

Les phosphates

Damien BANAS et Jean-Christophe LATA

Université Paris-Sud ; Laboratoire d'Ecologie, Systématique et Evolution ; UMR 8079 - CNRS/ENGREF/Univ. Paris-Sud ; Bât 362 ; F-91405 Orsay Cedex France

1. Composition chimique

Les phosphates sont des composés phosphorés. Dans la nature, le phosphore (P) est généralement présent sous forme de molécules de phosphates. Parmi les phosphates présents dans l'eau, on distingue couramment :

- les orthophosphates (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), qui sont des sels minéraux de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Cette forme, parfois notée o-P, est également appelée lors de la mesure des concentrations dans les eaux « phosphore réactif » ;
- les polyphosphates (ou phosphates condensés), qui correspondent à des molécules plus complexes de phosphates minéraux. On parle également de « phosphore hydrolysable » dans l'acide ;
- les phosphates organiques, qui correspondent à des molécules de phosphates associées à des molécules à bases carbonées, comme dans la matière organique vivante ou morte (animaux, végétaux, microorganismes, etc.).

Dans l'eau, les phosphates inorganiques (orthophosphates et polyphosphates) et les phosphates organiques peuvent se retrouver sous formes dissoutes et/ou particulaires (associés aux particules en suspension, de sédiment, ou de sol).

Lors de la détermination des concentrations en phosphates dans une matrice quelconque (eau, sol, aliment), suivant les cas, la teneur en phosphates est exprimée en grammes de PO_4 , de P_2O_5 ou de P par litre.

Ainsi : 1 g.L^{-1} de $\text{PO}_4 = 0,747 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,326 \text{ g.L}^{-1}$ de P.

2. Sources de phosphate

Contrairement à l'azote, les composés gazeux du phosphore sont presque inexistant dans l'atmosphère. Il n'existe donc pas de réservoir atmosphérique important de phosphore.

Le phosphore est naturellement présent dans certaines roches (ignées ou sédimentaires). Le lessivage de celles-ci par les processus naturels d'érosion conduit à sa solubilisation dans les milieux aquatiques. En absence d'intervention humaine, les eaux de surfaces contiennent cependant très peu de phosphates. Meybeck (1989) estime que la teneur naturelle (aussi appelée fond biogéochimique) en P- PO_4^{3-} des cours d'eaux est inférieure à $0,025 \text{ mg.L}^{-1}$ et dépend principalement de la nature du substratum géologique.

Le phosphore est un élément minéral nutritif essentiel pour les végétaux, présent entre autres dans l'ADN et les molécules énergétiques type ATP. Les orthophosphates dissous dans l'eau sont utilisables pour la croissance des végétaux, ils sont « biodisponibles ». Lors de la décomposition de la matière organique phosphorée, les bactéries présentes dans les eaux, les sédiments et les sols la transforment en phosphates minéraux dissous selon le processus de minéralisation.

Les phosphates sont moins aisément lessivables que les nitrates. Ils s'adsorbent aisément aux particules de sol, de sédiment et aux particules en suspension pour former des complexes organiques ou minéraux. Par conséquent lors de l'infiltration de l'eau dans les sols, une fraction des phosphates initialement dissous dans l'eau sera retenue par les particules de sol. Une partie est généralement entraînée et contamine les eaux superficielles et les nappes phréatiques.

L'urine et les fèces excrétées par les animaux et les hommes constituent également une source de phosphore. Si cette source peut être considérée comme naturelle, l'élevage (troupeaux, aquaculture) constitue une pollution supplémentaire. Les agglomérations urbaines conduisent à des concentrations ponctuelles des rejets.

Les rejets d'eaux domestiques constituent généralement la principale source de pollution des eaux par les phosphates. En France, les rejets de phosphore sont estimés à environ 70 000 tonnes par an, dont 51 % d'origine urbaine (Miquel, 2003). A proximité des grands centres urbains, cette part est beaucoup plus importante. L'usage de tripolyphosphates de sodium (TPPS) comme additifs dans les lessives textiles et les produits pour lave-vaisselle constitue une autre source de contamination des eaux par les phosphates. Cette source de pollution a été réglementée dans divers pays (Etats-Unis, Japon, certains pays Européens) et est en cours de diminution effective. Les phosphates sont également utilisés comme anticalcaires et inhibiteurs de corrosion dans les canalisations de distribution d'eau.

Dans les pays où la production agricole intensive est particulièrement développée, l'utilisation d'engrais phosphatés peut constituer la principale source artificielle d'enrichissement des eaux en phosphore. La fertilisation des terres agricoles est à la source d'une pollution diffuse des eaux. En 1997, la Société Française de Chimie estimait la consommation mondiale de fertilisants phosphatés à 32 000 000 t.an⁻¹. En 1999, les consommations Française et Européenne étaient respectivement de 966 000 et 3 467 000 t.an⁻¹ (UE, 2002). Le phosphore utilisé comme engrais est principalement dispersé sous forme de superphosphates (orthophosphates solubles), et est donc fortement biodisponible.

Les autres usages industriels du phosphore (chimie de synthèse, photographie, lithographie, etc.) constituent des sources ponctuelles moins importantes de contamination des eaux.

Il est enfin important de noter que le phosphore utilisé comme fertilisant est épandu sur les sols et est par conséquent susceptible d'être en partie assimilé par les végétaux ou fixé sur les particules de sol. Par contre le phosphore rejeté directement avec les eaux usées, s'il ne fait pas l'objet d'un traitement spécifique en station d'épuration, alimente les écosystèmes aquatiques en éléments nutritifs solubilisés et biodisponibles et favorise l'accélération de l'eutrophisation.

3) Les sources de phosphates dans l'habitat

Le phosphore est un constituant essentiel de la matière organique et est indispensable au métabolisme de l'homme. La principale source d'apports de phosphore à l'homme est constituée par l'alimentation.

3.a) L'eau d'alimentation

Les concentrations en phosphate rencontrées dans l'eau distribuée au robinet ne présentent globalement pas de risque pour la santé humaine (Carpenter et al., 1998). Aux phosphates initialement présents dans l'eau brute utilisée pour la production d'eau potable s'ajoutent des phosphates injectés volontairement dans le réseau au cours des étapes de traitement de l'eau.

3.b) Les aliments

Les aliments contiennent naturellement du phosphore. Les teneurs moyennes en phosphore de la viande, du poisson, du pain, des légumes verts et des fruits sont respectivement de 1,8 ; 2,5 ; 0,9 ; 0,6 ; 0,3 g.kg⁻¹ (Rodier et al., 1996).

Les phosphates sont également utilisés comme additifs alimentaires (E339, E340, E341, E450, E451, E452, acide phosphorique). On les retrouve dans les viandes, les poissons, les légumes, les produits laitiers, les fromages, les boissons, etc. Les additifs sont utilisés entre autres pour éviter le noircissement des légumes, améliorer la viscosité des sauces et la texture de certains légumes, acidifier certains sodas ou ralentir le développement bactérien.

3.c) Les rejets de phosphates

En Europe, il est estimé qu'un individu engendre un rejet de 4 g de phosphore par jour. Cette estimation est à l'origine de la notion d'Equivalent Habitant phosphore (EqH). Les eaux usées domestiques ont des teneurs en phosphore généralement comprises entre 10 et 25 mg.L⁻¹.

Les phosphates excrétés par l'urine représentent environ 25 à 50 % des rejets ménagers de phosphore. Dans les urines, le phosphore est présent majoritairement sous forme de phosphates inorganique (Petry et al., 2002). Dans les eaux usées, la part de ces rejets humains ne représente que 30 à 50 % du P total, le reste provenant des produits de nettoyage (Rodier et al., 1996). En effet, de nombreux détergents contiennent des phosphates. La teneur en tripolyphosphates de sodium (TPPS) de certains détergents peut dépasser 50 %. En Europe, les détergents contenant des phosphates sont les lessives textiles et produits vaisselle. La consommation moyenne de détergent est très inégale au sein des divers pays Européens. Dans les pays méditerranéens où l'eau est plus dure, la consommation de détergents est plus importante (Fox et al., 2002). La consommation moyenne de détergent par individu en Finlande, Suède et Norvège est inférieure à 4 kg.an⁻¹ alors qu'elle dépasse 10 kg.an⁻¹ en Espagne, France, Grèce, Italie et Portugal. Par conséquent, à cause de la présence de TPPS dans ces détergents, les rejets de phosphore sont plus importants dans les pays du sud de l'Europe. Des mesures de remplacement du TPPS par la Zéolite ont été initiées dans de nombreux pays Européens depuis 1990. En France, les mesures entreprises alors ont consisté à abaisser la teneur en TPPS dans les détergents à 20 % en 1991. Le TPPS est interdit ou non utilisé dans divers pays : Canada (depuis 1973), Italie (1989), Japon (non interdit mais non utilisé), Suisse (1986) et certains états des USA (depuis 1970) (UE, 2002).

Si un effort a été effectué dans de nombreux pays pour limiter l'usage du TPPS dans les lessives textiles, le phosphate est toujours très utilisé dans les détergents pour lave-vaisselle. Une étude récente menée par la Commission Internationale Pour les Eaux du Léman (CIPEL, 2005) montrait que parmi 46 produits lave-vaisselle achetés en commerce de grande distribution en France, tous contenaient des phosphates. Selon le produit testé, chaque cycle lessiviel vaisselle conduisait à un rejet de 1,7 à 4,4 grammes de phosphore. En Suisse, la législation limite la teneur en phosphore dans les détergents pour lave-vaisselle de telle sorte que les rejets de phosphore n'excèdent pas 2,5 g par lavage. Lorsque l'usage du TPPS n'est pas réglementé et que celui-ci n'est par remplacé par la zéolite par exemple, il contribue à plus de 50 % de l'apport de phosphore véhiculé par les eaux usées domestiques (UE, 2002). Pour six pays de la communauté européenne (France, Grèce, Portugal, Espagne, Hongrie, Pologne, République Tchèque), plus de 50 % des détergents utilisés contiennent encore du TPPS.

La déphosphatation des eaux usées nécessite des traitements coûteux et rarement employés. Les traitements primaire, secondaire et tertiaire ont des rendements d'extraction du P de respectivement 20, 40 et 85 %. En France, une étude rapportée par la communauté Européenne (UE, 2002) montrait que sur 66 grandes agglomérations, seules six étaient équipées de traitements tertiaires.

4) Effets connus sur l'environnement

Comme l'azote, le phosphore est un constituant essentiel de la matière organique et est un nutriment indispensable pour les organismes vivants. Cependant il doit être considéré comme un polluant lorsqu'il est présent à de fortes concentrations dans l'environnement. Des teneurs dans l'eau supérieures à 0,5 mg.L⁻¹ doivent constituer un indice de pollution (Rodier et al., 1996). Les rejets de phosphore dans les écosystèmes aquatiques constituent l'un des plus sérieux problèmes environnementaux car ils contribuent à accélérer l'eutrophisation de ces

milieux. Comme cela est précisé dans le chapitre traitant de la pollution par les nitrates, la pollution par l'azote est également à l'origine de proliférations végétales excessives dans les milieux aquatiques. Dans les eaux douces, en particulier en tête de bassin versant, ce sont cependant les apports de phosphore qui sont généralement à l'origine d'un dysfonctionnement des écosystèmes. Dans ces milieux, le phosphore est souvent l'élément qui limite la prolifération végétale. Les algues ont besoin entre autres pour leur croissance de carbone (C), d'azote (N) et de phosphore (P). Elles ont besoin de ces trois éléments selon le ratio C:N:P de 106:16:1 (exprimé en nombres d'atomes). Dans les eaux naturelles, le ratio entre les quantités d'N et de P disponibles est généralement supérieur à 16. Par conséquent, même en cas de pollution du milieu par l'azote, si aucun apport de P n'est réalisé, les algues ne pourront pas se développer. La pollution des eaux par le phosphore est donc très souvent à l'origine de développements algaux importants et conduit à la dystrophisation (eutrophisation accélérée) des lacs et rivières.

5) Effets connus sur la santé humaine

Si les composés phosphorés utilisés à hautes concentrations dans l'industrie (phosphore blanc qui est par exemple un constituant de la mort-aux-rats, P rouge, P noir, etc.) peuvent avoir des effets très toxiques sur l'homme, les concentrations normalement observées dans l'eau ou dans l'habitat semblent ne pas présenter de risque direct pour la santé humaine (Carpenter et al., 1998). C'est surtout par l'intermédiaire des nombreuses perturbations des écosystèmes aquatiques qui sont imputables aux pollutions par les phosphates que cet élément a des répercussions sur l'être humain.

6) Méthodes scientifiques de mesures

Lors du dosage du phosphore dans les eaux, la distinction est généralement faite entre P dissous et P particulaire. Pour différencier ces deux formes, l'échantillon d'eau est préalablement filtré sur une membrane de porosité de 0,45 µm. Le dosage du P doit être effectué dans les 24 heures qui suivent le prélèvement.

Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrie sont considérés être des orthophosphates. Le P hydrolysable (polyphosphates par exemple) est révélé après hydrolyse acide. Le dosage du P organique nécessite une minéralisation préalable.

Le dosage des orthophosphates (o-P) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire est fondé sur la formation, en milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, d'un complexe phosphomolybdique qui développe une coloration bleue lorsqu'il est réduit par l'acide ascorbique (Rodier et al., 1996). Cette méthode fait l'objet des normes Française (NF EN 1189 T90-023) et Européenne (EN 1189: 1996).

Les polyphosphates, pour être quantifiés, sont hydrolysés à chaud durant 30 minutes en milieu acide concentré. Le P hydrolysable est alors transformé en o-P qui sont ensuite quantifiés selon la méthode précédemment décrite.

Le P total (P minéral et P organique) est dosé après minéralisation à chaud, durant 90 minutes en présence d'acide sulfurique et de persulfate de sodium, pour former des o-P qui peuvent être dosés comme décrit ci-dessus (Rodier et al., 1996).

Les orthophosphates peuvent également être dosés par chromatographie ionique en phase liquide. Les normes Française (NF EN ISO 10304-1 T90-042), Européenne (EN ISO 10304-1: 1995) et internationale (ISO 10304-1: 1992) utilisent cette technique pour les eaux peu contaminées. Pour les eaux fortement contaminées, les normes Française, Européenne, et Internationale utilisées ont respectivement pour références NF EN ISO 10304-2 T90-046, EN ISO 10304-2 : 1995 et ISO 10304-2 : 1992.

7) Réglementation actuelle

Comme le phosphore n'est pas directement toxique pour les humains aux concentrations retrouvées dans les eaux, sa concentration dans l'eau potable n'est généralement pas réglementée. Les directives de la Communauté Européenne et de l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US EPA) fixent la valeur maximale admissible dans les eaux de boissons à 5 mg.L^{-1} de P_2O_5 soit près de $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de P (UE, 1995 ; Ikem et al., 2002). Ces directives indiquent un niveau guide de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de P_2O_5 dans les eaux destinées à la consommation.

Les rejets de phosphore, à l'origine d'importants problèmes de proliférations algales aux effets indirects sur la santé humaine et sur l'environnement, sont soumis à divers textes de loi. En France, l'arrêté du 2 février 1998 fixe la concentration moyenne mensuelle maximale dans les eaux rejetées dans le milieu naturel à 10 mg.L^{-1} de phosphore lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 15 kg.j^{-1} . Lorsque les rejets sont effectués en zones sensibles, cette limite est abaissée à 1 ou 2 mg.L^{-1} selon les flux journaliers. Dans de nombreux pays d'Europe, les teneurs maximales admises dans les eaux rejetées dans le milieu naturel sont inférieures à 2 mg.L^{-1} (Norvège, Danemark, etc.). La Directive n° 98/15/CE du 27 février 1998 de la Commission Européenne limite selon l'importance des rejets à 1 ou 2 mg.L^{-1} la teneur en phosphore dans les eaux rejetées dans les zones sensibles à l'eutrophisation.

8) Recommandation en vertu des principes de précaution

Selon une étude de la communauté Européenne, une interdiction des phosphates dans les détergents pourrait permettre de réduire de plus de 40 % les rejets de phosphore dans les écosystèmes aquatiques (UE, 2002). Cette étude prédit également qu'une telle interdiction couplée avec une amélioration des traitements des eaux usées permettrait de réduire efficacement les rejets de phosphore. L'expérience a montré en Suisse (lac Léman), aux USA (lac Erié) et en Italie (lac Endine), que ces deux conditions sont nécessaires pour améliorer significativement la qualité des eaux de surfaces. Une amélioration des pratiques agricoles serait quant à elle nécessaire pour réduire la pollution des eaux par les phosphates dans les zones où l'agriculture constitue une source importante de contamination des eaux par les phosphates.

Une baisse des rejets de phosphates ne conduira cependant pas à une réduction rapide de la charge en phosphore des eaux de surface. La libération des phosphates adsorbés sur les sols et sédiments diffèrera inévitablement l'amélioration de la qualité des eaux. Une réduction de la teneur en P dans les écosystèmes aquatiques est cependant nécessaire afin de préserver ou d'améliorer la qualité des écosystèmes aquatiques et préserver la santé humaine.

Bibliographie

- Carpenter S. R., Caraco N., Correll D. L., Howarth R. W., Sharpley A. N., Smith V.H., 1998, Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Applic.* 8, 559-568.
- CIPEL, 2005, Produits lave-vaisselle en France. Consulté en janvier 2006 sur le site : <http://www.cipel.org/sp/article43.html>.
- Fox K. K., Cassani G., Facchi A., Schröder F. R., Poelloth C., Holt M. S., 2002, Measured variations in boron loads reaching European sewage treatment works. *Chemosphere*, 47, 499-505.
- Ikem A., Oduyungbo S., Egiebor N. O., Nyavor K., 2002, Chemical quality of bottled waters from three cities in eastern Alabama. *Sci. Tot. Env.*, 285, 165-175.
- Johansson, M., Lennartsson, M. 1999, Sustainable Wastewater Treatment for Single-Family Homes, Coalition Clean Baltic, Stockholm, Sweden.

- Meybeck M., 1989, The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.*, 75, 283-309.
- Miquel G., 2003, La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Rapport No. 215 tome 1 de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Sénat). 195 pp.
- Petry J., Soulsby C., Malcolm I. A., Youngson A. F., 2002, Hydrological controls on nutrient concentrations and fluxes in agricultural catchments. *The Science of The Total Environment*, 294, 95-110.
- Rodier J., Bazin C., Broutin J. C., Chambon P., Champsaur H., Rodi L., 1996, L'analyse de l'eau. 8^{ème} édition, Dunod, Paris, 1383 pp.
- UE, 1995, Synthesis report on the quality of drinking water in the member states of the European Union in the period 1993-1995. Rapport de l'Union Européenne (UE), 35 pp.
- UE, 2002, Phosphates and alternative detergent builders – final report. Rapport No. UC 4011 de l'Union Européenne (UE), 172 pp.