

# META ANALYSE DE LA CONTAMINATION ENVIRONNEMENTALE PAR LES ALKYLPHENOLS

[Bergé A, Cladière M, Gasperi J, Coursimault A, Tassin B, Moilleron R. **Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols.** ]

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22864754>

(Laboratoire central de la Préfecture de police de Paris, Université Paris Est, LEESU, UMR-MA 102 Agro ParisTech Août 2012 Environ Sci Pollut Res (2012)

## Résumé

Les alkylphénols et leurs dérivés les alkylphénol éthoxylates (APE) font partie des perturbateurs endocriniens. Ils sont retrouvés dans les détergents, les peintures, les herbicides, les pesticides, les émulsifiants, les agents mouillants et dispersants, les désémulsifiants et les solubilisants.

Cette étude a pour spécificité d'étudier les concentrations d'APE non pas seulement par milieu (eaux usées urbaines, avant et après le passage à travers les plantes servant au traitement de l'eau, atmosphère, pluies, boues résiduelles, sédiments, etc..) mais surtout la destinée des APE à travers le cycle de l'eau allant des précipitations atmosphériques jusqu'aux zones recevant l'eau, ceci devant permettre la compréhension du comportement et la destinée des APE à travers ce cycle.

L'article précise aussi l'évolution des concentrations dans le temps et dans les différents milieux.

**Bien que le niveau des APE décroisse depuis 10 ans, il est néanmoins évident que l'Europe est beaucoup plus contaminée par les APE comparativement aux USA et aux pays en voie de développement. La concentration dans les plantes dépolluantes vis à vis des APE a été divisée par 100 en 30 ans !!**

L'étude se propose de mettre en évidence les corrélations entre les processus d'épuration et la présence de ces polluants dans certains secteurs de l'environnement.

Dans les pays industrialisés, les concentrations dans les eaux fluviales représentent la contamination de fond qui résulte de la pollution passée de ces pays, tandis que l'analyse des sédiments effectuée dans les pays en voie de développement montre un niveau d'APE croissant depuis plusieurs années.

Finalement, les évolutions tendancielle sont identiques en Europe et en Amérique du Nord.

## Introduction

---

### Ubiquité des APE qui sont des perturbateurs endocriniens

- Utilisation des APE

Pâte à papier, industries du papier, industries du textile, applications dans l'agriculture, l'industrie, le secteur domestique (détergents, peintures, herbicides, pesticides, désémulsifiants, agents mouillants et dispersants, solubilisants)

- **Les APE**

La formule générale de APE est: CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>

Les NPE (nonylphénol éthoxylate) correspondent à 80% des APE utilisés

Les OPE (octylphénol éthoxylate) représentent les 20% restant

Il existe des NPE avec des chaînes de 5 à 25 unités d'éthoxylate

NP2EO nonylphénol diéthoxylé

NP1EO nonylphénol monoéthoxylé

NP2EC acide nonylphénoxyéthoxyacétique

NP1EC acide nonylphénoxyacétique

NP nonylphénol

Selon la longueur de la chaîne des éthoxylates associée à cette structure de base, les produits auront des propriétés différentes

Avec 4 ou 5 unités d'éthoxylate on a des agents nettoyants solubles dans l'huile, avec 8 ou 9 éthoxylates des agents nettoyants pour l'industrie textile, avec 13 ou 15 groupements des agents entrant dans la composition d'émulsifiants, des solvants et de pesticides

Toutefois la production a baissé ces dernières années en Europe du nord, aux USA et au Canada du fait des législations restrictives alors que dans le reste du monde la production d'APE est passée de 300 000t en 1994 à 500 000t en 2002 avec des augmentations croissant en Inde, au Brésil, en Russie et en Chine. De ce fait on peut trouver des concentrations de dizaines de µg/l.

"Les produits de dégradation des nonylphénols à longue chaîne sont plus toxiques et persistants dans l'environnement que leurs précurseurs. La dégradation photochimique du NP le conduit une demi vie de 10 à 15heures" (citation hors article)

## Contamination environnementale

---

### 1) Contamination de l'air

Dans les zones urbaines, les APE proviennent du trafic automobile, des techniques industrielles, de l'incinération de déchets, des techniques de traitement des eaux usées, du chauffage domestique.

On a aussi retrouvé des NP dans les vapeurs issues des réservoirs de traitement des eaux par les plantes.

En Amérique du nord, les concentrations sont moindres que dans le reste du monde et les AP sont essentiellement le NP (de 0,10 à 95ng/m<sup>3</sup>).

2 études aboutissent aux mêmes résultats quant à la répartition du NP (environ 95% dans la phase gazeuse contre environ 5% dans les aérosols). Les zones peuplées et industrialisées émettraient une pollution liée aux AP de manière plus importante que les zones rurales

Il pourrait aussi y avoir émission d'AP à la surface de l'eau à travers les échanges air/eau ce qui expliquerait les taux élevés de NP dans les zones d'estuaires ou de rivières.

## 2) Eau de pluie

Les concentrations de NPE à l'extérieur varient de 0,03 µg/l à 9,20µg/l  
La concentration de NP dans l'eau de pluie et la neige varie de 0,03g/l à 1,20µg/l **ce qui fait considérer les retombées liées à l'eau comme des sources majeures de contamination de l'environnement.** En Europe, les concentrations en NP dans l'eau de pluie sont en forte décroissance (inférieures à quelques dizaines de nanogrammes par m3).

Ont été comparées deux situations : les eaux usées d'écoulement des routes et des bâtiments (les jours pluvieux; NP 70µg/m2/an) et les eaux liées aux précipitations (les jours de pluie NP 150µg/m2/an). **Ainsi les auteurs ont pu conclure que les eaux usées constituaient une source significative de contamination. Le traitement de ces dernières est très efficace, ainsi en Suède le taux de NP et des éthoxylates a été ramené à 110µgM2/an.**

## 3) zones urbaines

### *a) Contamination des égouts*

Les quelques études existantes montrent que les niveaux de NP qui sont liés d'une part aux activités industrielles et d'autre part à l'habitat ou aux activités humaines sont différents, deux fois plus élevés en moyenne pour les activités industrielles avec quelques pics très importants dans 3 industries sur 7. Le nombre d'études effectuées est faible (12) pour l'ensemble des pays et l'ensemble des types d'activité.....il semble très difficile de tirer un enseignement de mesures ponctuelles et éparpillées.

Pour les activités domestiques, humaines et industrielles, dans chaque cas ce sont les NPE (nonylphénol éthoxylate) qui sont les plus élevés. En Europe les taux élevés de NP et NPE sont retrouvés dans les eaux usées industrielles (en Finlande, en 2001, on a retrouvé jusqu'à 70µg/l dans les eaux usées avant traitement et 400µg/l aux Pays Bas en 2001).**Des taux élevés, relevés récemment seraient en faveur du non-respect des directives européennes de 2003.**

### *b) Eaux usées collectées en amont des stations d'épuration par les plantes*

A la différence de la situation précédente le nombre d'analyses est élevé. Les concentrations des eaux arrivant dans les stations de traitement sont plus basses que celles trouvées dans les eaux à la sortie des zones industrielles et des zones d'habitation. **Cela serait dû aux techniques appliquées aux eaux dans les réseaux d'adduction (le NP étant hydrophobe, avec une faible solubilité donc se fixant sur les solides en suspension. Inversement les NP ayant une forte affinité pour les particules solides on retrouve une faible concentration des NP dans les eaux).**

Un autre processus entraînant une baisse des NP est **leur biodégradation et ce malgré les conditions anaérobies.** Une autre hypothèse avancée par des auteurs chinois est la biodégradation des APE à longues chaînes en APE à chaînes plus courtes quand le trajet dans les égouts est excessivement long. Les APE à longue chaîne se dégraderaient plus en été du fait de la température plus élevée, si bien que les NP et NP1-3EO représenteraient 42% des APE totaux l'été et seulement 23% l'hiver.

Un troisième processus serait la **volatilisation des AP** dans les égouts, le NP étant considéré comme un composé organique semi-volatile. Ce processus est augmenté par le flux dans les égouts et la température.

De même les **infiltrations et exfiltrations** sont des processus qui peuvent modifier la qualité des eaux usées durant leur transit dans les égouts.

Ainsi à l'arrivée à la station, les concentrations d'APE sont similaires en Amérique du Nord et en Europe (autour de 15,5µg/l), la concentration moyenne en Chine étant de 39,5µg/l. Dans des prélèvements particuliers, on a trouvé des taux extrêmement élevés en Espagne (plus de 500µg/l) sans doute en relation avec une industrie lourdement polluante. Globalement en Chine les taux sont plus élevés qu'en Europe et en Amérique du Nord probablement du fait de la plus grande utilisation du NP, d'effluents plus pollués et d'une absence de réglementation

### *c) Eaux effluentes des stations d'épuration par plantes*

De manière générale, la concentration se situe entre 0,03µg/l et 200µg/l avec une moyenne de 1,42µg/l pour le NP, et de 0,10µg/l à 1,179µg/l avec une moyenne de 4,54µg/l pour le NPE.

A la différence des eaux affluentes aux stations, pour les eaux effluentes il n'y a guère de différence entre les résultats des différents pays dans le monde. Toutefois quand on examine de près, les données et dans le temps et selon les zones **on mesure l'impact très positif de la directive européenne d'encadrement du traitement de l'eau (WFD) et ceci est particulièrement visible (et pour cause) en Europe où les courbes d'élimination étaient ascendantes alors que maintenant elles ne le sont plus. Malgré quelques exceptions, la concentration des effluents en APE dans les pays développés a été divisée par un facteur 100 en 30 ans.**

De 60 à 65% de tous les composés NP arrivant à la station sont éliminés dans des eaux latérales à la zone de traitement et 51% sont transformés en produits métaboliques après traitement mécanique et biologique.

**Ainsi les APE peuvent-ils être dégradés de manière aérobie par un traitement biologique en AP ou APE à plus courte chaîne, ces produits étant par ailleurs résistants à toute nouvelle dégradation anaérobie ultérieure.**

En fin de course, **les NPEC sont les métabolites les plus nombreux du NPEO** suite à la dégradation biologique. La proportion élevée de NPEC dans les effluents souligne la préférence pour les composés éthoxylates à longue chaîne dans cette voie de dégradation. De plus a été observée des taux négatifs pour l'élimination des éthoxylates à courte chaîne (NP1-2EO) ainsi que pour les carboxylates (NP1-2EC).

### *d) boues issues des eaux usées après traitement par les plantes*

**La fixation sur les boues est considérée comme la voie principale pour l'élimination des APE (cf. Leur attirance vers les particules solides dans les égouts).**

Effectivement on retrouve des taux d'APE de 1 à 2 mg/kg de boues sèches (2,5mg/kg en Suisse par exemple).

Les résultats montrent que le taux de NP dans les boues est plus élevé après traitement anaérobie que dans les autres formes de traitement.

Il a été avancé que les composés hydrophobes NP1EO et NP2EO, fixés sur les particules solides des eaux usées sont dégradés biologiquement en NP dans le traitement anaérobie.

Les taux les plus bas d'APE proviennent des composts du fait de leur exposition prolongée à un processus de biodégradation aérobie à température élevée.

#### e) Les eaux pluviales

Les NP dans les eaux pluviales proviennent des peintures, des laques, des huiles pour moteur, des matériaux utilisés pour la construction de bâtiments. Les taux rencontrés dans les eaux pluviales sont de 0,10 à 1,20µg/l en Suède. Certains ont évalué de 0,15 à 0,75µg/l pour les écoulements des bâtiments, de 1,50 à 1,90µg/l pour les routes et de 0,16 à 0,92µg/l pour les eaux pluviales.

### 4) Environnement naturel

#### a) Eaux de surface

A travers le monde 41 études ont été effectuées sur ce sujet. Il faut être attentif aux différences de résultat selon la saison et l'altitude.

La concentration médiane de NP pour l'Amérique du Nord et la Chine sont identiques autour de 0,21µg/l.

La concentration médiane en Europe est de 0,44µg/l. Cependant pour les APE la médiane nord-américaine (0,67µg/l) est supérieure à la chinoise (0,21µg/l) mais elles restent toutes les deux très en deçà des résultats européens (2,45µg/l), cela pouvant s'expliquer par une contamination ancienne dans les milieux environnementaux en Europe. On retrouve à travers les études dans tous les pays européens des échantillons affichant des taux élevés d'APE, jusqu'à 35µg/l en Espagne, c'est à dire 80 fois le niveau moyen. Il est évident que les taux ont chuté après la mise en place de réglementation (Union Européenne 18-06-2003, USEPA août 2010).

A cause de leurs propriétés, les APE ont aussi contaminé les solides en suspension. D'après les données de la littérature, il est clair que les APE contenus dans les particules en suspension ont augmenté rapidement dans les eaux de surface de la Chine. Alors qu'en 1998, les taux chinois étaient voisins des taux européens, les taux plus récents sont plus élevés ceci étant dû à la croissance de l'industrie chinoise et à sa consommation d'APE. Il en est de même pour la Corée du Sud et Singapour.

**La biodégradation aérobie joue un rôle clef dans la destinée des NPE et des NP dans les eaux de surface. Du fait de la concentration élevée en oxygène dans ces eaux, la voie aérobie est favorable plus que la voie anaérobie. En conséquence, les dérivés carboxylés (NP1EC et NP2EC) sont prédominants dans les eaux de surface (de 1,00µg/l à plus de 100µg/l).**

Beaucoup d'études portant sur les eaux de surface analysent la phase dissoute. De ce fait peu d'études sont valables pour les particules en suspension. Selon ces dernières études (dans la phase avec particules), on atteint des taux de NP et NPE variant respectivement de 0,02mg/kg de matière sèche à 120mg/kg pour le NP et de 0,02mg/kg à 95mg/kg pour le NPE, cela provenant comme dit plus haut du caractère hydrophobique du NP et du NPE.

**Malgré cette contamination, la couche de particules en suspension intervient pour 10 à 20% de la charge globale des eaux de surface.**

Les particules solides peuvent jouer un rôle important quand le courant de l'eau est faible, ceci entraînant un dépôt puis la formation de sédiments, contaminant ainsi les fonds.

## b) Sédiments

Le taux d'APE dans les sédiments est du même ordre de grandeur en Europe et Amérique du Nord (de 1,37mg/kg à 1,79mg/kg), les sédiments en Chine sont moins contaminés (0,21mg/kg), cela proviendrait d'une contamination plus ancienne en Europe et aux USA correspondant aux usages industriels du passé. En Europe et aux USA, la baisse de concentration des sédiments en APE a commencé après 2000 (WFD directive pour le traitement de l'eau aux USA en 2000).

Des auteurs ont mesuré les concentrations d'APE dans les sédiments en fonction de leur profondeur, ainsi que selon le flux et le reflux dans la rivière. Leur travail met en évidence des processus de sorption (fixation) aux particules pouvant sédimenter et une volatilisation atmosphérique.

Les concentrations en APE dans les particules en suspension et dans les sédiments sont voisines (il existe un va et vient entre sédiments et particules en suspension au gré des flux et reflux).

D'autres auteurs ont démontré que les NP à longue chaîne d'éthoxylate sont retrouvés dans les sédiments côtiers et que les NP, NP1EO et NP2EO constituent 90% des composés (NP1-15EO). Cette prédominance des NPE à courte chaîne peut provenir des conditions anaérobies dans les sédiments à partir de quelques millimètres de profondeur.

La biodégradation anaérobie produit à partir des longs NPE de courts NPE tels les NP2EO et NP1EO. Ces derniers persistent dans les sédiments car ils sont faiblement dégradés en situation anaérobie.

En conclusion, le NP est biodégradable et aboutit à la formation d'alcool et d'hydroquinone seulement dans les conditions en aérobie. Ainsi il a été démontré que dans des sédiments marins après 70 jours de traitement en anaérobie, aucune dégradation n'était observée

## c) Sols

Les études concernent les surfaces agricoles et les sols urbains. La dégradation des NP dans les sols dépend de la disponibilité en oxygène et de l'activité microbienne. Interviennent biodégradation, volatilisation, sorption. Des études montrent des taux similaires dans les sols agricoles et urbains, ce qui est surprenant. Les sols urbains sont contaminés par les industries et les usages domestiques (détergents) alors que les sols agricoles le sont par l'apport de boues des stations d'épuration utilisées comme engrais.

Quand on les utilise pour amender les sols, les boues tendent à former des agrégats hétérogènes avec des conditions aérobies moindres donc avec une dégradation plus lente. Les sols présentent une activité aérobie moindre après l'épandage des boues ceci étant dû à une baisse de la demande biologique et à une diffusion réduite de l'oxygène.

La profondeur de l'épandage, la disponibilité en oxygène, et la biodisponibilité des contaminants sont d'une importance majeure pour la dégradation des NP dans les sols. Quand les NPE sont épandus, une quantité significative de ces composés est transformée en NP ce qui accroît la proportion de NP capable d'atteindre les milieux aquifères.

Bien que l'épandage soit une voie majeure pour la destinée des boues, une baisse des teneurs en APE est constatée entre 1989 et 2008 dans les pays européens. Les règlements concernant l'épandage des boues jouent un rôle important dans cette baisse (contrôle de l'épandage, traitement et qualité des boues)

## 5) Discussion

Les APE sont ubiquitaires avec une disparité des teneurs selon les pays.

Rôle majeur de la réglementation dans la baisse observée.

Des études récentes montrent une stagnation en Europe des APE. Cependant une tendance à la baisse a lieu depuis quelques années.

Si les niveaux baissent en Europe, ils sont encore significatifs et s'ajoutent à la contamination des milieux, cela peut-être dû à des contaminations dont l'origine n'a pas encore été identifiée, comme par exemple les dépôts d'origine atmosphérique).

Un travail important serait à mener sur la destinée des APE selon qu'ils sont absorbés dans la biomasse ou qu'ils se dispersent dans l'atmosphère.

Aux NP et NPE provenant des eaux usées on peut ajouter d'autres traitements : UV, ozonation, utilisation de filtres carbone afin de résoudre le problème principal l'accumulation de NP et NPE dans les boues et dans les milieux solides.

L'impact des boues contaminées sur les sols agricoles peut entraîner de sérieux troubles comme l'atteinte des zones aquifères par lessivage des sols.