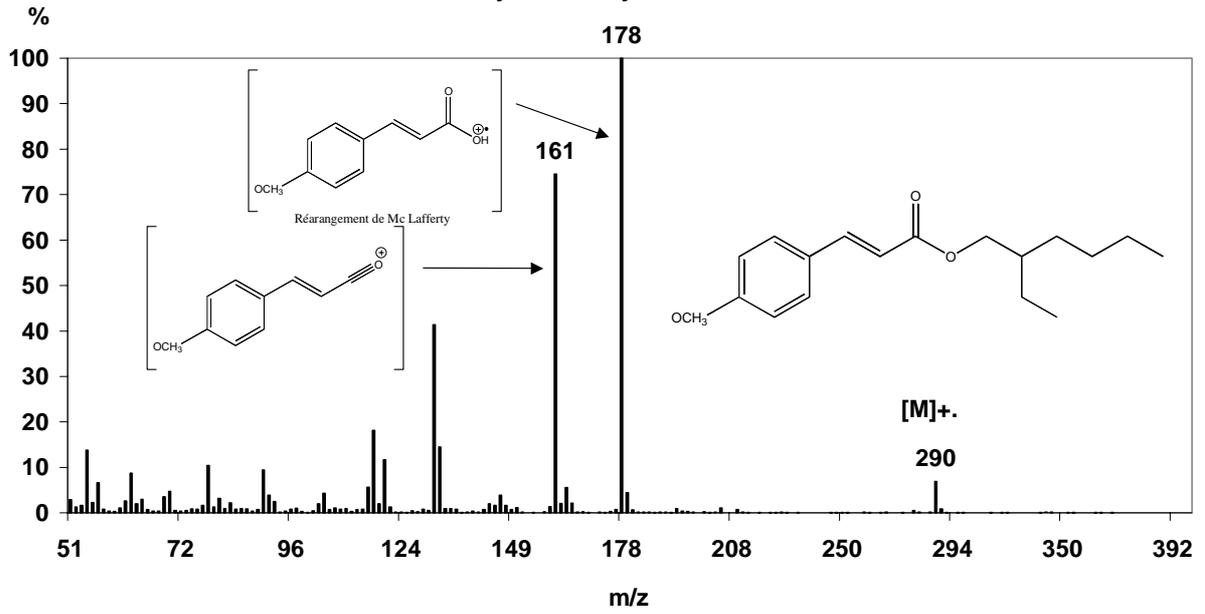
Temps de rétention (Tr) et limite de détection de l'appareil (LD)

Composés	Tr (min)	LD (pg)
Cis-4-MBC	30,0	15
Trans-4-MBC	31,8	
Cis-OMC	36,9	9
Trans-OMC	46,1	
OC	61,5	20

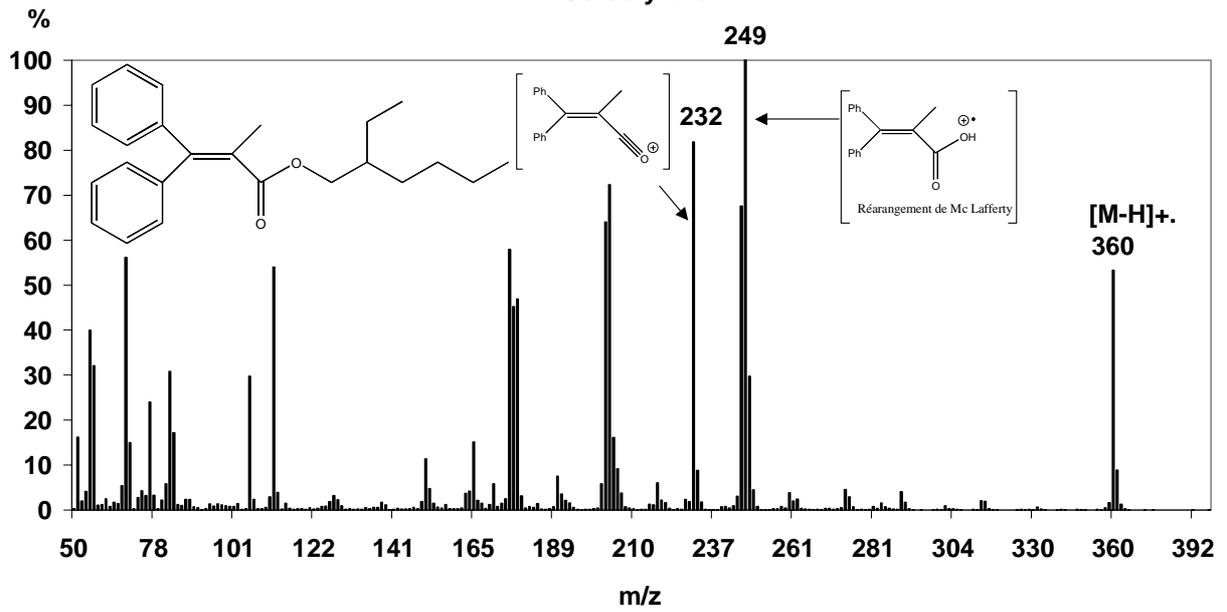
Spectre de masse



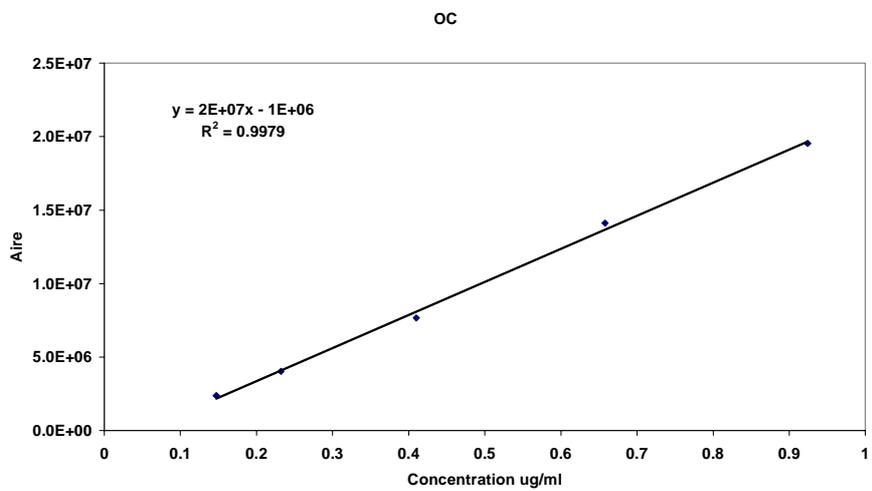
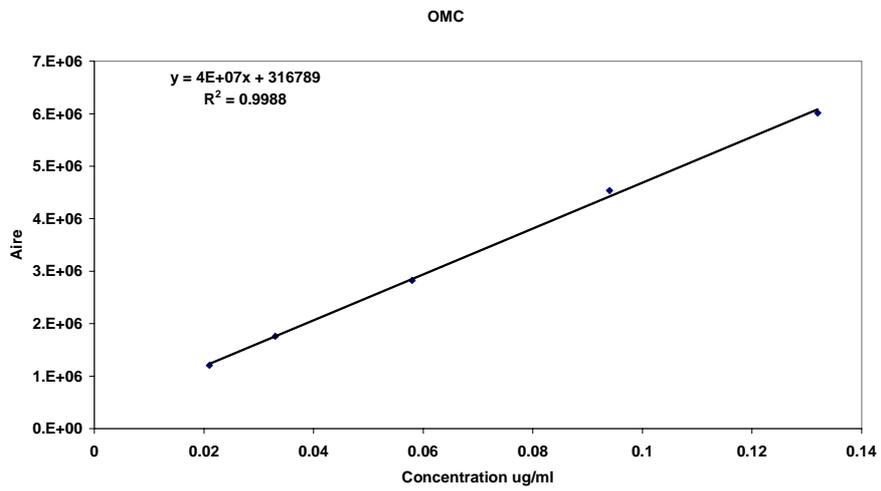
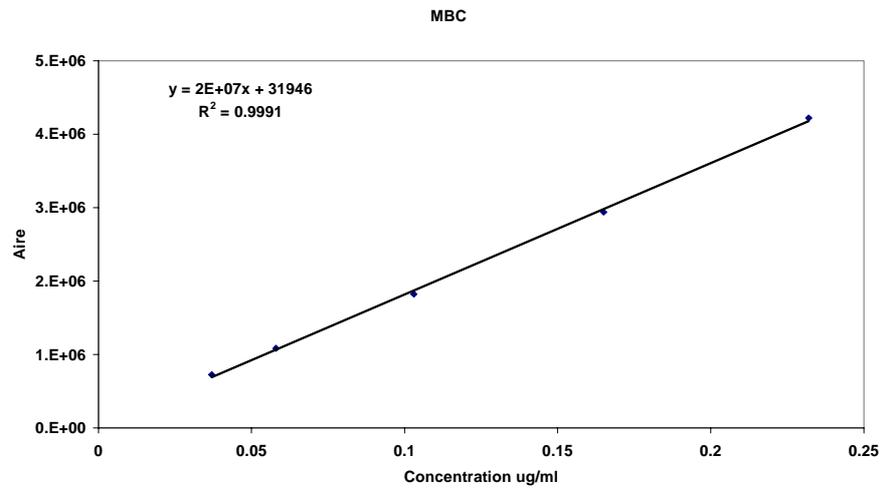
Octyle méthoxycinnamate



Octocrylène



Droite d'étalonnage



XII-2-Analyse de l'OT par HPLC DAD

XII-2-1-Généralités

Produits

Ethanol absolu - Merck
Méthanol - Romil super-purity
Eau MiliQ
Uvinul T150 - BASF

Préparation des solutions étalons

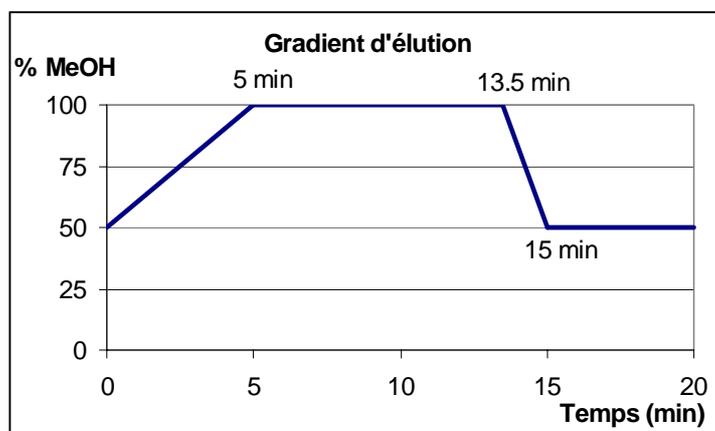
50 mg de produit sont dissous dans 30 ml d'acétate d'éthyle. Les dilutions successives sont réalisées dans l'éthanol.

Appareillage

Hewlett Packard 1050 : une pompe quaternaire, un dégazeur à membrane, un détecteur à barrette de diodes et un injecteur automatique.

XII-2-2-Paramètres

Précolonne	Cartouche Pelliguard™ LC-18 Supelco, 2 cm x 4,6 mm DI, 40 µm
Colonne	20ITP54 de Vydac C18, 250 mm L x 4,6 mm DI, 5 µm, 300 Å
Température du four	35 °C
Débit	1 ml/min
Volume d'injection	10 µL
Eluent	Eau MilliQ et méthanol
Longueur d'onde A	310 nm ± 4 nm, référence 550 nm ± 100 nm

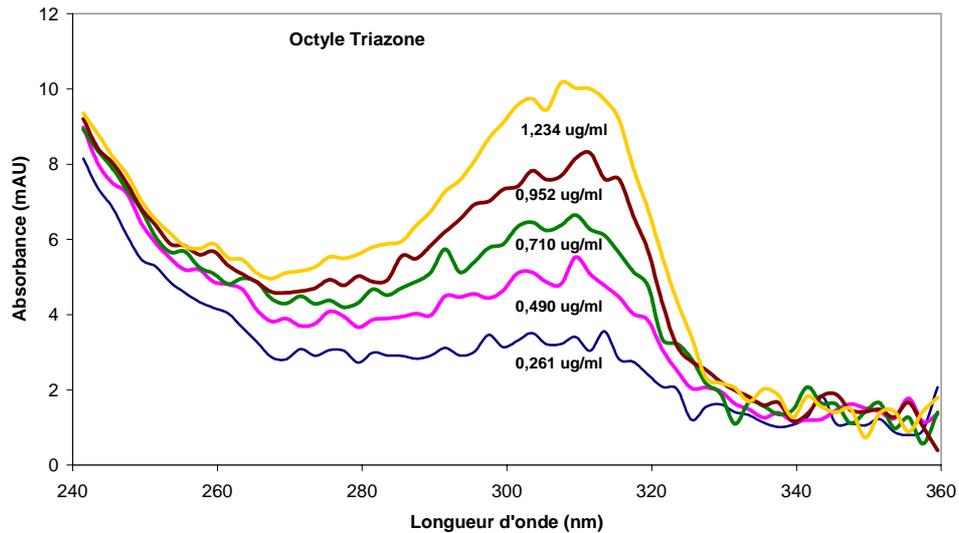


XII-2-3-Résultats

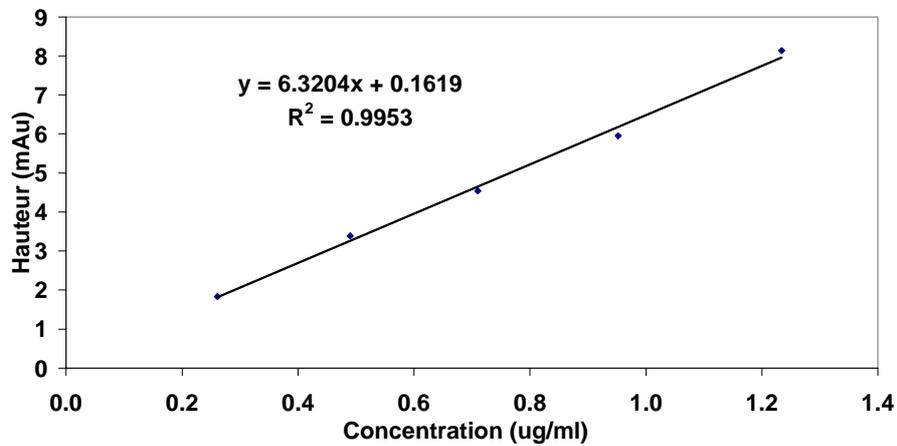
Temps de rétention (Tr) et limite de détection de l'appareil (LD, S/B = 3)

Tr (min)	LD (ng)
10,6	1,55

Spectres d'adsorbance obtenus avec la barrette de diodes



Droite d'étalonnage



XII-3-Analyse de l'OT par LC-MS-MS

XII-3-1-Appareillage

- Injecteur automatique et pompe : Waters Alliance 2695
- Détecteur UV : Waters 2487
- Détecteur MS : Quattro LC Micromass, Waters

XII-3-2-Paramètres

Colonne	Aquasil TM , C18, 150 mm L x 0,2 mm DI, 3 µm, 100 Å
Température du four	25 °C
Débit	0,2 ml/min
Volume d'injection	5 µL
Eluent	Méthanol / acide acétique 0,2% (v/v)
λ en UV	210 nm
Mode	Positif
Interface	Electrospray
Gaz de collision	Argon (3,1.10 ⁻³ mbar)
Transitions	823,7 > 308,2 - Dwell time : 0,2 secondes - Vc ^a : 90V- Ec ^b : 70eV 823.7 > 487,3 - Dwell time : 0,2 secondes - Vc : 90 V- Ec : 60 eV 823.7 > 599.4 - Dwell time : 0,2 secondes - Vc : 90 V- Ec : 50 eV 823.7 > 711.4 - Dwell time : 0,2 secondes - Vc : 90 V- Ec : 45 eV

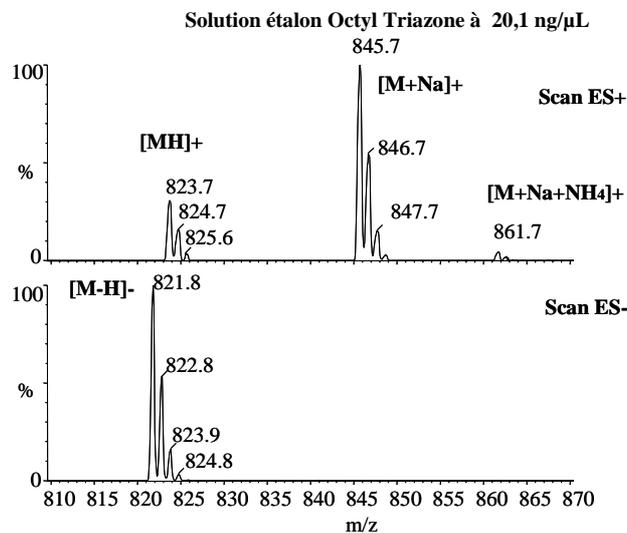
- a. Voltage du cône
- b. Energie de collision

XII-3-3-Résultats

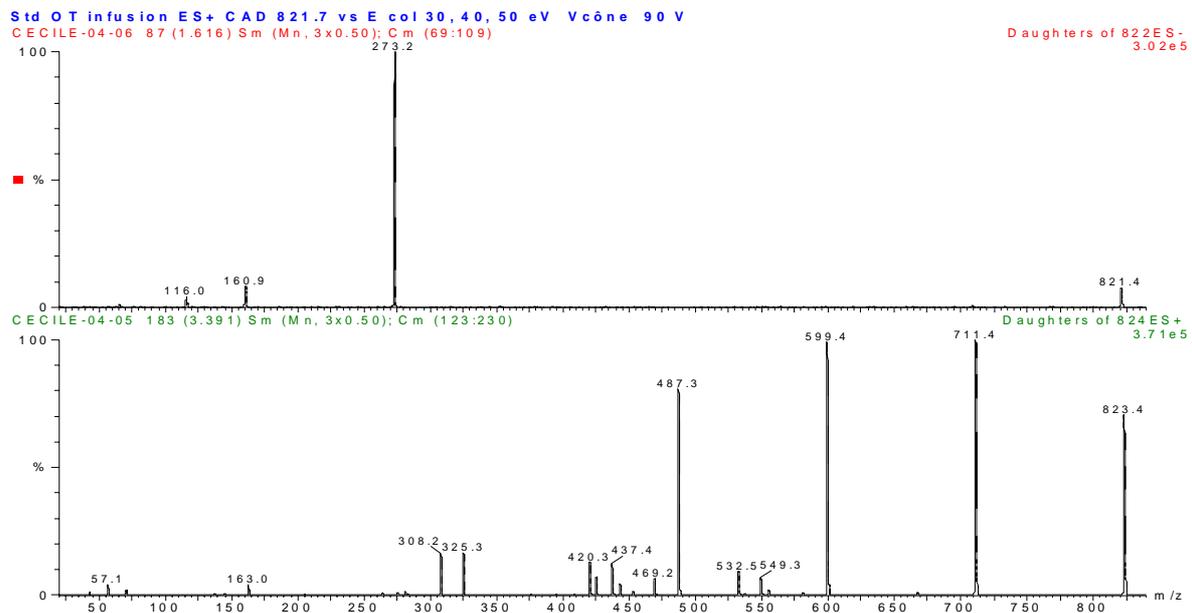
Temps de rétention (Tr) et limite de détection de l'appareil (LQ, S/B = 10)

Tr (min)	LQ (ng)
11	0,1

Spectre de masse en mode positif (haut) et en mode négatif (bas) enregistrés entre 150 et 1500 unités de masse (uma)



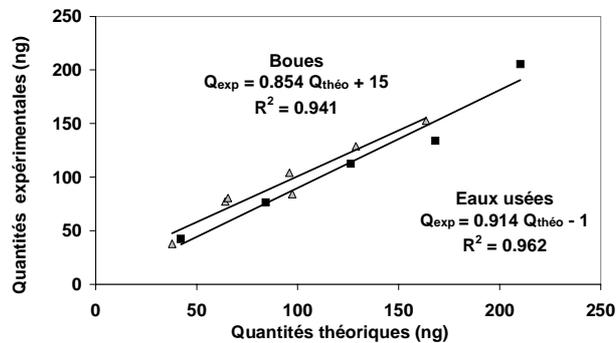
Spectres CAD des ions MH+ (bas) et [M-H]- (haut) à environ 75 eV



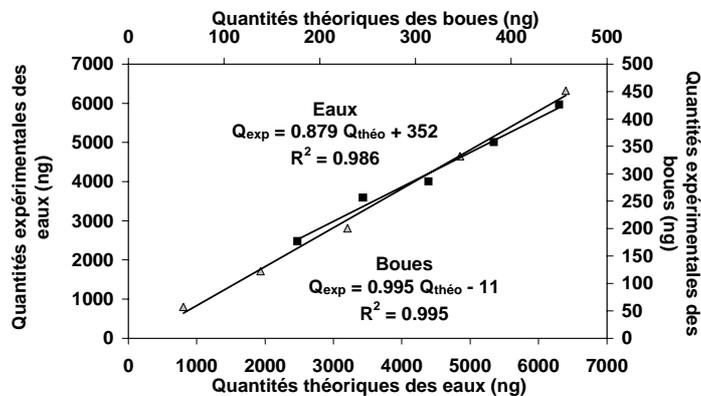
ANNEXE XIII : REGRESSIONS LINÉAIRES DES DOPAGES

▲ Boues ■ Eaux usées

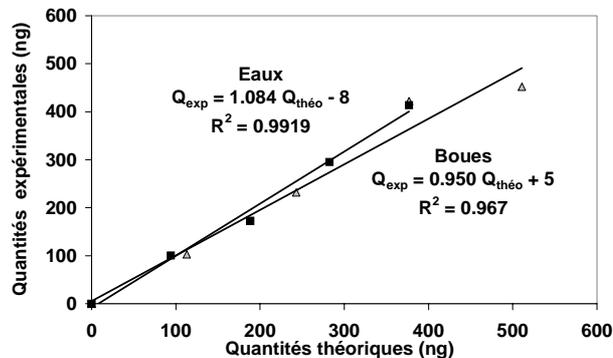
Carbendazime



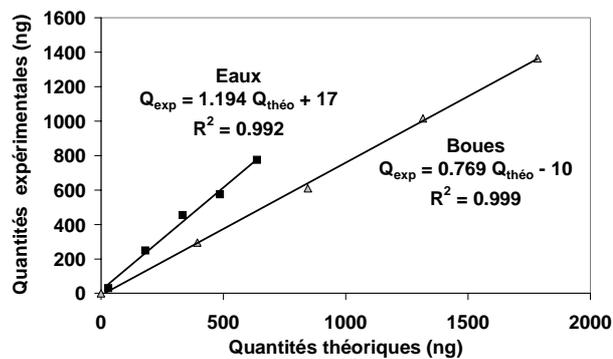
Diuron



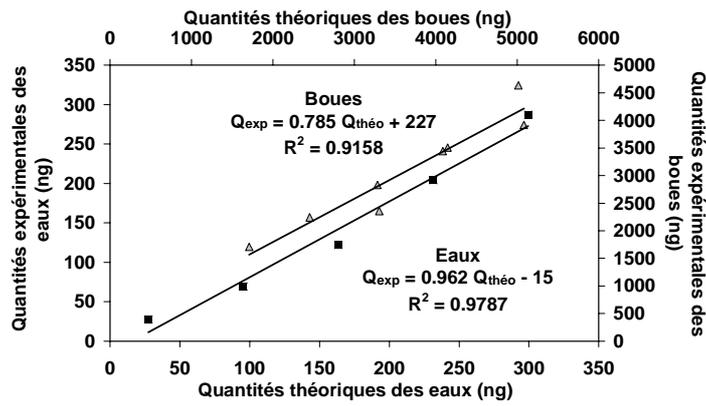
Irgarol



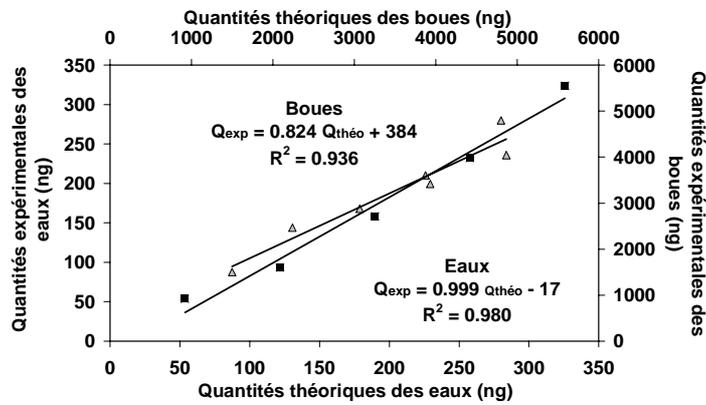
Octhilinone



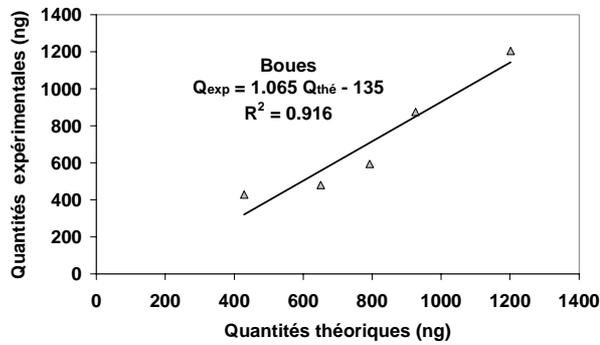
Cis-perméthrine



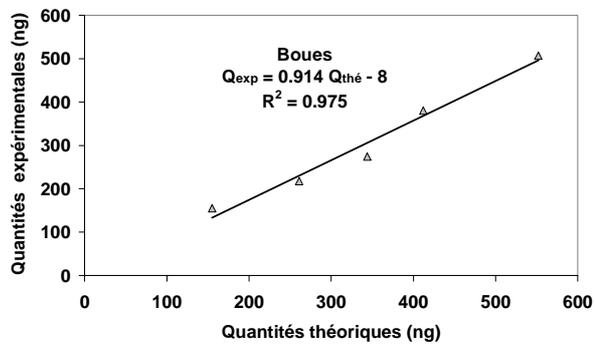
Trans-perméthrine



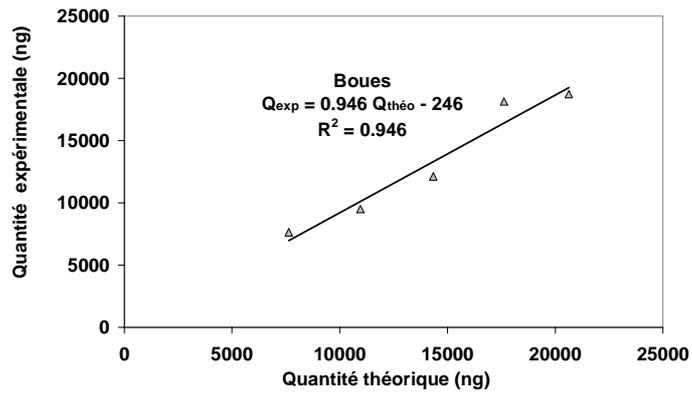
TBT



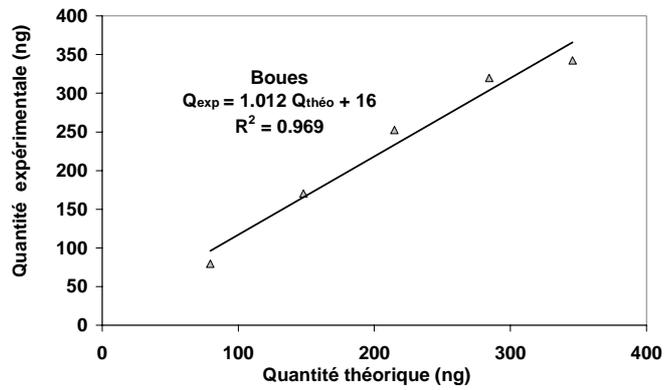
TPT



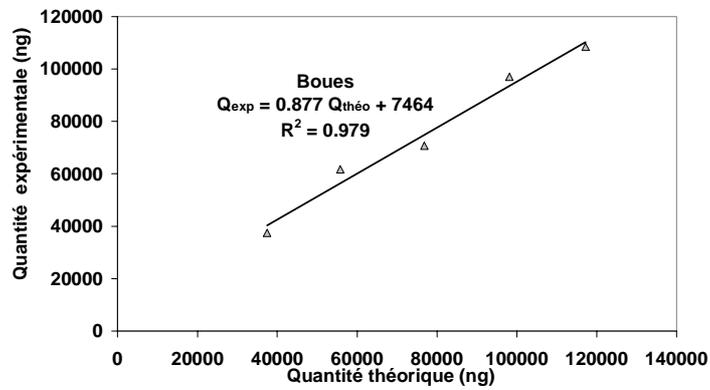
4-MBC



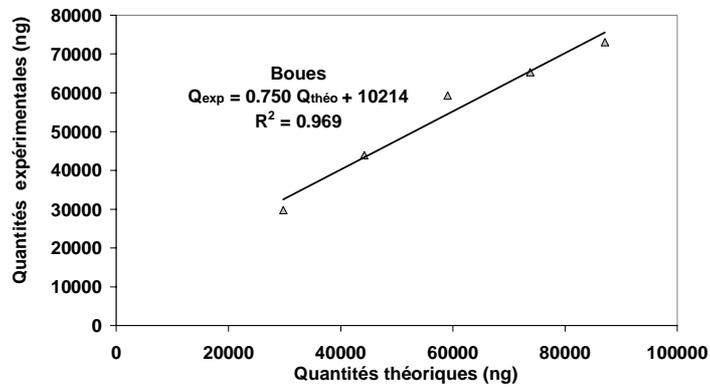
OMC



OC



OT



**ANNEXE XIV : CONCENTRATIONS¹ DES BIOCIDES EN 2001 DANS
LES BOUES DE STEPS DES DIFFÉRENTS SITES DU RÉSEAU
D'OBSERVATION**

Sites	Dates	Carbendazime		Diuron	Irgarol 1051 ®	Cis- Perm.	Trans- Perm.	Ratio Cis/trans	TBT	TPT
		ECD	MS							
A11	23 jan.	1,5	1,7	0,7	nd	16,8	10,0	1,7	125*	283*
	09 mai	2,0	1,6	5,7	nd	39,1	22,6	1,7	23	18
A12	11 jan.	2,7	2,9	2,7	nd	59,5	36,7	1,6	180	nd
	07 mai	6,4	9,2	3,6	nd	71,3	37,2	1,9	172	nd
A15	16 jan.	2,0	2,2	2,7	nd	50,3	12,6	4,0	116	13
	07 mai	1,5	1,9	1,8	nd	34,2	27,7	1,5	24	nd
A16	16 jan.	2,8	2,1	0,6	nd	7,2	2,9	2,5	193	nd
	07 mai	4,0	4,9	0,9	nd	13,5	23,9	0,6	44	nd
B11	11 jan.	6,8	8,1	15,0	nd	80,1	102,5	0,8	505	33
	07 mai	4,2	5,2	13,5	nd	74,6	81,4	0,9	83	4
B14	16 jan.	8,8	9,2	2,6	nd	127,0	88,6	1,4	138	40
	09 mai	2,0	2,1	6,0	nd	133,6*	78,9*	1,7	19	12
B16	21 fév.	19,2	21,1	16,4	20,1	64,8	88,1	0,7	38	nd
	08 mai	5,2	5,0	7,7	nd	36,0	26,8	1,3	24	nd
B25	17 jan.	19,1	21,3	3,2	30,4	55,6	30,3	1,8	648	nd
	08 mai	12,7	11,3	5,7	3,3	82,7	65,6	1,3	137	10
C2	16 jan.	4,2	4,3	22,0	nd	38,2	45,0	0,8	324	35
	09 mai	3,2	2,9	11,1	nd	20,5	33,2	0,6	46	nd
C4	17 jan.	5,1	5,7	15,1	1,5	22,3	14,3	1,6	166	33
	08 mai	5,9	5,8	17,3	nd	53,7	37,3	1,4	103	5
C5	17 jan.	5,5	5,4	10,1	1,6	27,4	23,4	1,2	126	nd
	08 mai	5,0	5,8	5,5	nd	44,9	43,4	1,0	31	nd
C9	17 jan.	4,9	3,7	43,6	7,2	62,7	34,5	1,8	166	nd
	08 mai	17,6	20,1	13,5	5,9	110,3	64,8	1,7	117	nd
Moyenne		6,3	6,8	9,5	2,9	55,3	42,8	1,5	148	20
Médiane		5,0	5,1	5,9	0,0	52,0	35,6	1,5	121	0,0
Minimum		1,5	1,6	0,6	nd	7,2	2,9	0,6	19	nd
Maximum		19,2	21,3	43,6	30,4	133,6	102,5	4,0	648	283

* confirmation des concentrations par GC/MS

nd : non détecté (égal à zéro pour le calcul de la moyenne et de la médiane)

1. Unité : µg/kg PS

**ANNEXE XV : CONCENTRATIONS¹ DES FILTRES UV EN 2001 DANS
LES BOUES DES STEPS DES DIFFÉRENTS SITES DU RÉSEAU
D'OBSERVATION**

Sites	Dates	Piscines	4-MBC		OMC		OC	OT
			Trans	Cis	Trans	Cis		
A11	23 jan.	0	265	16	40	19	847	1853
	02 juil.		247	5	45	4	900	2747
A12	11 jan.	0	391	26	72	22	1408	1274
	25 juil.		975	24	33	14	1590	6267
A15	16 jan.	0	614	43	31	41	1189	1342
	25 juil.		591	31	13	20	2483	2631
A16	16 jan.	0	139	9	19	8	322	685
	02 juil.		190	6	35	4	535	1353
B11	11 jan.	1	230	21	80	23	6438	3502
	02 juil.		843	43	80	26	7859	3953
B14	16 jan.	0	1999	68	55	61	6299	4781
	18 juil.		2230	84	63	24	6928	7345
B16	21 fév.	0	2765	352	204	nd*	4400	1003
	03 juil.		1168	173	392	nd	2583	2334
B25	17 jan.	1	2793	21	46	23	7763	11073
	03 juil.		3287	53	52	80	4280	5823
C2	16 jan.	1	3493	31	25	169	3736	3324
	02 juil.		2759	60	60	237	4358	3425
C4	17 jan.	1	2124	22	143	14	1831	4194
	03 juil.		1461	29	16	20	1799	4312
C5	17 jan.	2	2191	17	7	5	1802	2245
	03 juil.		1090	32	14	13	1596	2785
C7**	21 nov.	2	1610	46	100	6	10034	9531
	25 aout		4910	66	105	9	18738	27736
C9	17 jan.	2	2653	27	52	59	2802	3407
	03 juil.		4460	100	101	77	6934	12156
C12**	21 nov.	?	2190	68	54	95	10948	6466
	25 aout		557	49	49	20	14953	16933
Moyenne			1777		110		4834	5517
Médiane			1573		99		3269	3463
Minimum			148		12		322	685
Maximum			4976		392		18738	27736

* nd : non détecté

** échantillonnés en 2003

1. Unités : µg/kg PS

ANNEXE XVI : CONCENTRATIONS DE LA CARBENDAZIME ET DE LA PERMÉTHRINE DANS LES EAUX DES STEPS DE MITTLERES EMMENTAL ET DE CHEVILLY

XVI-1- Mittleres Emmental¹

Eaux usées
ng/L

Echantillon	269	276	285	292	299	307	314
Date	09/04/2002	10/04/2002	11/04/2002	12/04/2002	13/04/2002	21/04/2002	22/04/2002
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	39.5	54.2	269.3	217.8	57.1	49.8	91.7
Trans-perméthrine	76.4	75.1	504.4	350.8	104.1	79.0	138.7
Perméthrine	115.9	129.3	773.7	568.6	161.2	128.8	230.4
Carbendazime	108.7	637.0	645.4	877.2	899.6	923.5	579.2
cis/trans	0.5	0.7	0.5	0.6	0.5	0.6	0.7

Eaux après décanteur primaire
ng/L

Echantillon	270	277	286	293	300	308	315
Date	09/04/2002	10/04/2002	11/04/2002	12/04/2002	13/04/2002	21/04/2002	22/04/2002
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	35.1	41.0	137.1	127.2	43.1	43.5	78.9
Trans-perméthrine	92.0	62.8	316.7	214.1	68.0	68.2	113.8
Perméthrine	127.1	103.8	453.9	341.2	111.1	111.8	192.7
Carbendazime	63.1	693.5	746.0	867.4	944.7	508.7	479.6
cis/trans	0.4	0.7	0.4	0.6	0.6	0.6	0.7

Eaux épurées
ng/L

Echantillon	271	278	287	294	301	309	316
Date	09/04/2002	10/04/2002	11/04/2002	12/04/2002	13/04/2002	21/04/2002	22/04/2002
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	4.7	5.5	14.6	9.1	6.0	7.5	5.2
Trans-perméthrine	7.4	11.1	17.2	11.5	7.3	9.3	6.8
Perméthrine	12.1	16.6	31.8	20.6	13.3	16.8	12.0
Carbendazime	47.8	185.0	563.6	982.1	948.9	381.3	136.2
cis/trans	0.6	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

XVI-2-Chevilly

Eaux usées
ng/L

Echantillon	203	206	209	212	215	218	221
Date	03/04/2001	04/04/2001	05/04/2001	06/04/2001	07/04/2001	08/04/2001	09/04/2001
jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	91.8	132.9	41.4	39.8	95.0	54.1	37.4
Trans-perméthrine	148.8	242.1	86.1	64.6	154.5	93.9	71.1
Perméthrine	240.6	375.0	127.5	104.4	249.5	147.9	108.5
Carbendazime	11.8	15.3	20.0	13.9	21.9	20.0	16.8
cis/trans	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5

Eaux épurées
ng/L

Echantillon	204	207	210	213	216	219	222
Date	03/04/2001	04/04/2001	05/04/2001	06/04/2001	07/04/2001	08/04/2001	09/04/2001
jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	2.2	2.7	LD	LD	LQ	LD	LQ
Trans-perméthrine	3.1	1.5	LD	LD	1.7	LD	LQ
Perméthrine	5.2	4.2	LD	LD	1.7	LD	LQ
Carbendazime	3.6	4.9	10.1	7.6	10.8	11.2	11.1
cis/trans	0.7	1.8					

1. La date correspond au jour de prélèvement

ANNEXE XVII : FLUX JOURNALIER DE LA CARBENDAZIME ET DE LA PERMÉTHRINE SUR LES STEPS DE MITTLERES EMMENTAL ET DE CHEVILLY

XVII-1-Mittleres Emmental

Eaux usées
mg/j

Echantillon	269	276	285	292	299	307	314
Date	09/04/2002	10/04/2002	11/04/2002	12/04/2002	13/04/2002	21/04/2002	22/04/2002
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	312	422	2'070	1'739	549	350	713
Trans-perméthrine	604	585	3'879	2'801	1'002	556	1'080
Perméthrine	916	1'007	5'949	4'540	1'551	906	1'793
Carbendazime	859	4'958	4'963	7'006	8'656	6'497	4'508

Eaux après décanteur primaire
mg/j

Echantillon	270	277	286	293	300	308	315
Date	09/04/2002	10/04/2002	11/04/2002	12/04/2002	13/04/2002	21/04/2002	22/04/2002
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	282	324	1'074	1'026	417	308	625
Trans-perméthrine	738	497	2'480	1'727	658	483	901
Perméthrine	1'020	822	3'554	2'752	1'075	791	1'526
Carbendazime	507	5'489	5'841	6'996	9'138	3'601	3'799

Eaux épurées
mg/j

Echantillon	271	278	287	294	301	309	316
Date	09/04/2002	10/04/2002	11/04/2002	12/04/2002	13/04/2002	21/04/2002	22/04/2002
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	37	43	112	72	57	52	41
Trans-perméthrine	59	87	132	91	70	65	53
Perméthrine	95	129	245	163	127	117	94
Carbendazime	378	1'442	4'346	7'804	9'065	2'654	1'062

XVII-2-Chevilly

Eaux usées
mg/j

Echantillon	203	206	209	212	215	218	221
Date	03/04/2001	04/04/2001	05/04/2001	06/04/2001	07/04/2001	08/04/2001	09/04/2001
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	5,34	7,04	2,14	3,00	5,01	3,29	2,10
Trans-perméthrine	8,66	12,82	4,46	4,87	8,15	5,71	4,00
Perméthrine	14,01	19,86	6,60	7,87	13,16	9,00	6,10
Carbendazime	0,69	0,81	1,03	1,05	1,15	1,22	0,95

Eaux épurées
mg/j

Echantillon	204	207	210	213	216	219	222
Date	03/04/2001	04/04/2001	05/04/2001	06/04/2001	07/04/2001	08/04/2001	09/04/2001
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	0,13	0,14	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04
Trans-perméthrine	0,18	0,08	0,02	0,03	0,09	0,02	0,04
Perméthrine	0,30	0,22	0,04	0,06	0,12	0,05	0,07
Carbendazime	0,21	0,26	0,53	0,57	0,57	0,68	0,62

ANNEXE XVIII : CONCENTRATIONS DANS LES BOUES DES STEPS DE MITTLERES EMMENTAL ET DE CHEVILLY

XVIII-1-Mittleres Emmental¹

Boues épaissies

µg/kg PS

Echantillon	272	279	288	295	302	310	317
Date	10.04.2002	11.04.2002	12.04.2002	13.04.2002	14.04.2002	22.04.2002	23.04.2002
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	84.18	71.99	95.37	240.37	223.49	165.99	128.62
Trans-perméthrine	95.18	136.95	106.61	215.73	245.82	195.70	143.81
Perméthrine	179.36	208.94	201.97	456.10	469.31	361.69	272.43
Carbendazime	38.47	41.92	18.56	116.42	183.40	107.24	18.24
cis/trans	0.88	0.53	0.89	1.11	0.91	0.85	0.89

Boues activées

µg/kg PS

Echantillon	274/284/290	297/304	312	319
Date	9.-11.4.2002	12.-13.4.2002	21.04.2002	22.04.2002
Jour	Ma-je	Ve-Sa	Di	Lu
Cis-perméthrine	48.16	49.35	86.21	70.49
Trans-perméthrine	38.59	70.80	61.76	55.70
Perméthrine	86.76	120.15	147.97	126.19
Carbendazime	67.81	192.34	52.89	46.18
cis/trans	1.25	0.70	1.40	1.27

Concentrations boues

µg/kg PS

Echantillon	Boue hygiénisées		Boues digérées		Boues stockeur	
	283	306	281	321		
% PS	2.90%	2.15%	4.60%	9.51%		
Cis-perméthrine	161.30	130.83	142.01	136.78		
Trans-perméthrine	191.25	158.16	117.00	129.08		
Perméthrine	352.55	288.98	259.01	265.86		
Carbendazime	93.88	143.21	22.95	35.92		
cis/trans	0.84	0.83	1.21	1.06		

XVIII-2-Chevilly

Boues fraîches

µg/kg PS

Echantillon	205	208	211	214	217	220	223
Date	03.04.2001	04.04.2001	05.04.2001	06.04.2001	07.04.2001	08.04.2001	09.04.2001
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	24.0	43.4	28.2	45.0	40.3	30.0	18.5
Trans-perméthrine	26.9	52.3	27.4	44.0	33.1	24.1	14.2
Perméthrine	50.9	95.7	55.5	89.0	73.4	54.1	32.7
Carbendazime	2.0	2.4	4.3	2.0	3.2	2.0	1.7
cis/trans	0.9	0.8	1.0	1.0	1.2	1.2	1.3

Boues stockeur

µg/kg PS

Echantillon	239
Date	09.05.2001
Cis-perméthrine	39.1
Trans-perméthrine	22.6
Perméthrine	61.7
Carbendazime	1.6

1. La date correspond au jour de prélèvement

ANNEXE XIX : FLUX DANS LES BOUES DES STEPS DE MITTLERES EMMENTAL ET DE CHEVILLY

XIX-1-Mittleres Emmental

Boues mixtes
mg/j

Date	10.04.2002	11.04.2002	12.04.2002	13.04.2002	14.04.2002	22.04.2002	23.04.2002
jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-permethrin	242	164	224	562	489	604	361
Trans-permethrin	274	305	251	505	539	712	404
permethrin	516	469	475	1'067	1'029	1'315	765
Carbendazim	159	143	59	277	446	441	109

Boues activées
mg/j

Date	09/04/2002	10/04/2002	11/04/2002	12/04/2002	13/04/2002	21/04/2002	22/04/2002
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
% MS	0.86%	0.86%	0.86%	0.75%	0.75%	0.76%	0.73%
volume m3	10'530	10'550	10'470	10'410	14'550	8'840	10'280
Cis-perméthrine	4'381	4'389	4'356	3'866	5'404	5'792	5'290
Trans-perméthrine	3'510	3'517	3'490	5'547	7'753	4'149	4'180
Perméthrine	7'891	7'906	7'846	9'413	13'157	9'941	9'469
Carbendazime	6'168	6'179	6'133	15'069	21'062	3'553	3'466

Flux boues
mg/j

	Moy. boues épaissies	Boues hygiénisées	Boues digérées	Boues stockeur
Cis-perméthrine	370	413	211	195
Trans-perméthrine	418	490	255	172
Perméthrine	788	902	465	367
Carbendazime	191	240	231	41

XIX-2-Chevilly

Boues fraîches
mg/j

Echantillon	205	208	211	214	217	220	223
Date	03.04.2001	04.04.2001	05.04.2001	06.04.2001	07.04.2001	08.04.2001	09.04.2001
Jour	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi	Dimanche	Lundi
Cis-perméthrine	0.81	1.12	1.03	1.62	1.41	1.07	0.64
Trans-perméthrine	0.91	1.36	1.00	1.58	1.16	0.86	0.50
Perméthrine	1.72	2.48	2.04	3.20	2.56	1.93	1.14
Carbendazime	0.07	0.06	0.16	0.07	0.11	0.07	0.06

Boues stockeur
mg/j

Echantillon	239
Date	09.05.2001
Cis-perméthrine	0.29
Trans-perméthrine	0.17
Perméthrine	0.46
Carbendazime	0.01

ANNEXE XX : FLUX SPÉCIFIQUES ANNUELS DANS LES BOUES D'ÉPURATION SUIVANT LES DIFFÉRENTS TYPES DE SITE

XX-1-Flux des biocides en µg/hab.

	A11	A12	A15	A16	B11	B14	B16	B25	C2	C4	C5	C9
Carbendazime	21.5	68.3	47.3	57.7	93.7	103.6	251.8	200.5	114.5	129.0	196.9	231.8
Diuron	41.1	35.5	52.5	12.3	200.0	78.8	232.4	54.8	526.4	363.5	273.0	555.8
Perméthrine	568.9	1153.2	1456.8	388.4	2376.1	3921.7	2080.2	1441.2	2177.2	1431.4	2434.7	2650.7
TBT	950.8	1986.5	1628.4	1936.4	4125.6	1433.7	604.7	4833.8	5884.2	3010.9	2742.7	2759.7

XX-2-Flux des filtres UV mg/hab.

	A11	A12	A15	A16	B11	B14	B16	B25	C2	C4	C5	C9
MBC	3.4	8.0	14.9	2.8	8.0	40.1	43.0	37.9	100.9	40.8	58.3	70.5
OMC	0.7	0.8	1.2	0.5	1.5	1.9	5.7	1.2	7.8	2.2	0.7	2.8
OC	11.2	16.9	42.9	7.0	100.3	121.2	67.3	74.1	128.7	40.7	59.5	94.8
OT	29.6	42.5	46.4	16.7	52.3	111.1	32.2	104.0	107.3	95.4	88.0	151.5

BIBLIOGRAPHIE

- Aghazarian V., Tchiakpe L., Reynier J.P. and Gayte-Sorbier A. (1999), Release of Benzimidazole and Benzilidene Camphor from Topical Sunscreen Formulations, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 25: 1277-1282.
- Alder A.C., Siegrist H., Fent K., Egli T., Molnar E., Poiger T., Schaffner C. and Giger W. (1997), The Fate of Organic Pollutants in Wastewater and Sludge Treatment: Significant Processes and Impact of Compound Properties, *Chimia*, 51: 922-928.
- Anastassiades M. and Schwack W. (1998), Analysis of Carbendazim, Benomyl, Thiophanate methyl and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Fruits and Vegetables after Supercritical Fluid Extraction, *Journal of Chromatography A*, 825: 45-54.
- Anonymus (1992), Solar and Ultraviolet Radiation. In: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans International Agency for research on cancer, World health Organization, Lyon.
- Anonymus (1997), The Pesticide Manual. In: CDS Tomlin (Ed). British Crop Protection Council, England.
- Anonymus (2000), Produktion und Verwendung Zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin. Berlin.
- Anonymus (2001), Use of UV filters in sunscreen creams and their emission and presence in water systems. RIZA. Haskoning, Engineering and Building Consultancy - Nijmegen.
- Anonymus (2003), The impact of the new chemical policy on Health and the Environment. RPA and BRE Environment.
- AOAC (1993), Official Method 990-06 - Organochlorine Pesticides in Water.
- AOAC (1997), Official Method 992.14 - Pesticides in water.
- Arnold C.G., Berg M., Muller S.R., Dommann U. and Schwarzenbach R.P. (1998), Determination of Organotin Compounds in Water, Sediments, and Sewage Sludge Using Perdeuterated internal Standards, Accelerated Solvent Extraction, and Large-volume-injection GC/MS, *Analytical Chemistry*, 70: 3094-3101.
- Attaway H.H., Camper N.D. and Paynter M.J.B. (1982), Anaerobic Microbial-Degradation of Diuron by Pond Sediment, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 17: 96-101.
- Baccini P. and Brunner P. (1991), *Metabolism of the Anthroposphere*, Springer-Verlag.
- Baggenstoss J. (2004) The fate of organotin compounds in a waste water treatment plant, Diploma thesis, EPFL.
- Bancon-Montigny C., Lespes G. and Potin-Gautier M. (1999), Optimisation Using Experimental Designs of the Sample Pretreatment: Application to the Control of the Organotins in Sewage Sludge by GC-FPD, *Analyst*, 124: 1265-1270.
- Baser S., Erkoc F., Selvi M. and Kocak O. (2003), Investigation of Acute Toxicity of Permethrin on Guppies *Poecilia reticulata*, *Chemosphere*, 51: 469-474.
- BASF (2002), Safety data sheet Uvinul N539T, Uvinul MC 80 N, Uvinul MBC 95, Uvinul T 150.
- Bätscher R., Studer C. and Fent K. (1999), Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt, Schriftenreihe Umwelt Nr. 308. Bern: Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) und Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL).
- Becker van Slooten K. (1994), Origine, contamination et comportement des organoétains dans les écosystèmes lacustres. Département du Génie Rural, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.
- Becker van Slooten K., Grandjean D., Gaille S. et Tarradellas J. (2000), Contrôle de la contamination d'un écosystème lacustre suisse par l'Irgarol 1051. EPFL. Report for the Swiss Agency for the Environment, Forest and Landscape, Bern. Lausanne.
- Becker van Slooten K., Merlini L., Stegmüller A.M., de Alencastro, L.F. et Tarradellas J.

- (1994), Contamination des boues de stations d'épuration suisses par les organoétains, *Gas-Wasser-Abwasser*, 2: 104-110.
- Becker van Slooten K. and Taradellas J. (1994), Accumulation, Depuration and Growth Effects of Tributyltin in the Freshwater Bivalve *Dreissena polymorpha* Under Field Conditions, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13: 755-762.
- Berglof T., Van Dung T., Kylin H. and Nilsson I. (2002), Carbendazim Sorption-Desorption in Vietnamese Soils, *Chemosphere*, 48: 267-273.
- Berset J.D. and Herren D. (1999), Belastung von Klärschlamm mit organischen Schadstoffen: Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB), polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Organochlor-Pestiziden (OCP) und Moschus-Verbindungen in ausgewählten Klärschlammproben. In: T. Candinas and Bieri, E. (Eds). Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen (SEA), Ergebnisse des Projekts SEA FAL - Institut für Umweltschutz und Landwirtschaft IUL Liebefeld, Bern, pp. 113-129.
- Berset J.D. and Holzer R. (1999), Quantitative Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Sewage Sludges using Supercritical Fluid Extraction and Mass Spectrometric Detection, *Journal of Chromatography A*, 852: 545-558.
- Berset, J. D. and Holzer, R. (2001), Determination of Phthalates in Crude Extracts of Sewage Sludges by High-Resolution Capillary Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection, *Journal AOAC International*, 84: 383-391.
- Birkett J.W. and Lester J.N. (2003), *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Lewis publishers, Londre.
- Biselli S., Bester K., Huhnerfuss H. and Fent K. (2000), Concentrations of the Antifouling Compound Irgarol 1051 and of Organotins in Water and Sediments of German North and Baltic Sea marinas, *Marine Pollution Bulletin*, 40: 233-243.
- Blanchoud H., (2002), Apports et transfert de pesticides en milieu agricole et urbain dans le bassin versant de la Marne, *Science et technique de l'environnement*, Ecole nationale des ponts et chaussées, Paris.
- Blunden S.J. and Chapman, A.H. (1982), The Environmental Degradation of Organotin Compounds - a Review, *Environmental Technology Letters*, 3: 267-272.
- Boudina A., Emmelin C., Baahiouamer A., Grenier-Loustalot M.F. and Chovelon J.M. (2003), Photochemical Behaviour of Carbendazim in Aqueous Solution, *Chemosphere*, 50: 649-655.
- Brändli R., Kupper T., De Alencastro L.F., Grandjean D. and Tarradellas J. (2003), Verhalten von polyzyklischen Moschus-Verbindungen während der Abwasserreinigung (II), Schlussbericht von Teilprojekt 3 des Projekts SEA (Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen): Metaboliten von polyzyklischen Moschus-Verbindungen im Rohabwasser, im gereinigtem Abwasser und im Klärschlamm, Teil 4. EPFL, Lausanne.
- Brinkman U.A.T., De Kok A. and Geerdink R.B. (1984), Determination of Phenylurea Herbicides via Direct Derivatization with Heptafluorobutyric Anhydride, *Journal of Chromatography A*, 283: 113-126.
- Bromilow R.H., Evans A.A. and Nicholls P.H. (2003), The influence of Lipophilicity and Formulation on the Distribution of Pesticides in Laboratory-scale Sediment/Water Systems, *Pest Management Science*, 59: 238-244.
- Burrows L A. and Edwards C.A. (2004), The Use of Integrated Soil Microcosms to Assess the Impact of Carbendazim on Soil Ecosystems, *Ecotoxicology*, 13: 143-161.
- CFF, CFF et environnement (2000), Access: http://www.sbb.ch/umwelt/pdf/SBB_Bf.pdf
- Charreteur C., Colin R., Morin D., Peron J.J. and Madec C. L. (1996), Multi-method Procedure for Pesticide Determination in Water, *Analisis*, 24: 203-211.

- Chassot G.M. (1995), Recensement et évaluation du métabolisme anthropique sur la base des boues d'épuration. Département Génie rural et Mensurations, Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich, Zurich.
- Chassot G.M., Kupper T., Candinas T. et Bachmann H.J. (1999), Caractérisation métabolique des sites d'observation en 1998. Un essai en conditions réelles. In: T. Candinas and Bieri, E. (Eds). Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen (SEA), Ergebnisse des Projekts SEA FAL - Institut für Umweltschutz und Landwirtschaft IUL Liebefeld, Bern, pp. 57-111.
- Chèvre N. (2003), Risikobeurteilung von Pestiziden, Gas-Wasser-Abwasser, 12: 906-917.
- Chevreuil M., Granier L., Chesterikoff A. and Letolle R. (1990), Polychlorinated Biphenyls Partitioning in Waters from River, Filtration Plant and Wastewater Plant: the Case for Paris (France), Water Research, 24: 1325-1333.
- Ciba-Geigy (1995), Irgarol 1051, position paper. Ciba Additives Division, Ciba-Geigy Ltd. Basel.
- Cockell C.S. and Knowland J. (1999), Ultraviolet Radiation Screening Compounds, Biological Review, 74: 311-345.
- Commission Européenne, Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD Part II) (2003), Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, European Commission (EC), Ispra, I, Access: <http://ecb.jrc.it/cgi-bin/reframer.pl?A=ECB&B=/technical-guidance-document>.
- Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman, (2000), Rapports sur les études et recherche entreprises dans le bassin Lémanique, programme quinquennal 1996-2000, CIPEL.
- Cuppen J.G. ., Van den Brink P.J., Camps E., Uil K.F. and Brock T.C.M. (2000), Impact of the Fungicide Carbendazim in Freshwater Microcosms. I. Water Quality, Breakdown of Particulate Organic Matter and Responses of Macroinvertebrates, Aquatic Toxicology, 48: 233-250.
- Dabrowski W., Mackie R.I. and Zielina M. (2002), Does Freezing Affect Sediment Sampling Results?, Water Air and Soil Pollution, 140: 367-370.
- Dahl B. and Blanck H. (1996), Toxic Effects of the Antifouling Agent Irgarol 1051 on Periphyton Communities in Coastal Water Microcosms, Marine Pollution Bulletin, 32: 342-350.
- D'Arcy N. (2002), An Overview of the Biocides Market. In: D.R. Karsa and D. Ashworth (Ed), Industrial biocides : selection and application.
- Davoli F., Pasteris G., Schweizer J., Consuegra D. and Cordonnier A. (2003), Rapport de campagne de la zone industrielle de Plan-les-Ouates. EPFL, Lausanne.
- Diffey B.L. (1991), Solar Ultraviolet-Radiation Effects on Biological-Systems, Physics in Medicine and Biology, 36: 299-328.
- Dobbs R.A., Wang L.P. and Govind R. (1989), Sorption of Toxic Organic-Compounds on Waste-Water Solids - Correlation with Fundamental Properties, Environmental Science & Technology, 23: 1092-1097.
- Donard O.F.X., Quevauviller P. and Bruchet A. (1993), Tin and Organotin Speciation During Waste-Water and Sludge Treatment Processes, Water Research, 27: 1085-1089.
- Doyle R.C., Kaufman D.D. and Burt G.W. (1978), Effect of Dairy Manure and Sewage Sludge on Pesticide-C-14 Degradation in Soil, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 26: 987-989.
- Doyle R.C., Kaufman D.D., Burt G.W. and Douglass L. (1981), Degradation of Cis-Permethrin in Soil Amended with Sewage- Sludge or Dairy Manure, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 29: 412-414.
- Dreher P. (2003), Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.

- Duyzer J.H. and Vonk A.W. (2003), Atmospheric Deposition of Pesticides, PAHs and PCB in the Netherlands. TNO Environment, Energy and Process Innovation, Apeldoorn, NL.
- Ellis P.A. and Camper N.D. (1982), Aerobic Degradation of Diuron by Aquatic Microorganisms, *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 17: 277-289.
- ETN (1996a), Extension Toxicology Network : diuron, Access: <http://ace.orst.edu/cgi-bin/mfs/01/pips/diuron.htm>
- ETN (1996b), Extension Toxicology Network : permethrin, Access: <http://ace.orst.edu/cgi-bin/mfs/01/pips/permethr.htm>
- Evans C.J. and Karpel S. (1985), Organotin Compounds in Modern Technology, *Journal of Organometallic Chemistry Library*, 16: 1-279.
- Farran A. and Ruiz S. (2004), Application of Solid-Phase Extraction and Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography to the Study of Hydrolytic and Photolytic Degradation of Phenoxy Acid and Phenylurea Herbicides, *Journal of Chromatography A*, 1024: 267-274.
- Fausser P., Vikelsee J., Sorensen P.B. and Carlsen L. (2003), Phthalates, Nonylphenols and LAS in an Alternately Operated Wastewater Treatment Plant - Fate Modelling Based on Measured Concentrations in Wastewater and Sludge, *Water Research*, 37: 1288-1295.
- Fent K. (1996a), Ecotoxicology of Organotin Compounds, *Critical Reviews in Toxicology*, 26: 3-117.
- Fent K. (1996b), Organotin Compounds in Municipal Wastewater and Sewage Sludge: Contamination, Fate in Treatment Process and Ecotoxicological Consequences, *Science of the Total Environment*, 185: 151-159.
- Fent K., Hunn J., Renggli D. and Siegrist H. (1991), Fate of Tributyltin in Sewage-Sludge Treatment, *Marine Environmental Research*, 32: 223-231.
- Fent K. and Müller M. D. (1991), Occurrence of Organotins in Municipal Wastewater and Sewage Sludge and Behavior in a Treatment Plant, *Environmental Science & Technology*, 25: 489-493.
- Ferrer I. and Barcelo D. (1999), Simultaneous Determination of Antifouling Herbicides in Marina Water Samples by On-Line Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 854: 197-206.
- Field J.A., Reed R.L., Sawyer T.E., Griffith S.M. and Wigington P.J. (2003), Diuron Occurrence and Distribution in Soil and Surface and Ground Water Associated with Grass Seed Production, *Journal of Environmental Quality*, 32: 171-179.
- Field J.A., Reed R.L., Sawyer T.E. and Martinez M. (1997), Diuron and its Metabolites in Surface Water and Ground Water by Solid Phase Extraction and In-Vial Elution, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 3897-3902.
- Flum T.F. and Shannon L.J. (1987), The Effects of 3 Related Amides on Microecosystem Stability, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 13: 239-252.
- Frank R., Johnson K., Braun H.E., Halliday C.G. and Harvey J. (1991), Monitoring Air, Soil, Stream and Fish for Aerial Drift of Permethrin, *Environmental Monitoring and Assessment*, 16: 137-150.
- Garrido J., deAlba M., Jimenez I., Casado E. and Folgueiras M.L. (1997), Chromatographic Analysis of Imazalil and Carbendazim in Fruits Method Validation and Residue Monitoring Program 1995, *Journal of Chromatography A*, 765: 91-97.
- Gawlik B.M., Feicht E.A., Karcher W., Kettrup A. and Muntau H. (1998), Application of the European Reference Soil Set (EUROSOILS) to a HPLC-Screening Method for the Estimation of Soil Adsorption Coefficients of Organic Compounds, *Chemosphere*, 36: 2903-2919.
- Gerecke A.C., Scharer M., Singer H P., Muller S.R., Schwarzenbach R.P., Sagesser M., Ochsenbein U. and Popow G. (2002), Sources of Pesticides in Surface Waters in Switzerland: Pesticide Load Through Waste Water Treatment Plants-Current Situation and Reduction Po-

- tential, *Chemosphere*, 48: 307-315.
- Gerecke A.C., Tixier C., Bartels T., Schwarzenbach R.P. and Muller S.R. (2001), Determination of Phenylurea Herbicides in Natural Waters at Concentrations Below 1 ng l⁻¹ using Solid-Phase Extraction, Derivatization, and Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 930: 9-19.
- Gibbs P.E. and Bryan G.W. (1996), Reproductive Failure in the Gastropod *Nucella lapillus* Associated with Imposex Caused by Tributyltin Pollution : a Review. In: M.A. Champ and P.F. Seligman (Ed). *Organotin : environmental fate and effects*.
- Goldstone M.E. and Lester J.N. (1991), The Balance of Heavy-Metals through Sewage-Treatment Works, *Science of the Total Environment*, 105: 259-266.
- Groisman L., Rav-Acha C., Gerstl Z. and Mingelgrin U. (2004), Sorption of Organic Compounds of Varying Hydrophobicities from Water and Industrial Wastewater by Long- and Short-Chain Organoclays, *Applied Clay Science*, 24: 159-166.
- Guellil A., Thomas F., Block J.C., Bersillon J.L. and Ginestet P. (2001), Transfer of Organic Matter Between Wastewater and Activated Sludge Flocs, *Water Research*, 35: 143-150.
- Guettier P., Iwema A., Magnan J.P., Mathian R., Raby D., Vachon A. and Vidou P., Etude inter agences n°27, L'assainissement des agglomérations : techniques d'épuration actuelles et évolution. Agence de l'eau, Ministère de l'environnement.
- Gupta V.K. and Sharma S.D. (1989), Degradation of Carbendazim in Soil by Microorganisms, *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 59: 21-24.
- Haarmann & Reimer (2002), Chemical safety data sheet Neo heliopan ® 303, Neo heliopan ® AV,
- Hall L.W., Bushong J. and Bushong S.J. (1996), A Review of Acute Effects of Tributyltin Compounds on Aquatic Biota. In: M.A. Champ and P.F. Seligman (Ed). *Organotin : environmental fate and effects*.
- Hall L.W., Giddings J.M., Solomon, K. R. and Balcomb, R. (1999), An Ecological Risk Assessment for the Use of Irgarol 1051 as an Algaecide for Antifoulant Paints, *Critical Reviews in Toxicology*, 29: 367-437.
- Hancock P.M., Yasin M., Baugh P.J., Bonwick G.A. and Davies D.H. (1997), Optimization of High Quality Analytical Methods for the Monitoring of Pyrethroid Moth Proofing Agents by Gas Chromatography Mass Spectrometry Operated in Negative-Ion Chemical Ionization Mode, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 67: 81-95.
- Hany J. and Nagel R. (1995), Nachweis von UV-Filtersubstanzen in Muttermilch, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 91: 341-345.
- Hauri U., Lütolf B. and Hohl C. (2003), Determination of Organic Sunscreen Filters in Cosmetics with HPLC/DAD, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, 94: 80-92.
- Helweg A. (1977), Degradation and Adsorption of Carbendazim and 2-Aminobenzimidazole in Soil, *Pesticide Science*, 8: 71-78.
- Herren D. and Berset J.D. (2000), Nitro Musks, Nitro Musk Amino Metabolites and Polycyclic Musks in Sewage Sludges: Quantitative Determination by HRGC-ion Trap MS/MS and Mass Spectral Characterization of the Amino Metabolites, *Chemosphere*, 40: 565-574.
- His E. (1996), Embryogenesis and Larval Development in *Crassostrea gigas*: Experimental Data and Field Observations on the Effect of Tributyltin Compounds. In: M.A. Champ and P.F. Seligman (Ed). *Organotin : environmental fate and effects*.
- Hoch M. (2001), Organotin Compounds in the Environment - an Overview, *Applied Geochemistry*, 16: 719-743.
- Hogendoorn E.A., Westhuis K., Dijkman E., Heusinkveld E.A.G., Chamraskul P., Biadul P., Baumann R.A., Cornelese A.A. and van der Linden M.A. (2000), Determination of Carbendazim in Water, Soil and Sediment Samples by RPLC with and without Column Switching and Various Spectrometric Detection Modes, *International Journal of Environmental Analy-*

- tical Chemistry, 78: 67-85.
- Holbech H. (2003), Estrogene Wirkung von UV-Filtern in Fischen. In: Verlag Kind und Umwelt (Ed). Kosmetika, Wirkungen und Umweltverhalten von synthetischen Parfümstoffen und UV-Filtern Zürich.
- Holmstead R.L., Casida J.E., Ruzo L.O. and Fullmer D.G. (1978), Pyrethroid Photo-Decomposition - Permethrin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26: 590-595.
- Honing M., Riu, J., Barcelo D., van Baar B.L.M. and Brinkman U.A.T. (1996), Determination of Ten Carbamate Pesticides in Aquatic and Sediment Samples by Liquid Chromatography-Ionspray and Thermospray Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 733: 283-294.
- House W.A., Long J.L.A., Rae J.E., Parker A. and Orr D.R. (2000), Occurrence and Mobility of the Insecticide Permethrin in Rivers in the Southern Humber Catchment, UK, *Pest Management Science*, 56: 597-606.
- Ikeda K., Suzuki S. and Watanabe Y. (1989), Determination of Sunscreen Agents in Cosmetic Products by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Chromatographia*, 21: 240-245.
- Ikeda K., Suzuki S. and Watanabe Y. (1990), Determination of Sunscreen Agents in Cosmetic Products by Gas-Chromatography and Gas-Chromatography Mass-Spectrometry, *Journal of Chromatography*, 513: 321-326.
- IPCS, Health and Safety Guide No. 82 : carbendazim (1993), Access: http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg82_e.htm
- Jaccard T., (2002), Contamination du Léman aux organoétains, région du Bouveret. EPFL, CE-COTOX, Lausanne.
- Jirkovsky J., Faure V. and Boule P. (1997), Photolysis of Diuron, *Pesticide Science*, 50: 42-52.
- Jones S.E., Williams D.J., Holliman P.J., Taylor N., Baumann J., Forster B., Van Gestel C.A.M. and Rodrigues J.M.L. (2004), Ring-Testing and Field-Validation of a Terrestrial Model Ecosystem (TME) - An instrument for Testing Potentially Harmful Substances: Fate of the Model Chemical Carbendazim, *Ecotoxicology*, 13: 29-42.
- Jordan E.G. and Kaufman D.D. (1986), Degradation of Cis-Permethrin and Trans-Permethrin in Flooded Soil, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34: 880-884.
- Jury W.A., Spencer W.F. and Farmer W.J. (1984), Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil .3. Application of Screening Model, *Journal of Environmental Quality*, 13: 573-579.
- Karg F.P.M. (1993), Determination of Phenylurea Pesticides in Water by Derivatization with Heptafluorobutyric Anhydride and Gas-Chromatography Mass-Spectrometry, *Journal of Chromatography*, 634: 87-100.
- Kaushik N.K., Stephenson G.L., Solomon K.R. and Day K.E. (1985), Impact of Permethrin on Zooplankton Communities in Limnocorrals, *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*, 42: 77-85.
- KEMI (1992a), Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-methylthio)-1,3,5-triazine, Irgarol. National Chemical Inspectorate (KEMI). Solna, Suède.
- KEMI (1992b), Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-methylthio)-1,3,5-triazine, Irgarol. Supplement 1. National Chemical Inspectorate (KEMI). Solna, Suède.
- KEMI (1994), Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-methylthio)-1,3,5-triazine, Irgarol. Supplement 2 : aquatic (algae) and higher plant tests. National Chemical Inspectorate (KEMI). Solna, Suède.
- Kirk P.W.W., Rogers H.R. and Lester J.N. (1989), The fate of Chlorobenzenes and Permethrins During Anaerobic Sewage-Sludge Digestion, *Chemosphere*, 18: 1771-1784.

- Koelmans A.A., Hubert E., Koopman, H.W., Portielje R. and Crum S.J.H. (2000), Modeling the Vertical Distribution of Carbendazim in Sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19: 793-800.
- Kompass, (2003/2004), Produits/Services Suisse.
- Koolhaas J.E., Van Gestel C.A.M., Rombke J., Soares A. and Jones S.E. (2004), Ring-Testing and Field-Validation of a Terrestrial Model Ecosystem (TME) - An Instrument for Testing Potentially Harmful Substances: Effects of Carbendazim on Soil Microarthropod Communities, *Ecotoxicology*, 13: 75-88.
- Külling D., Candinas T. and Stadelmann F.X. (2002), Nährstoffe und Schwermetalle im Klärschlamm 1975 - 1999, *Agrarforschung*, 9: 200-205.
- Kumaraguru A.K. and Beamish F.W.H. (1981), Lethal Toxicity of Permethrin (Nrdc-143) to Rainbow-Trout, *Salmo-Gairdneri*, in Relation to Body-Weight and Water Temperature, *Water Research*, 15: 503-505.
- Kumaraguru A.K., Beamish F.W.H. and Ferguson H.W. (1982), Direct and Circulatory Paths of Permethrin (NRDC-143) Causing Histopathological Changes in the Gills of Rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson, *Journal of fish biology*, 20: 87-91.
- Kupper T., Berset J.D., Etter-Holzer R., Furrer R. and Tarradellas J. (2004), Concentrations and Specific Loads of Polycyclic Musks in Sewage Sludge Originating from a Monitoring Network in Switzerland, *Chemosphere*, 54: 1111-1120.
- Kupper T. and Chassot G.M. (1999), Aufbau des Netzes zur Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre. In: T. Candinas and Bieri, E. (Eds). *Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen (SEA)*, Ergebnisse des Projekts SEA FAL - Institut für Umweltschutz und Landwirtschaft IUL Liebefeld, Bern, pp. 27-55.
- Laskowski D.A. (2002), Physical and Chemical Properties of Pyrethroids, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 174: 49-170.
- Lassen C., Skarup S., Mikkelsen S.H., Kjøholt J., Nielsen P.J. and Samsøe-Petersen L. (2001), Inventory of Biocides used in Denmark. Environmental Project No. 585.
- Laugel C., Do Nascimento C., Ferrier D., Marty J.P. and Baillet A. (2001), Contribution of ATR/FT-IR Spectroscopy for Studying the in-vivo Behavior of Octylmethoxycinnamate (OMC) after Topical Application, *Applied Spectroscopy*, 55: 1173-1180.
- Lee S., Gan J.Y., Kim J.S., Kabashima J.N. and Crowley D.E. (2004), Microbial Transformation of Pyrethroid Insecticides in Aqueous and Sediment Phases, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23: 1-6.
- Liu W.P., Gan J.J., Lee S. and Kabashima J.N. (2004), Phase Distribution of Synthetic Pyrethroids in Runoff and Stream Water, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23: 7-11.
- Long J.L.A., House W.A., Parker A. and Rae J.E. (1998), Micro-Organic Compounds Associated with Sediments in the Humber rivers, *Science of the Total Environment*, 210: 229-253.
- Lutnicka H., Bogacka T. and Wolska L. (1999), Degradation of Pyrethroids in an Aquatic Ecosystem Model, *Water Research*, 33: 3441-3446.
- Maguire R.J. (2000), Review of the Persistence, Bioaccumulation and Toxicity of Tributyltin in Aquatic Environments in Relation to Canada's Toxic Substances Management Policy, *Water Quality Research Journal of Canada*, 35: 633-679.
- Majka J.T. and Lavy T.L. (1977), Adsorption, Mobility, and Degradation of Cyanazine and Diuron in Soils, *Weed Science*, 25: 401-406.
- Makihata N., Kawamoto T. and Teranishi K. (2003), Simultaneous Analysis of Carbamate Pesticides in Tap and Raw Water by LC/ESI/MS, *Analytical Sciences*, 19: 543-549.
- Mallat E., Barcelo D. and Tauler R. (1997), Degradation Study of Benomyl and Carbendazim in Water by Liquid Chromatography and Multivariate Curve Resolution Methods, *Chromatographia*, 46: 342-350.

- Manoli E. and Samara C. (1999), Occurrence and Mass Balance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Thessaloniki Sewage Treatment Plant, *Journal of Environmental Quality*, 28: 176-187.
- Martin P. (2002), The biocides market. In: D.J. Knight and M. Cooke (Ed), *The biocides business : régulation, safety and applications*.
- Marttinen S.K., Kettunen R.H. and Rintala J.A. (2003), Occurrence and Removal of Organic Pollutants in Sewages and Landfill Leachates, *Science of the Total Environment*, 301: 1-12.
- Mathias C.G.T., Andersen K.E. and Hamann K. (1983), Allergic Contact Dermatitis from 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one, a Paint Mildewcide, *Contact dermatitis*, 9: 507-509.
- Mazellier P., Leroy E. and Legube B. (2002), Photochemical Behavior of the Fungicide Carbendazim in Dilute Aqueous Solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 153: 221-227.
- Meijer J. and Loden M. (1995), Stability Analysis of 3 Uv-Filters Using Hplc, *Journal of Liquid Chromatography*, 18: 1821-1832.
- Merck (2003), Fiches de données de sécurité Eusolex ® 6300, Eusolex ® OCR, Eusolex ® 2292.
- Ministère de l'Environnement, (2001), Critères de qualité de l'eau de surface au Québec. Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, Québec, 430 p.
- Miyamoto J. (1976), Degradation, Metabolism and Toxicity of Synthetic Pyrethroids, *Environmental Health Perspectives*, 14: 15-28.
- Morris S. and Lester J.N. (1994), Behaviour and Fate of Polychlorinated Biphenyls in a Pilot Wastewater Treatment Plant, *Water Research*, 28: 1553-1561.
- Moser T., Schallnass H.J., Jones S.E., Van Gestel C.A.M., Koolhaas J.E., Rodrigues J.M.L. and Rombke J. (2004), Ring-Testing and Field-Validation of a Terrestrial Model Ecosystem (TME) - An Instrument for Testing Potentially Harmful Substances: Effects of Carbendazim on Nematodes, *Ecotoxicology*, 13: 61-74.
- Nagtegaal M., Ternes T., Baumann W. and Nagel R. (1997), UV-Filtersubstanzen in Wasser und Fischen, *UWSF-Z.Umweltchem. Ökotox.*, 9: 79-86.
- Nakashima H., Matsunaga I., Miyano N. and Kitagawa M. (2000), Determination of Antimicrobial Agents in Non-Formalin Adhesives for Wallpaper, *Journal of Health Science*, 46: 447-454.
- Nebeker A.V. and Schuyttema G.S. (1998), Chronic Effects of the Herbicide Diuron on Freshwater Cladocerans, Amphipods, Midges, Minnows, Worms, and Snails, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 35: 441-446.
- Neddad N. (2003), Impact de substances à effet endocrinien sur un invertébré du sol, le collembole *Folsomia candida*, EPFL, Lausanne.
- Nemeth-Konda L., Füleky G., Morovjan G. and Csokan P. (2002), Sorption Behaviour of Atrazine, Carbendazim, Diazinon, Imidacloprid and Isoproturon on Hungarian Agricultural Soil, *Chemosphere*, 48: 454-552.
- Nitschke L. and Schussler W. (1998), Surface Water Pollution by Herbicides from Effluents of Waste Water Treatment Plants, *Chemosphere*, 36: 35-41.
- NPFC, National Pesticide Fact Sheets: Permethrin (1997), <http://npic.orst.edu/npicfact.htm>, Access: 2002
- Nystrom B., Becker-van Slooten K., Berard A., Grandjean D., Druart J.C. and Leboulanger C. (2002), Toxic Effects of Irgarol 1051 on Phytoplankton and Macrophytes in Lake Geneva, *Water Research*, 36: 2020-2028.
- Ollers S., Singer H.P., Fassler P. and Muller S.R. (2001), Simultaneous Quantification of Neutral and Acidic Pharmaceuticals and Pesticides at the Low-ng/l Level in Surface and Waste Water, *Journal of Chromatography A*, 911: 225-234.
- Ortego L.S. and Benson W.H. (1992), Effects of Dissolved Humic Material on the Toxicity of

- Selected Pyrethroid Insecticides, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11: 261-265.
- Palawski D.U. and Knowles C.O. (1984), Toxicological Studies of Carbendazim Fungicide in Fish, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 187: 32-PEST.
- Panades P., Ibarz A. and Esplugas S. (2000), Photodecomposition of Carbendazim in Aqueous Solutions, *Water Research*, 34: 2951-2954.
- Peck D. E., Corwin D. L. and Farmer W. J. (1980), Adsorption-Desorption of Diuron by Fresh-Water Sediments, *Journal of Environmental Quality*, 9: 101-106.
- Poget E., (2001), La caractérisation de quelques communes rurales pour la description de l'apport des substances menaçant l'environnement. CECOTOX-EPFL. Lausanne
- Poiger T., Buser H., Balmer M.E., Bergqvist P. and Müller M. (2004), Occurrence of UV Filter Compounds from Sunscreens in Surface Waters : Regional Mass Balance in two Swiss Lakes, *Chemosphere*, 55: 951-963.
- Poiger T., Buser H. and Müller M., (1999), Verbrauch, Vorkommen in Oberflächengewässern und Verhalten in der Umwelt von Substanzen, die als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden. FAW. Wädenswil.
- Potard G., Laugel C., Baillet A., Schaefer H. and Marty J.P. (1999), Quantitative HPLC Analysis of Sunscreens and Caffeine during in vitro Percutaneous Penetration Studies, *International Journal of Pharmaceutics*, 189: 249-260.
- Rastogi S.C. (2002), UV Filters in Sunscreen Products - a Survey, *Contact Dermatitis*, 46: 348-351.
- Readman J.W., Albanis T.A., Barcelo D., Galassi S., Tronczynski J. and Gabrielides G.P. (1997), Fungicide Contamination of Mediterranean Estuarine Waters: Results from a MED POL Pilot Survey, *Marine Pollution Bulletin*, 34: 259-263.
- Readman J.W., Kwong L L. W., Grondin D., Bartocci J., Villeneuve J.P. and Mee L.D. (1993), Coastal Water Contamination from a Triazine Herbicide Used in Antifouling Paints, *Environmental Science & Technology*, 27: 1940-1942.
- Roberts B.L. and Dorough H.W. (1984), Relative Toxicities of Chemicals to the Earthworm *Eisenia Foetida*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 3: 67-78.
- Rogers H.R. (1996), Sources, Behaviour and Fate of Organic Contaminants During Sewage Treatment and in Sewage Sludges, *Science of the Total Environment*, 185: 3-26.
- Rogers H.R., Campbell J.A., Crathorne B. and Dobbs A.J. (1989), The Occurrence of Chlorobenzenes and Permethrins in Twelve U.K. Sewage Sludge, *Water Research*, 23: 913-921.
- Rombke J., Van Gestel C.A.M., Jones S.E., Koolhaas J.E., Rodrigues J.M.L. and Moser T. (2004), Ring-Testing and Field-Validation of a Terrestrial Model Ecosystem (TME) - An Instrument for Testing Potentially Harmful Substances: Effects of Carbendazim on Earthworms, *Ecotoxicology*, 13: 105-118.
- Rossi L., Fischer Y., Froehlich J. M. et Krayenbühl L., 1996. Etude de la contamination induite par les eaux de ruissellement en milieu urbain. EPFL, CIPEL. Lausanne.
- Rudel R.A., Camann D.E., Spengler J.D., Korn L.R. and Brody J.G. (2003), Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust, *Environ. Sci. Technol.*, 37: 4543-4553.
- Santillo D., Labunska I., Davidson H., Johnston P., Strutt M. and Knowles O., (2003), Consuming Chemicals : Hazardous Chemicals in House Dust as an Indicator of Chemicals Exposure in the Home. Greenpeace. Exeter.
- Sanusi A., Millet M., Mirabel P. and Wortham H. (2000), Comparison of Atmospheric Pesticide Concentrations Measured at Three Sampling Sites: Local, Regional and Long-range Transport, *Science of the Total Environment*, 263: 263-277.
- Schimmel S.C., Garnas R.L., Patrick J.M. and Moore J.C. (1983), Acute Toxicity, Bioconcentration, and Persistence of Ac- 222,705, Benthocarb, Chlorpyrifos, Fenvalerate, Methyl Parathion, and Permethrin in the Estuarine Environment, *Journal of Agricultural and Food*

- Chemistry, 31: 104-113.
- Schlumpf M., Cotton B., Conscience M., Haller V., Steinmann B. and Lichtensteiger W. (2001), *In Vitro* and *in Vivo* Estrogenicity of UV Screens, *Environmental Health Perspectives*, 109: 239-244.
- Scott S. (1993), Determination of Derivatized Urea Herbicides in Water by Solid-Phase Extraction, Methylation and Gas-Chromatography with a Nitrogen Phosphorus Detector, *Analyst*, 118: 1117-1122.
- Seifert B., Becker K., Helm D., Krause C., Schulz C. and Seiwert M. (2000), The German Environmental Survey 1990/1992 (GerES II): reference concentrations of selected environmental pollutants in blood, urine, hair, house dust, drinking water and indoor air, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 10: 552-565.
- Selck H., Riemann B., Christoffersen K., Forbes V.E., Gustavson K., Hansen, B.W., Jacobsen J.A., Kusk O.K. and Petersen S. (2002), Comparing Sensitivity of Ecotoxicological Effect Endpoints Between Laboratory and Field, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52: 97-112.
- Shaath N.A. (1997), The Chemistry of Sunscreens In Sunscreens : Development, Evaluation and Regulatory Aspects, *Cosmetic Science and Technology Series*, Vol. 15 (Eds, N.J. Lowe, Shaath, N.A. and Pathak, M.A.).
- Sharom M.S. and Solomon K.R. (1981), Adsorption-desorption, Degradation, and Distribution of Permethrin in Aqueous Systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29: 1122-1125.
- Sharpell F. (1980), Industrial Uses of Biocides in Processes and Products, *Developments in industrial microbiology*, 21: 133-140.
- Siegfried B.D. (1993), Comparative Toxicity of Pyrethroid Insecticides to Terrestrial and Aquatic Insects, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12: 1683-1689.
- Siegrist H. (1996), Comportement des substances-traces dans les stations d'épuration, *EAWAG News*, 40F: 13-18 & 49.
- Silva E., Rajapakse N., Kortenkamp A. (2002), Something From "Nothing" - Eight Weak Estrogenic Chemicals Combined at Concentrations Below Noecs Produce Significant Mixture Effects, *Environmental Science & Technology*, 36(8), 1751-1756.
- Simpson P. (2002), Biocides in the pulp & paper industry : an overview. In: D.R. Karsa and D. Ashworth (Ed). *Industrial biocides : selection and application*.
- Soderquist C.J. and Crosby D.G. (1980), Degradation of Triphenyltin Hydroxide in Water, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28: 111-117.
- Solomon K.R., Giddings J.M. and Maund S.J. (2001), Probabilistic Risk Assessment of Cotton Pyrethroids: I. Distributional Analyses of Laboratory Aquatic Toxicity Data, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20: 652-659.
- Sorensen S.R., Bending G.D., Jacobsen C.S., Walker A. and Aamand J. (2003), Microbial Degradation of Isoproturon and Related Phenylurea Herbicides in and Below Agricultural Fields, *FEMS Microbiology Ecology*, 45: 1-11.
- Soto A.M., Sonnenschein C., Chung K.L., Fernandez M.F., Olea N. and Serrano F.O. (1995), The E-Screen Assay as a Tool to Identify Estrogens - an Update on Estrogenic Environmental-Pollutants, *Environmental Health Perspectives*, 103: 113-122.
- SRC (2000), EPI SuiteTM version 3.11, EPA's Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation,
- Stab J.A., Cofino, W.P., van Hattum B. and Brinkman U.A.T. (1994), Assessment of Transport Routes of Triphenyltin Used in Potato Culture in the Netherlands, *Analytica Chimica Acta*, 286: 335-341.
- Straub J.O. (2002), Concentrations of the UV Filter Ethylhexyl Methoxycinnamate in the Aquatic Compartment: A Comparison of Modelled Concentrations for Swiss Surface Waters with

- Empirical Monitoring data, *Toxicology Letters* Shannon, 131: 29-37.
- Tanaka F. and Wien R. (1973), Gas chromatography of Substitued Phenylureas by Flash-Heater Methylation with Trimethylanilinium Hydroxide, *Journal of Chromatography*, 87: 85-93.
- Tanaka F.S., Hoffer B.L. and Wien R.G. (1986), Photolysis of 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1, 1-Dimethylurea (Diuron) in Dilute Aqueous-Solution, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 11: 261-269.
- Tarras-Wahlberg N., Stenhagen G., Larko O., Rosen A., Wennberg A.M. and Wennerstrom, O. (1999), Changes in Ultraviolet Absorption of Sunscreens after Ultraviolet Irradiation, *Journal of Investigative Dermatology*, 113: 547-553.
- Thomas K.V., Blake S.J. and Waldoek M.J. (2000), Antifouling Paint Booster Biocide Contamination in UK Marine Sediments, *Marine Pollution Bulletin*, 40: 739-745.
- Thornton P.I., Butler D.D., Docx P., Hession M., Makropoulos C., McMullen M., Nieuwenhuijzen D.M., Pitman A., Rautiu D.R., Sawyer R., Smith D.S., White D.D., Wilderer P.P., Paris, S., Marani D.D., Braguglia D.C. and Palerm D.J. (2001), Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge. European comission.
- Tolosa I. and Readman J.W. (1996), Simultaneous Analysis of the Antifouling Agents: Tributyltin, Triphenyltin and IRGAROL 1051 in Marina Water Samples, *Analytica Chimica Acta*, 335: 267-274.
- Van den Brink P.J., Hattink J., Bransen F., Van Donk E. and Brock T.C.M. (2000), Impact of the Fungicide Carbendazim in Freshwater Microcosms. II. Zooplankton, Primary Producers and Final Conclusions, *Aquatic Toxicology*, 48: 251-264.
- van Wijngaarden R.P.A., Crum S.J.H., Decraene K., Hattink J. and van Kammen A. (1998), Toxicity of Derosal (active ingredient carbendazim) to Aquatic Invertebrates, *Chemosphere*, 37: 673-683.
- Verschueren K., 1996. Handbook of environmental data on organic chemicals. Wiley Cop.
- Vioget P. and Strawczynski (2002), Pesticides dans les cours d'eau Vaudois en 2000 et 2001. Service des eaux, sols et assainissement. Etat de Vaud.
- Volmer D.A. (1998), Investigation of Photochemical Behavior of Pesticides in a Photolysis Reactor Coupled on-line with a Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry System - Application to Trace and Confirmatory Analyses in Food Samples, *Journal of Chromatography A*, 794: 129-146.
- Waldoek M.J., Thain J.E. and Waite M.E. (1996), An Essesment of the Value of Shell Thickening in *Crassostrea gigas* as an Indicator of Exposure to Tributyltin. In: M.A. Champ and P.F. Seligman (Ed). *Organotin : environmental fate and effects*.
- Wang L., Govind R. and Dobbs R.A. (1993), Sorption of Toxic Organic Compounds on Wastewater Solids : Mechanism and Modelling, *Environmental Science & Technology*, 27: 152-158.
- Wauchope R.D., Buttler T.M., Hornsby A.G., Augustijn-Beckers P.W.M. and Burt J.P. (1992), The SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decision-making, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 123: 1-155.
- Weyers A., Sokull-Kluttgen B., Knacker T., Martin S. and Van Gestel C.A.M. (2004), Use of Terrestrial Model Ecosystem Data in Environmental Risk Assessment for Iindustrial Chemicals, Biocides and Plant Protection Products in the EU, *Ecotoxicology*, 13: 163-176.
- WHO (1990a), Permethrin Environmental Health Criteria 94. World Health Organization, Geneva.
- WHO (1990b), Tributyltin compounds Environmental Health Criteria 116. World Health Organization, Geneva.
- WHO (1993a), Benomyl Environmental Health Criteria 148. World Health Organization, Geneva.
- WHO (1993b), Carbendazim Environmental Health Criteria 149. World Health Organization,

Geneva.

- Williams I.H. and Brown M.J. (1979), Persistence of Permethrin and WL 43775 in Soil, *Journal of agriculture and food chemistry*, 27: 130-132.
- Woodhead D. (1983), Permethrin Trials in the Meltham Sewage Catchment-Area, *Water Services*, 87: 198-202.
- Yasin M., Baugh P.J., Bonwick G.A., Davies D.H., Hancock P. and Leinoudi M. (1996), Analytical Method Development for the Determination of Synthetic Pyrethroid Insecticides in Soil by Gas Chromatography Mass Spectrometry Operated in Negative-ion Chemical-Ionization Mode, *Journal of Chromatography A*, 754: 235-243.

CURRICULUM VITAE

Nom.	Plagellat née Cloup	Adresse.	avenue de Loës, 5 1860 Aigle Suisse
Prénom.	Cécile		
Date de naissance.	3 mars 1975	Tel. privé .	(0041) 024-466-55-49
Lieu de naissance.	Paris 16 ^{ème} , France	Tel. prof.	(0041) 021-693-57-94
Nationalité.	Française		
Etat civil.	Mariée		

Formation

2000 Diplôme d'ingénieur chimiste à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Montpellier
1998 Maîtrise de Chimie (*mention bien*) à l'Université de Versailles
Anglais : compréhension écrite
Allemand : bases scolaires

Expériences

2000/2004. Laboratoire de chimie environnementale et d'écotoxicité / Ecole Polytechnique de Lausanne

Origines et flux de biocides et de filtres UV dans les stations d'épuration des eaux usées
Travaux de recherche dans le cadre de l'obtention du doctorat. Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les boues d'épuration, étude de comportement de composés dans les stations d'épuration, calcul de flux

2000. Laboratoire de Chromatographie / INERIS

Méthodologies d'analyses rapides et fiables des organochlorés dans les déchets
Optimisation et validation du protocole de dosage des polychlorobiphényles

2000. Laboratoire de chimie analytique / Université de pharmacie de Montpellier

Mise au point d'une méthode d'analyse HPLC de l'isothipendyl et de ses produits de dégradations et analyse par électrophorèse capillaire
Optimisation de conditions opératoires de séparation de composés

1999. Service Analyse environnement / Elf Atochem

Mise au point d'une méthode d'analyse de COVs par Purge and Trap couplé à la CPG/FID dans diverses matrices et optimisation des paramètres
Expérimentation du Purge and Trap, élaboration d'un guide de fonctionnement et formation des techniciens

Publications

Thomas Kupper, Cécile Cloup et Joseph Tarradellas (2001), Observation du métabolisme anthropique basée sur les boues d'épuration d'un réseau d'observation. Bulletin de l'ARPEA, octobre 2001, 63-70.

C.Plagellat, T.Kupper, L.F. de Alencastro, D. Grandjean and J. Tarradellas, Biocides in Sewage Sludge: Quantitative Determination in Some Swiss Wastewater Treatment Plants, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, *soumise*.

C.Plagellat, T.Kupper, L.F. de Alencastro, D. Grandjean and J. Tarradellas, UV Screen in

Sewage Sludge: concentrations and specific loads, Chemosphere, *en préparation*.

Congrès

2-5/09/2001 SETAC Europe Conference, Organic Soil Contaminants, Copenhagen, Danemark (présentation d'un poster).

17-20/06/2002 ISEAC 32, International Symposium on the Environment and Analytical Chemistry, Plymouth, Angleterre (présentation d'un poster).

27/04-01/05/2003 SETAC Europe, 13th Annual Meeting, Understanding the Complexity of Environmental Issues, Hambourg, Allemagne (présentation d'un poster).

Activités étudiantes

1998 Brevet de secouriste

1994/97 Fille au pair et professeur de piano

Eté 95-97 Technicienne de laboratoire, employée libre service dans un supermarché, garde malade, ménage et restauration dans une maison de retraite

Centres d'intérêts

Danses de salon, randonnée, piano