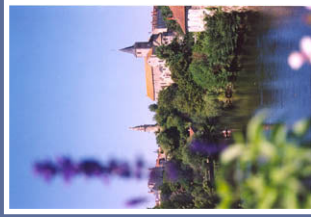
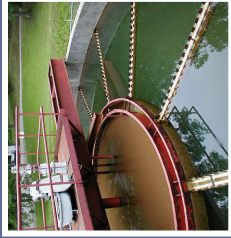


# LES PERTURBATEURS ENDOCRINIENS, LE TRAITEMENT DES EAUX USEES ET LA POTABILISATION DES EAUX

Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007



## Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement UMR CNRS 6008

**Prof. Bernard Legube**

Deux équipes de recherche

### Chimie de l'Eau & Traitement des Eaux (C.E.T.E.)

Dr N. Karpel vel Leitner  
(CNRS)

23 permanents  
~ 30 doctorants, masters et  
post-doctorants

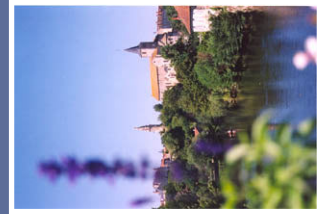
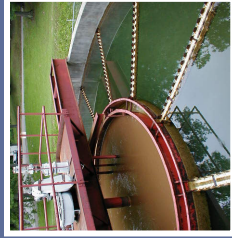
### Microbiologie de l'Eau (M.D.E.)

Prof Jacques FRERE

9 permanents  
~ 10 doctorants, masters et  
post-doctorants



# INTRODUCTION



## SUBSTANCES NATURELLES

### Hormones naturelles

- **Estrogènes** (estradiol, estriol, estrone, ...)
- **Progestogènes** (progestérone, ...)
- **Androgènes** (testotérone, ...)

### Phytoestrogènes (coumestrol, génistéine, ...)

### Mycotoxines (zéaralénone, ...)

## SUBSTANCES D'ORIGINE ANTHROPIQUE

### Hormones de synthèse

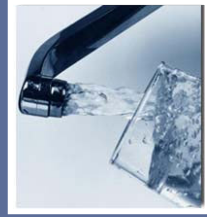
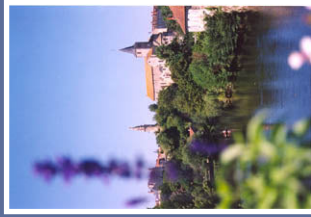
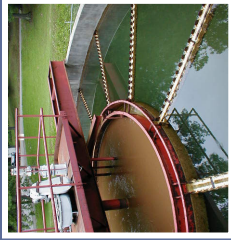
- **Contraceptifs** (ethinylestradiol, lévonorgestrel, mestranol, ...)
- **Traitement hormonaux** (estradiol, norethisterone, ...)
- **Additifs alimentaires** (estradiol, ...)

### Autres produits chimiques

- **Pesticides** (heptachlore, lindane, carbaryl, DDT, ...)
- **Autres organo-halogénés** (dioxines, PCB, PBB, ...)
- **Alkylphénols** (nonylphénols, octylphénols, ...)
- **Phtalates** (DMP, DBP, DEHP, DEP, BBP, ...)
- **Autres** (bisphénol A, métaux lourds, organo-étain, ...)

**Près de 600 substances suspectées d'interférer avec le système endocrinien, environ 120 ont des effets perturbateurs avérés**

# INTRODUCTION

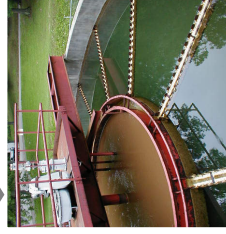


Rejets humains  
de PE

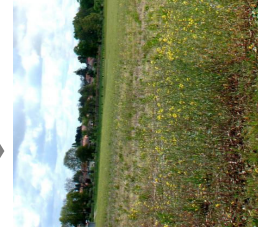
Rejets industriels  
de PE

Rejets animaux  
de PE

**Eaux usées brutes**

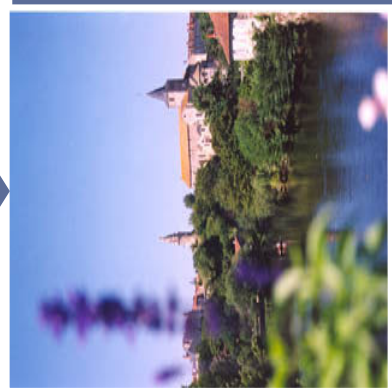


**Boues  
traitées**



**STEP**  
Eaux usées traitées

Eaux souterraines



**Eaux de surface**



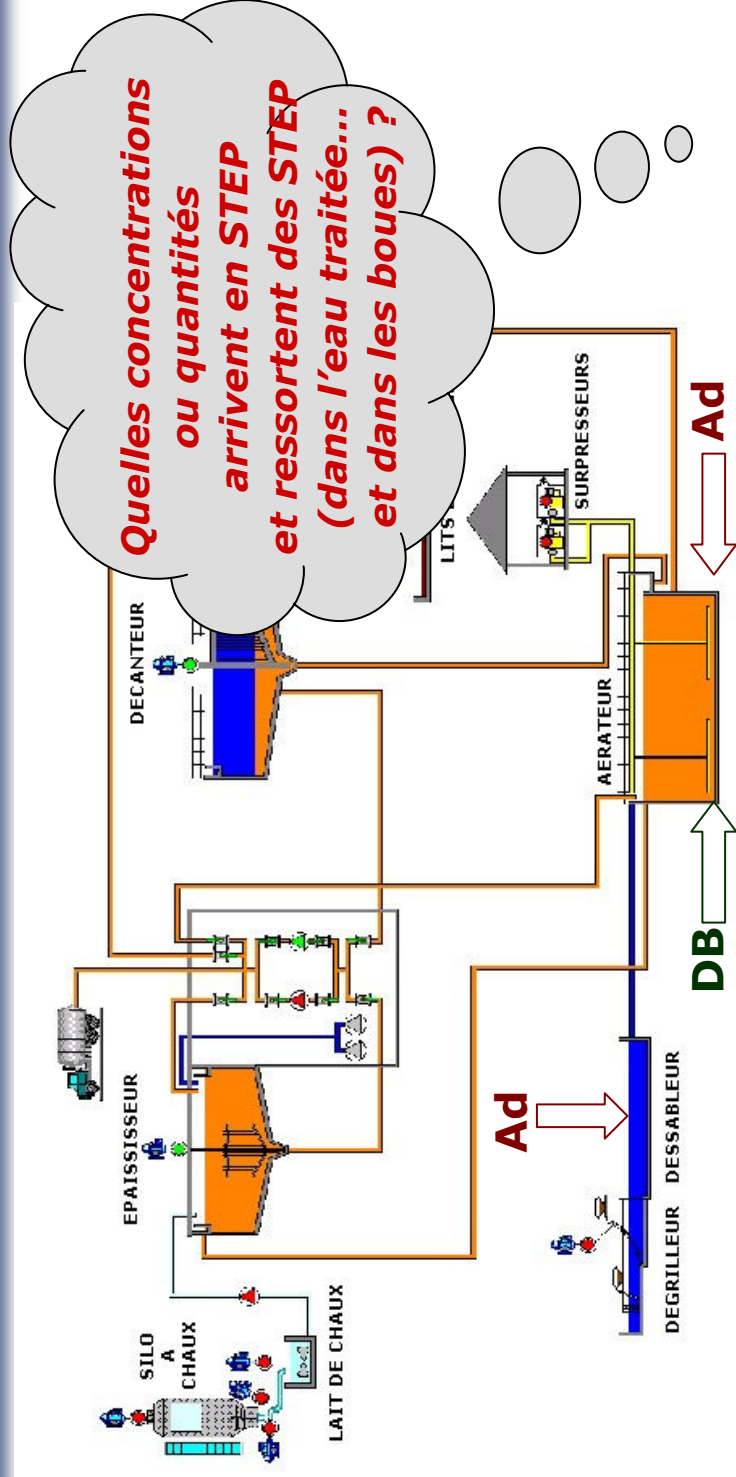
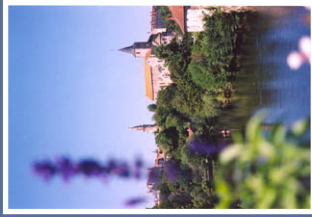
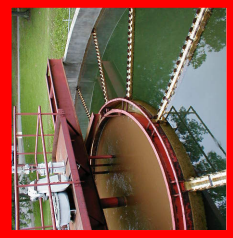
**Usine Eau Potable**

**Distribution**



**Que deviennent  
les composés à effet  
perturbateur endocrinien  
dans ce cycle ?**

# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS



## Principales voies d'élimination des PE en STEP

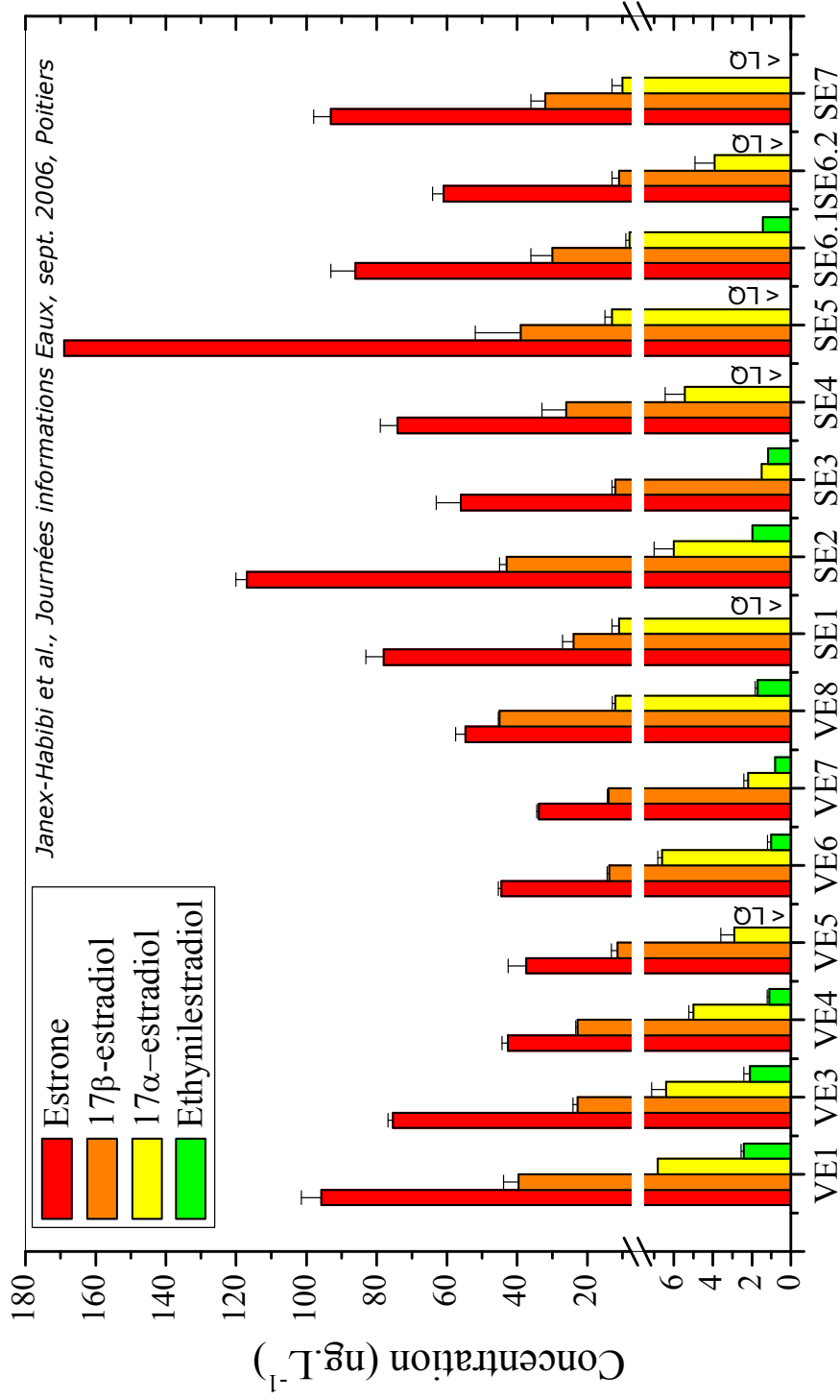
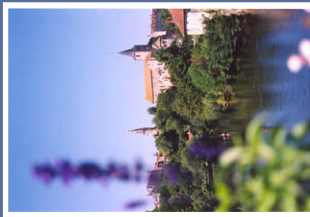
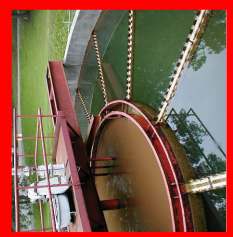
- Adsorption sur solides en suspension et sur graisses (Ad)
- Dégradation biologique par voie aérobie (ou anaérobie) (DB)

## Autres voies d'élimination

- Dégradation abiotique (hydrolyse, photolyse, ...)
- Volatilisation

# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Concentrations présentes en entrée de STEPs en France)



Station d'épuration

## HORMONES NATURELLES ET DE SYNTHÈSE

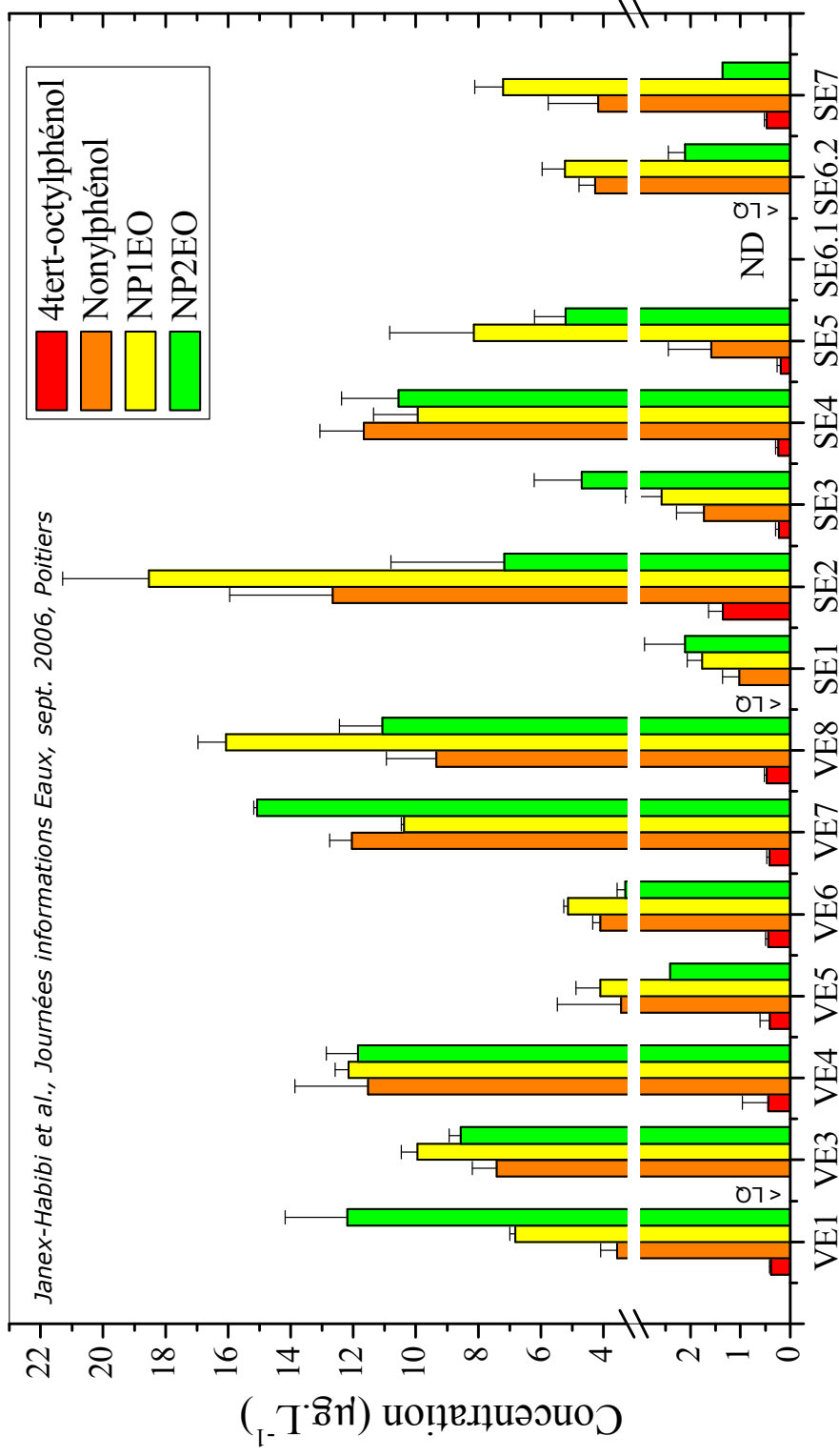
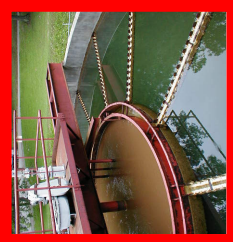
Gamme < 0,8 – 200 ng.L<sup>-1</sup>

Estrone > 17β-estradiol > 17α-estradiol > éthynilestradiol

40 – 200      10 – 40      1 – 10      < 0.8 – 3

# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Concentrations présentes en entrée de STEPs en France)



Station d'épuration

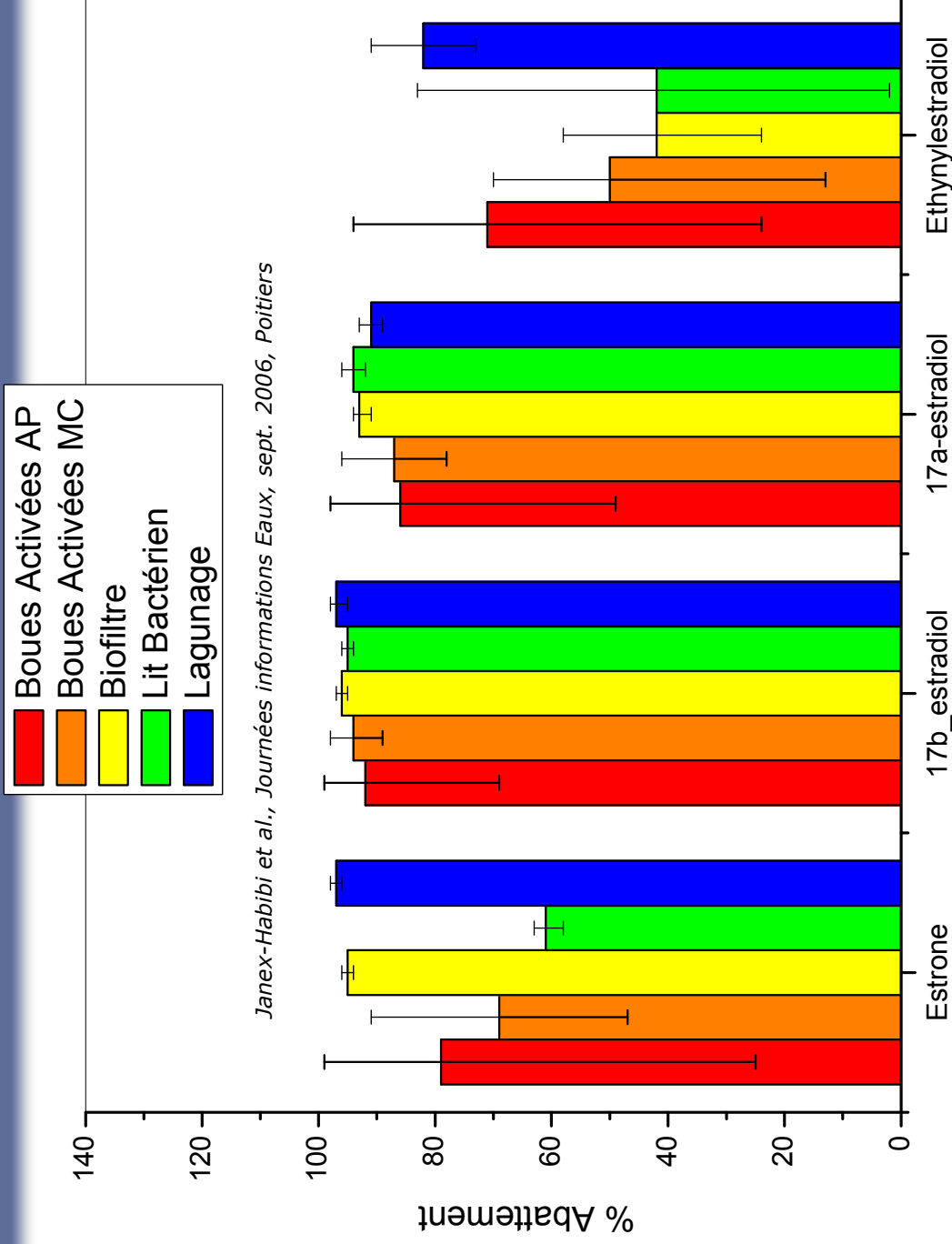
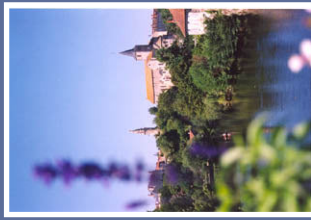
**ALKYL-PHENOLS**

**Gamme < 0,2 – 20 µg.L<sup>-1</sup>**

NP > OP (facteur de 10)    NP1EO + NP2EO > NP (facteur de 2 à 10)

# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Rendements d'élimination dans les STEPs en France)



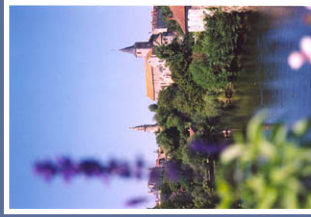
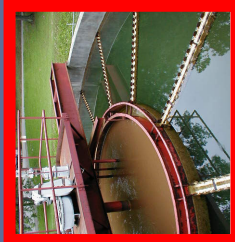
## HORMONES NATURELLES ET DE SYNTHÈSE

Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
 Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007



# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Rendements d'élimination dans les STEPs en France)



Janex-Habibi et al., Journées informations Eaux, sept. 2006, Poitiers

## ALKYL-PHENOLS

Hormone	Procédé de traitement (% d'abattement)					Lagunage
	Boues Activées AP	Boues Activées MC	Bio filtres	Lit Bactérien		
Octylphénol min -max	<b>76</b> [32 – 99]	<b>70</b> [60 – 90]	<b>60</b> [0 – 95]	<b>30,5</b> [0 – 61]	<b>98</b> [97 – 99]	
Nonylphénol min -max	<b>93</b> [81 – 99]	<b>72</b> [27 – 79]	<b>93</b> [90 – 96]	<b>65,5</b> [55 – 76]	<b>98</b> [96 – 99]	
NP1EO min -max	<b>90</b> [68 – 99]	<b>94</b> [88 – 99]	<b>97</b> [94 – 99]	<b>70,5</b> [63 – 78]	<b>99</b>	
NP2EO min -max	<b>91</b> [68 – 99]	<b>92</b> [86 – 99]	<b>84</b> [58 – 98]	<b>27</b> [0 – 54]	<b>99</b>	

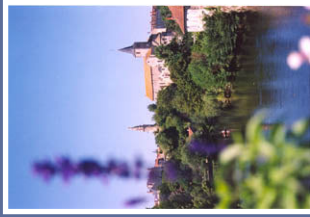


Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007



# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Concentrations dans les rejets des STEPs en France)



Alkyl-phénols  
**Hormones**

Concentration dans les  
rejets aqueux

( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (**ng.L<sup>-1</sup>**)

**4tert-octylphénol**

**0,05 – 1,3**

**Estrone**

**0,8 - 59**

**Nonylphénol**

**0,1 – 1,3**

**17 $\beta$ -estradiol**

**0,4 – 3**

**Nonylphénol-1-éthoxylate**

**0,05 – 2,2**

**17 $\alpha$ -estradiol**

**<0,2 – 0,5**

**Nonylphénol-2-éthoxylate**

**0,05 – 4,0**

**Ethinylestradiol**

**<0,2 – 1,2**

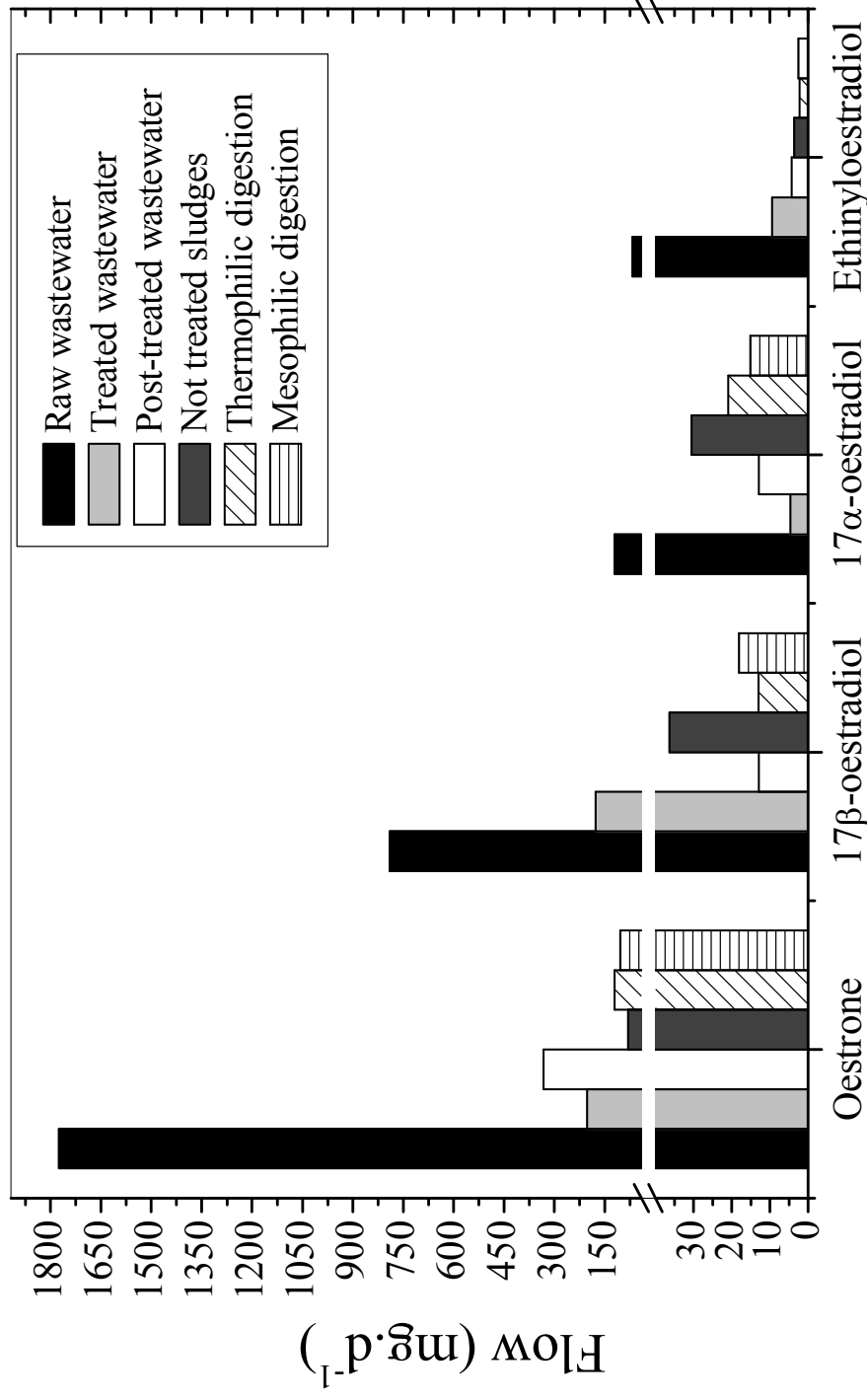
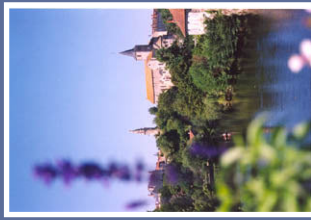
## Autres pays

(Japon , Canada, Pays-Bas)  
Ordres de grandeur similaires  
pour les hormones

Janex-Habibi et al.,  
Journées informations Eaux  
Sept. 2006, Poitiers

# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Flux rejetés par les STEPs en France)



## Hormone

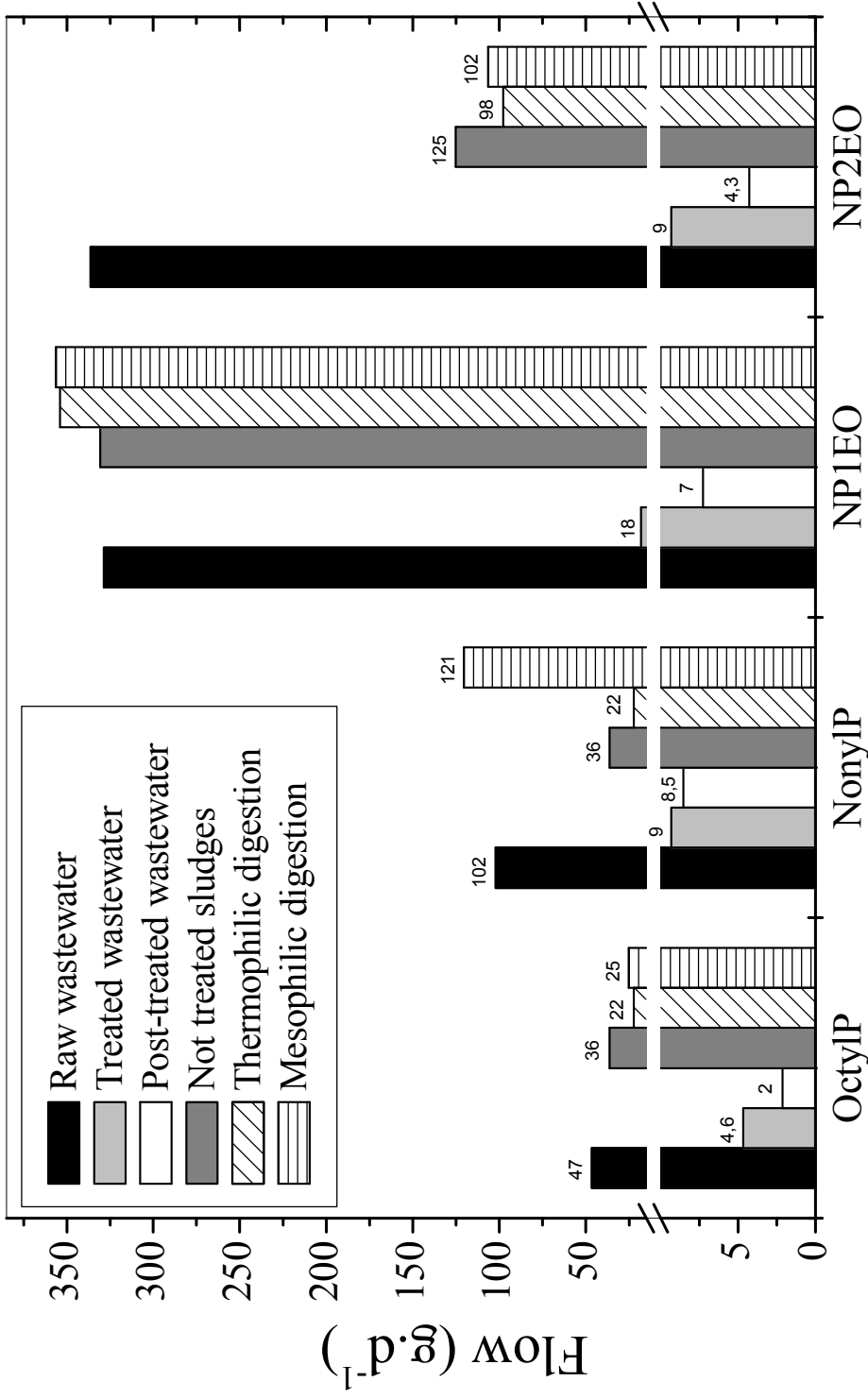
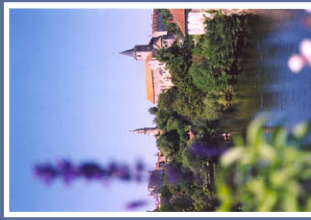
Huyard et al., CIWEM Boues, 2006

Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007



# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Flux rejetés par les STEPs en France)



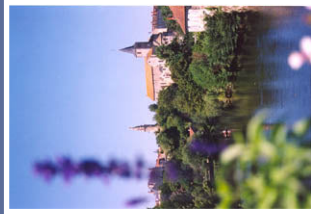
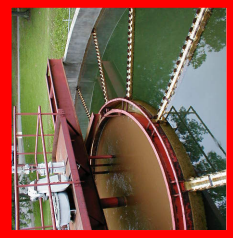
## Alkylphenols

Huyard et al., CIWEM Boues, 2006

Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007

# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Autre étude en France)



## Elimination des P.E. en STEP de l'Ile de France

Données « Eau de Paris »

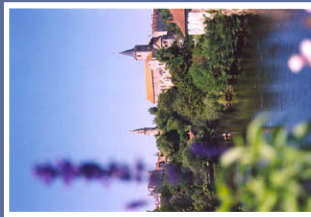
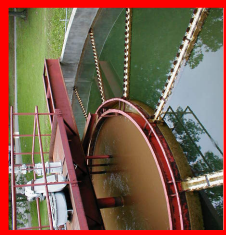
(%)	Estrone	Estradiol	Estriol	Ethinylestradiol
Evry	59	60	51	43
Valenton	57	59	67	38
Colombes	55	43	54	45
Achères	44	49	40	34

**Bisphénol A : Abattement de 91 %**  
**4 ter octylphénol : Abattement de 90 %**  
**Isononylphénol : Abattement de 88 %**

Données « Eau de Paris »

# LE DEVENIR DES P.E. DANS LES STEPS

(Quelques autres études dans le monde)



## Etude US sur unité pilote de boues activées

(Esperanza et al., Environ. Sci. Technol., 2004)

- **Elimination complète** : testostérone, progestérone, androstérone
- **Elimination partielle** : estradiol (94%), estrone (52%), ethinylestradiol (50%), nonylphénol-polyéthoxylates (96%)

## Etude japonaise sur stations d'épuration

(Komori et al., Water Sci & Technol., 2004)

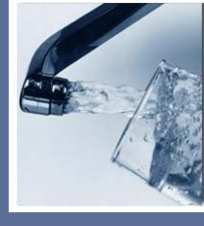
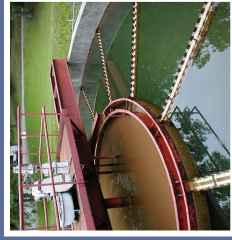
- **Elimination complète** :  $\beta$ -estradiol
- **Elimination partielle** : estriol (98%), estrone (50%)
- **Augmentation** : estrogènes sulfates et estrogènes glucuronides

## Etude australienne sur station d'épuration

(Tan et al., Chemosphere, 2007)

- **Elimination très importante (>90%)** : phtalates (DEP, DBP, BBP) et des phénols (octylphénol, nonylphénol)
- **Elimination partielle** : DEHP (18%), bisphéno A (36%)
- **Aucun PE (étudié) détecté dans les boues**

# LES TENEURS DANS LES RIVIERES



Après dilution,  
transformations  
biotique et abiotique ...

Quelles sont les concentrations  
résiduelles  
dans les cours d'eau ?

## Quelques études « anciennes »

PE	Conc.	Lieu	Référence
Bisphénol A	<1 µg/L	Elbe et Mer du Nord	Heemken et al., Chemosphere, 2001
Bisphénol A	12 µg/L	Ruisseau US	Kolpin et al., Envir.Sci.Technol., 2002
Nonylphénol	<0,2 >µg/L	Estuaires	Blackburn et al., Marine Pol.Bul., 1999
Nonylphénol	26 µg/L	Rivières suisses	Ahel et al., Water Research, 1996
Nonylphénol	22 µg/L	Rivières anglaises	Blackburn et al., Marine Pol.Bul., 1999
Nonylphénol	40 µg/L	Ruisseau US	Kolpin et al., Envir.Sci.Technol., 2002
Estradiol	0,1 à 17 ng/L	Nombreuses rivières (Pays-Bas, Chine, France)	Belfroid et al., Sci. Tot. Envi., 1999
Estrone	0,3 à 3,1 ng/L		Xiao et al., J. of Chrom., 2001
Ethinylestra diol	0,04 à 5,1 ng/L		Ying et al., Envir.Intern., 2002

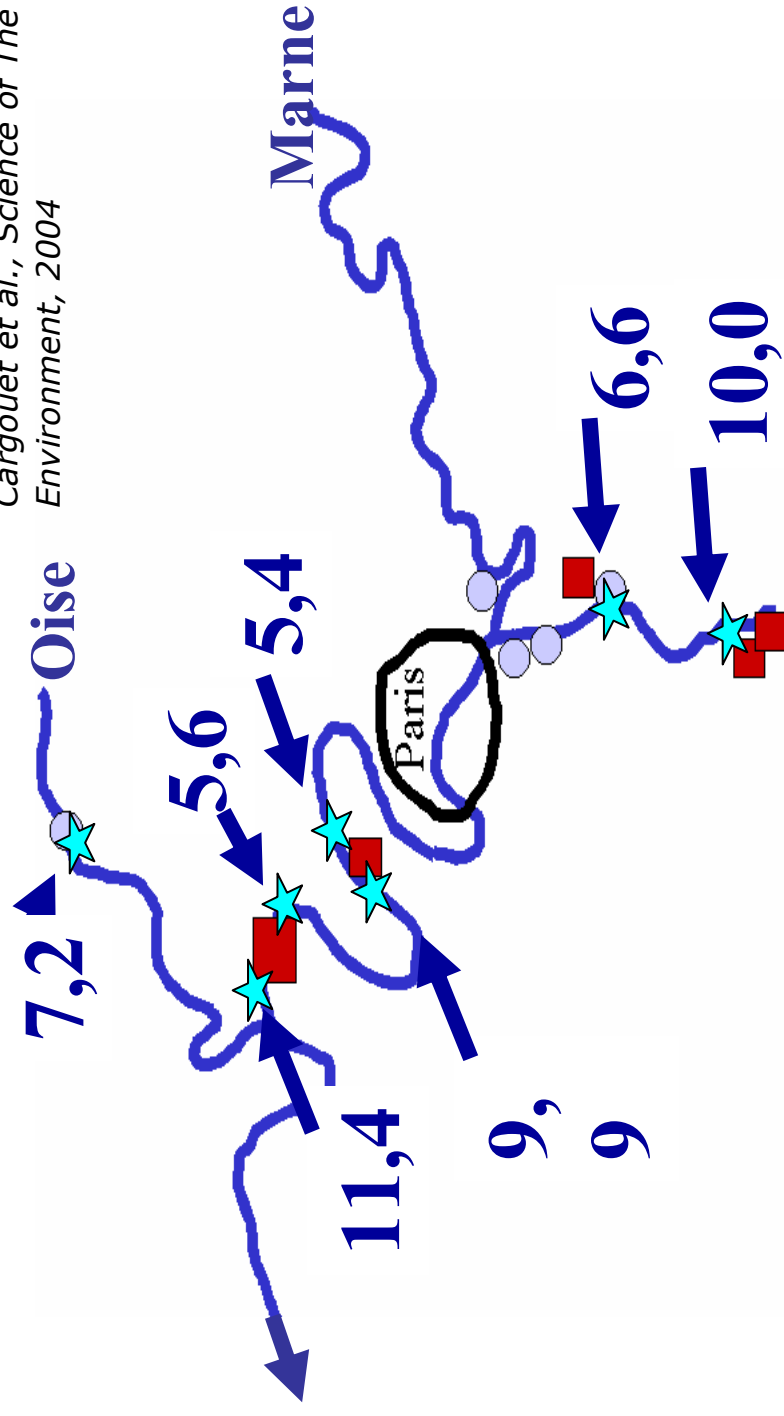
UNIVERSITÉ



# LES TENEURS DANS LES RIVIERES

## Estrogènes dans les rivières de l'Ile de France, en ng/L

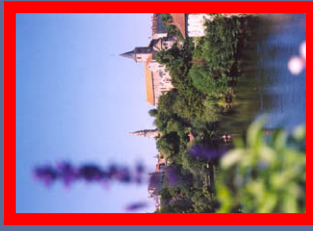
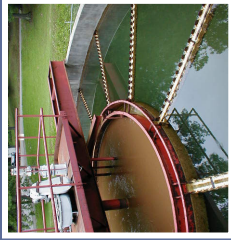
Cargouët et al., Science of The Total Environment, 2004



- Moyenne par molécule : 2 ng/L
- Concentration équivalente pour tous les estrogènes

AFSSA

Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007



# LES TENEURS DANS LES RIVIERES

## Alkyl-phénols dans les rivières de l'Ile de France, en ng/L

Bisphénol A : 30 à 40 ng/l

4 ter octylphénol : 40 à 50 ng/l

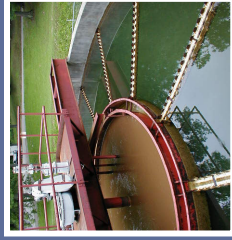
Isononylphénol : 140 à 240 ng/l

Données « Eau de Paris »

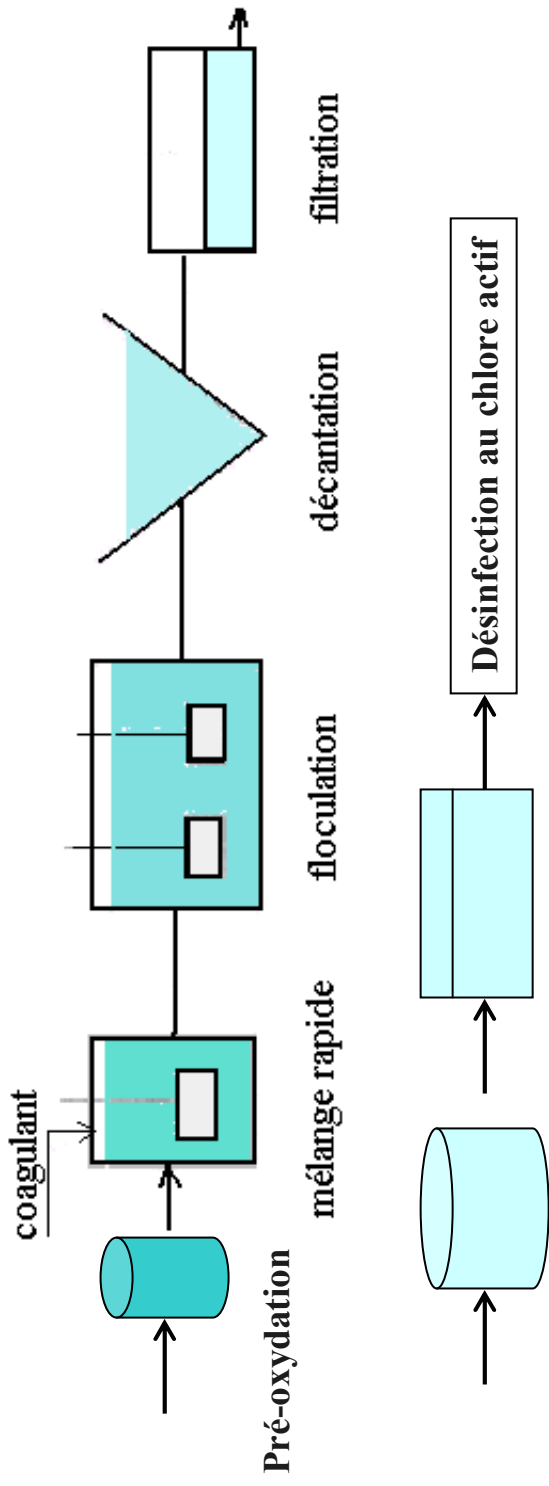
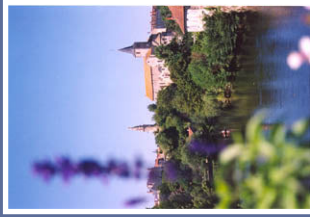
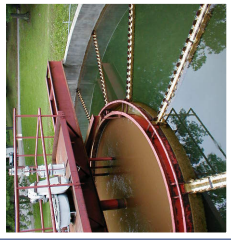
## Phtalates dans les rivières de l'Ile de France, en µg/L

Données « Eau de Paris »

µg/l	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	Total
Bièvre (Verrières-91)	1,09	2,68	1,85	0,36	0,17	6,15
Lac de Créteil (94)	1,03	1,60	0,80	0,23	<LD	3,66
Mauldre (Nezel-78)	1,00	1,98	1,03	0,24	0,13	4,38
Yvette (Gif-78)	1,22	2,80	0,97	0,27	0,14	5,40
Montcient (78)	0,86	1,14	0,67	0,24	0,1	3,01
Seine (Choisy le Roi-94)	0,84	1,29	0,98	0,26	0,03	3,40
Seine (Le Pecq-78)	1,10	2,15	0,98	0,43	0,19	4,85
Seine (Conflans-78)	0,83	1,43	0,82	0,32	0,25	3,65
Seine (Poissy-78)	0,78	1,28	0,80	0,32	0,12	3,30
Seine (Meulan-78)	0,80	1,43	0,76	0,23	0,15	3,37
Seine (Limay-78)	0,89	2,03	1,29	0,33	0,24	4,78
Oise (Conflans-78)	0,96	1,32	0,79	0,26	0,13	3,46
Marne (Nogent-94)	0,84	1,11	0,96	0,25	<LD	3,16
Moyenne arithmétique	0,94	1,71	0,98	0,29	0,15	4,04
Moyenne géométrique	0,93	1,63	0,94	0,28	0,13	3,95



# DEVENIR DES COMPOSES A EFFET PERTURBATEUR ENDOCRINIEN LORS DU TRAITEMENT D'EAU POTABLE



Inter-ozonation Filtration sur CAG

## Elimination des estrogènes en traitement des eaux potables

Données « Eau de Paris »

**Coagulation - Floculation** : < 20 %

**Ozonation** : > 90 %

**Filtration sur charbon actif** : > 90 %

**Chloration** : > 90 %

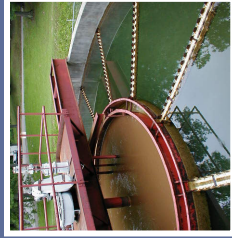
**Désinfection UV** : > 90 %

Quels sont les effets déduits (d'études de laboratoire) ou montrés des étapes de traitement d'eau potable

CAE

Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007

# DEVENIR DES COMPOSES A EFFET PERTURBATEUR ENDOCRINIEN LORS DU TRAITEMENT D'EAU POTABLE



## Elimination des estrogènes en traitement des eaux potables

Données « Eau de Paris »

Données « VEOLIA - SEDIF »

**Non détectables en eau distribuée**

**Non détectables en eau distribuée**

## Elimination des alkyl-phénols en traitement des eaux potables

Données « Eau de Paris »

### Bisphénol A :

**100 % d'élimination dans les filières de traitement d'eau potable**

**Non détectable en eau distribuée**

### 4 ter octylphénol

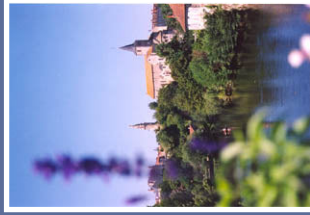
**Abattement de 100 % dans les filières de traitement d'eau potable**

**Non détectable en eau distribuée**

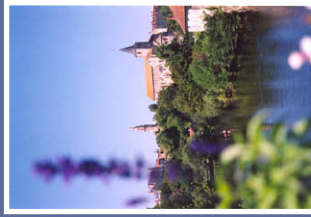
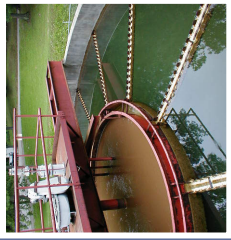
### Isononylphénol

**Abattement de 100 % dans les filières de traitement d'eau potable**

**Non détectable en eau distribuée**



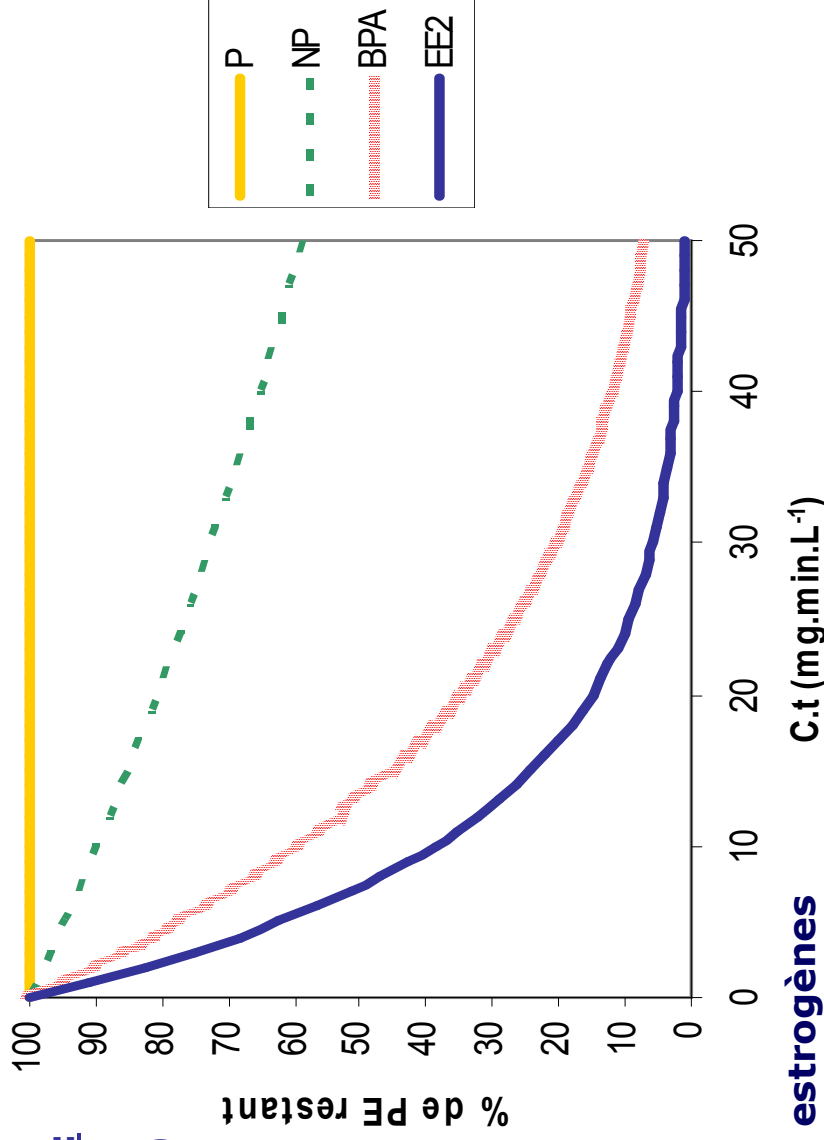
# DEVENIR DES COMPOSES A EFFET PERTURBATEUR ENDOCRINIEN LORS DU TRAITEMENT D'EAU POTABLE (Chloration)



Deborde, Thèse Poitiers, 2006

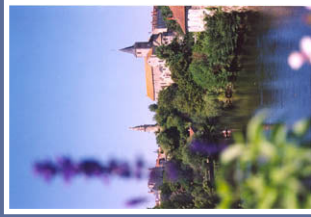
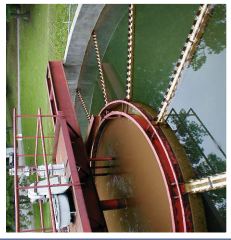
Désinfection des eaux :  
 **$C.t \leq 50 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$**   
(si on exclut le réseau)

## Chloration (pH = 7)



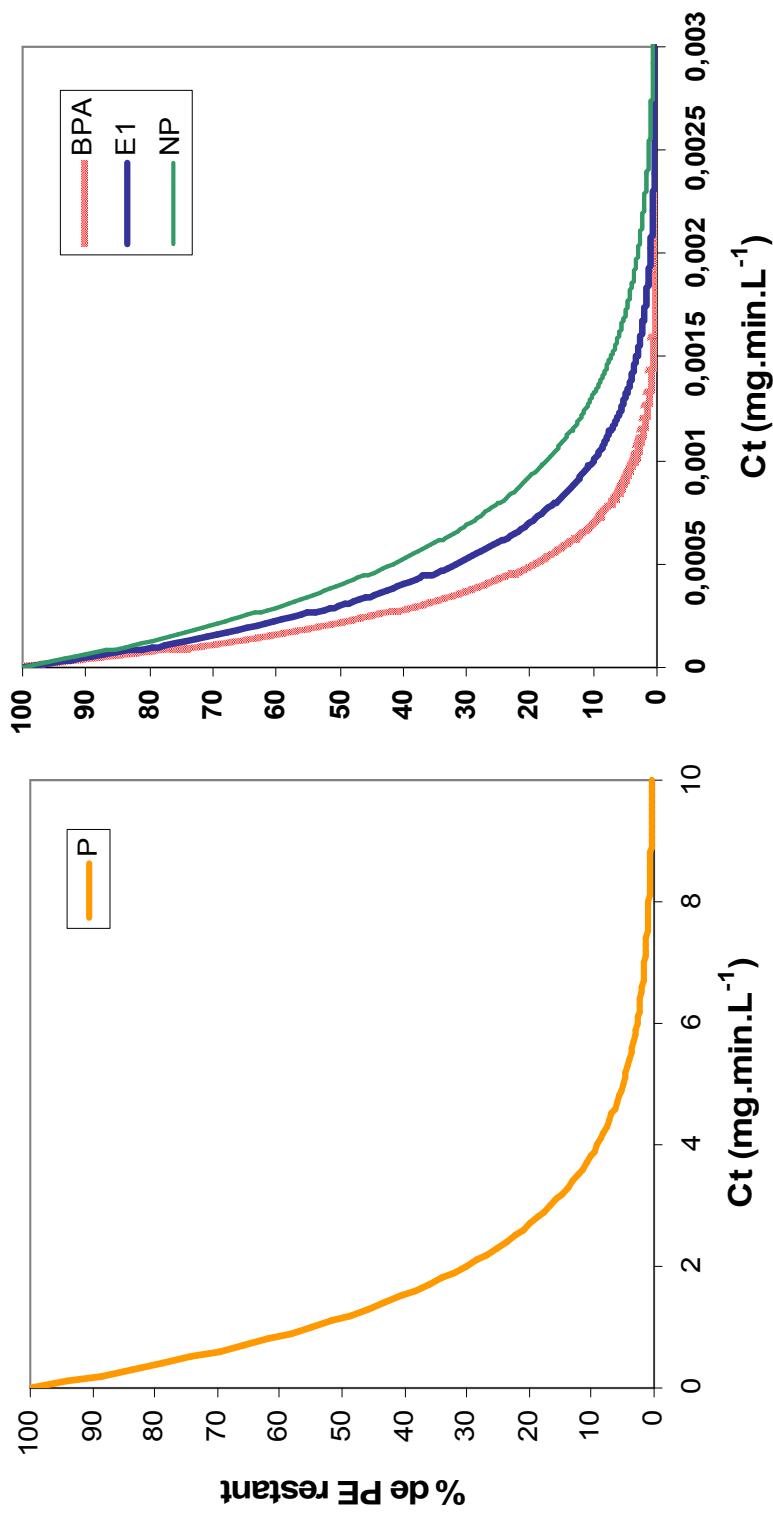
- Bonne élimination des estrogènes et du bisphénol A
- Elimination partielle du nonyl-phénol
- Aucune dégradation de la progestérone

# DEVENIR DES COMPOSES A EFFET PERTURBATEUR ENDOCRINIEN LORS DU TRAITEMENT D'EAU POTABLE (Ozonation)



Deborde, Thèse Poitiers, 2006

**Ozonation** (pH = 7)



**Désinfection des eaux :  
C.t ≤ 10 mg.min.L<sup>-1</sup>**

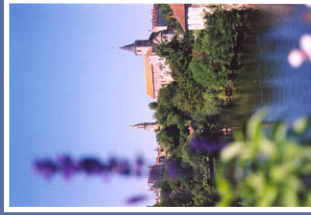
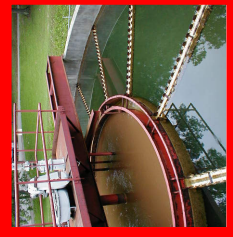
**- Elimination totale des PE étudiés**



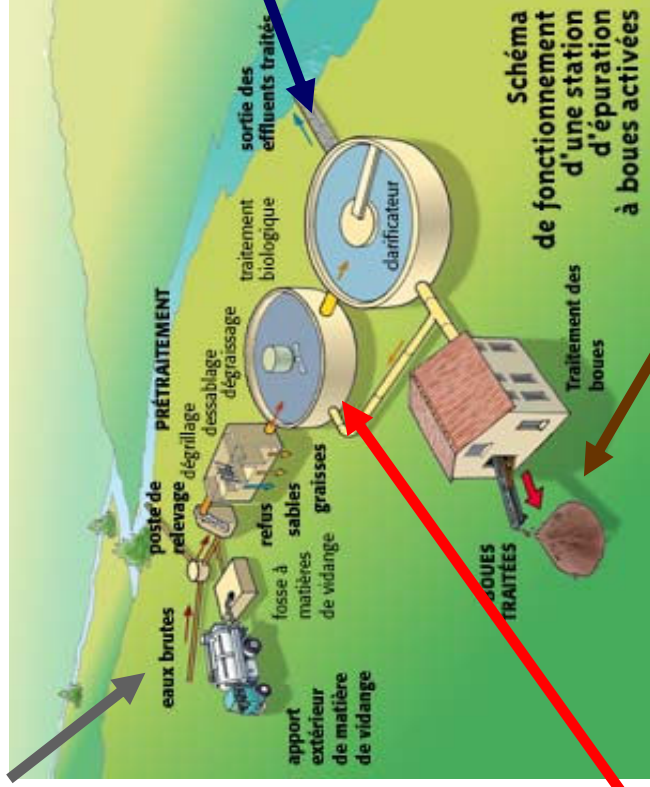
Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007



# CONCLUSION



Hormones  
qqqs 0,1 ng/L à 200 ng/L (estrone)  
Alkylphénols  
qqqs 0,1 µg/L à 20 µg/L (NP et dérivés)



Hormones  
qqqs 0,1 à qqqs 10 ng/L  
Alkylphénols  
qqqs 0,1 µg/L à qqqs µg/L

Hormones  
40 à 100 % d'élimination  
Alkylphénols  
30 à 100 % d'élimination  
(Lagunage > Boues activées > Lit bactérien)

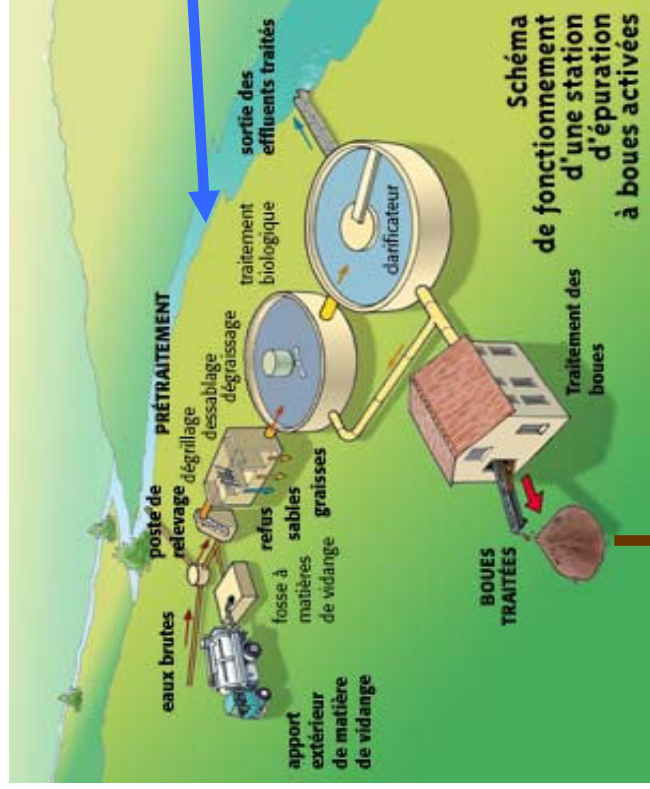
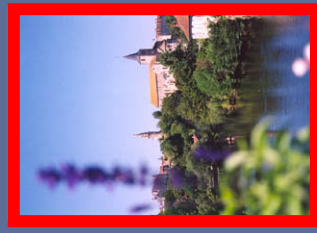
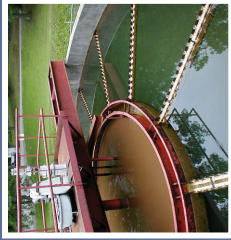
Hormones  
très peu présentes dans les boues  
Alkylphénols  
présents dans les boues



Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007



# CONCLUSION



**Hormones : 5 à 10 ng/L**  
**Bisphénol A : 30 à 40 ng/L**  
**4 ter octylphénol : 40 à 50 ng/L**  
**Isononylphénol : 140 à 240 ng/L**  
**Phthalates : qqs µ/L**

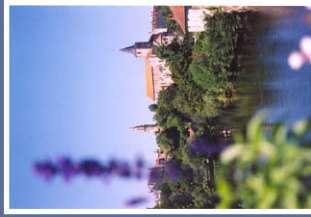
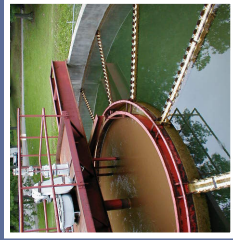
??



CRS

Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
 Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007

# CONCLUSION

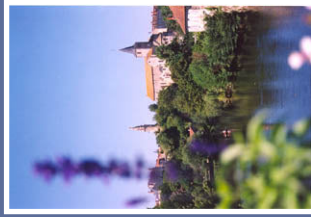
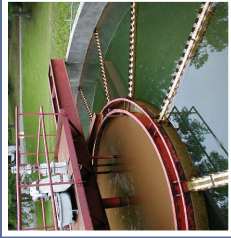


**Traitement des eaux potables**

**Elimination totale des traces de perturbateurs endocriniens  
de type hormones et alkylphénols**

**Pas d'activité estrogène démontrée à ce jour**

# CONCLUSION



## Traitement des eaux potables

**Elimination totale des traces de perturbateurs endocriniens de type hormones et alkylphénols**

**Pas d'activité estrogène démontrée à ce jour**

## A titre de comparaison

**Beaucoup d'aliments peuvent contenir des perturbateurs endocriniens**  
(pollution, fabrication et conditionnement, migration)

- **Laits commerciaux : 80 à 200 µg/L de phtalates, 0,4 à 80 µg/L de nonyphénols et 10 à 100 µg/kg** (lait en poudre) **de bisphénol-A**
- **Eaux embouteillées : 180 à 300 ng/L de nonyphénols**
- **Boissons, fruits, légumes et plats préparés : 0,1 µg/kg** (boissons en canettes) **à 38 µg/kg** (haricots, lentilles tomates emballés) **de bisphénol-A**

Casajuana et al., J. Agric. Food Chem., 2004

Braunrath et al., J. Agric. Food Chem., 2005

Loyo-Rosales et al., J; Agric. Food Chem., 2004

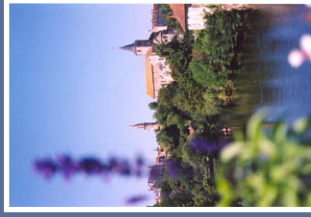
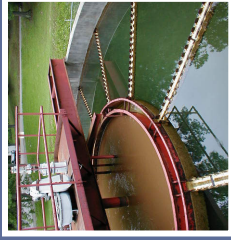
**Remerciements à Marie DEBORDE (Univ. Poitiers), Jean-Pierre DIGUET (Eau de Paris), Luis CASTILLO (Véolia), Yves LEVI (Univ. Paris XI)**



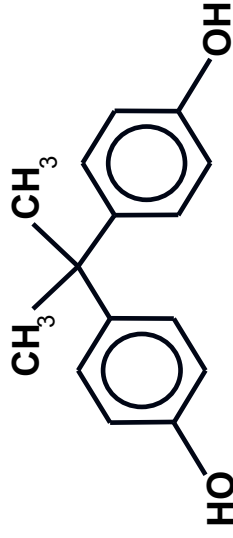
Les perturbateurs endocriniens et le traitement des eaux  
Agence de l'Eau Artois-Picardie - Lille 23 octobre 2007



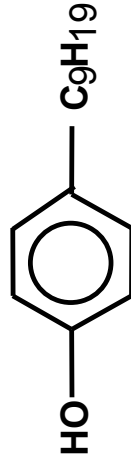
# DEVENIR DES COMPOSES A EFFET PERTURBATEUR ENDOCRINIEN LORS DU TRAITEMENT D'EAU POTABLE



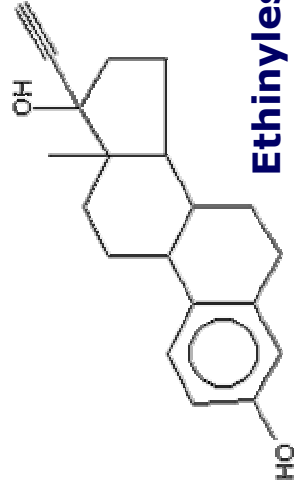
Compte tenu des structures chimiques de nombreux P.E., ce sont les étapes d'oxydation chimique qui semblent les plus aptes à les dégrader



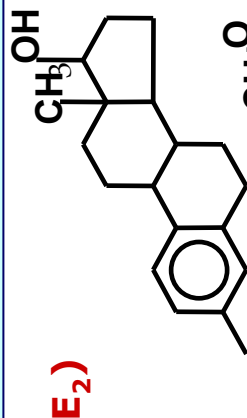
**Bisphénol A (BPA)**



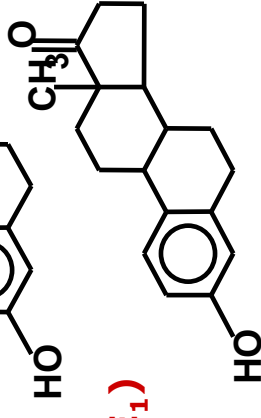
**Nonylphénol (NP)**



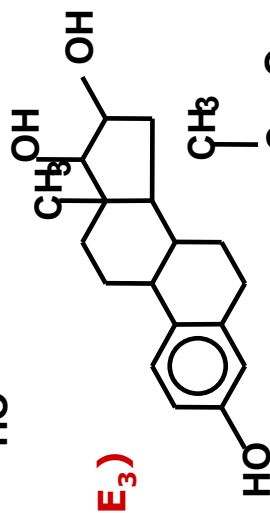
**Ethinylestradiol (EE<sub>2</sub>)**



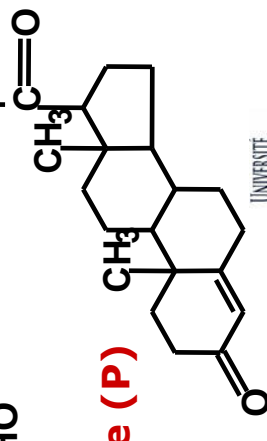
**Estradiol (E<sub>2</sub>)**



**Estrone (E<sub>1</sub>)**



**Estriol (E<sub>3</sub>)**



**Progesterone (P)**