

# Contamination de l'Orge et de la Seine par des micropolluants organiques : PBDE, phtalates, alkylphénols et HAP sous différentes conditions hydrologiques.

Marie-Jeanne Teil<sup>1\*</sup>, Fabrice Alliot<sup>1</sup>, Martine Blanchard<sup>1</sup>, Catherine Bourges<sup>1</sup>, Cendrine Dargnat<sup>1</sup>, Annie Desportes<sup>1</sup>, Johnny Gasperi<sup>3</sup>, Pierre Labadie<sup>2</sup>, Catherine Lorgeoux<sup>3</sup>, Régis Moilleron<sup>3</sup>, Elodie Moreau-Guigon<sup>1</sup>, Khawla Tlili<sup>1</sup>, Marc Chevreuil<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire Hydrologie et Environnement, Ecole Pratique des Hautes Etudes-UMR 7619 Sisyphe, Université Paris VI, Tour 56-46, case courrier 105, 4 place Jussieu 75252 Paris Cedex 05.

<sup>2</sup> CNRS, UMR 7619 Sisyphe, Université Paris VI, Tour 56-46, case courrier 105, 4 place Jussieu 75252 Paris, UMR Sisyphe / EPHE, UPMC Tour 46/56 4<sup>ème</sup> ét., 4 place Jussieu 75005 Paris.

<sup>3</sup> LEESU (Ex-Cereve), Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech, 61 avenue du Gal de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France,

\* Contact : [marie-Jeanne.Teil@upmc.fr](mailto:marie-Jeanne.Teil@upmc.fr)

<b>1</b>	<b>OBJECTIFS SCIENTIFIQUES</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>METHODOLOGIE</b> .....	<b>3</b>
2.1	PRESENTATION DES SITES D'ETUDE .....	3
2.2	PROTOCOLES ANALYTIQUES .....	6
2.3	ESTIMATION DES FLUX .....	6
<b>3</b>	<b>RESULTATS</b> .....	<b>7</b>
3.1	AXE PREDECELLE – ORGE.....	7
3.1.1	<i>Phtalates</i> .....	7
3.1.2	<i>PBDE</i> .....	10
3.1.3	<i>Alkylphénols</i> .....	11
3.1.4	<i>HAP</i> .....	13
3.2	AXE SEINE .....	15
3.2.1	<i>Phtalates</i> .....	15
3.2.2	<i>PBDE</i> .....	16
3.2.3	<i>Alkylphénols</i> .....	18
3.2.4	<i>HAP</i> .....	19
3.3	ESTIMATION DES FLUX DE MICROPOLLUANTS DANS L'ORGE ET LA SEINE - COMPARAISON AUX EAUX USEES DE VALENTON.....	20
3.3.1	<i>Phtalates</i> .....	20
3.3.2	<i>BDE</i> .....	21
3.3.3	<i>Alkylphénols</i> .....	23
3.3.4	<i>HAP</i> .....	23
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONS - PERSPECTIVES</b> .....	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>24</b>

## 1 Objectifs scientifiques

Ce travail s'inscrit dans la problématique générale de caractérisation des apports, du devenir et de l'impact, de familles de molécules à effet perturbateur endocrinien (BDE, phtalates et alkylphénols) et d'une famille de molécules à effet carcinogène (HAP), sur la qualité et le fonctionnement des écosystèmes. Les plastifiants (phtalates), les surfactants non-anioniques (alkylphénols) et les retardateurs polybromés (PBDE) sont distingués pour leurs effets perturbateurs endocriniens et constituent des indicateurs de l'impact des activités anthropiques sur la qualité des cours d'eau notamment les petits cours d'eau périurbains de la région francilienne. Ces derniers ont en effet leur tête de bassin couverte par des zones d'agriculture intensive et à la

contamination initiale résultant des activités agricoles et de la pollution de fond par les apports atmosphériques et le ruissellement s'ajoute celle des agglomérations traversées via des réseaux d'assainissement séparatifs. Dans cette configuration, le bassin versant de l'Orge avec ses sous-bassins dont la Prédecelle, constituent des sites ateliers particulièrement adaptés à notre problématique. La diversité de leurs couvertures et la succession de différents systèmes d'assainissement, permet l'étude des apports d'origine anthropique de contaminants par les eaux pluviales et les rejets urbains (RUTP) ainsi que de leur comportement et de leur transfert jusqu'à la Seine.

La directive cadre sur l'eau du 16 décembre 2008 (2008/105/CE) établit de nouvelles dispositions concernant ces substances retenues comme prioritaires avec des normes de qualité environnementale (NQE) en moyenne annuelle admissible (MA) et des NQE en concentration maximale admissible (CMA) pour des concentrations totales dans l'échantillon entier.

**Tableau 1 : Nouvelles NQE pour les composés étudiés**

composé	NQE MA $\mu\text{g.L}^{-1}$	NQE CMA $\mu\text{g.L}^{-1}$
DEHP	1.3	
BDE (28, 47, 99, 100, 153, 154)	0.0005	
Naphtalène	0.05	
Anthracène	0.1	0.4
Fluoranthène	0.1	1
Benzo(a)Pyrène	0.05	0.1
Benzo(b)Fluoranthène	$\Sigma = 0.03$	
Benzo(k)Fluoranthène		
Benzo(g,h,i)perylène	$\Sigma = 0.002$	
Indeno(1,2,3)Pyrène		
Nonyl phénol	0.3	2
Octylphénol	0.1	

Cependant les états membres peuvent désigner des zones de mélange adjacentes aux points de rejet où les concentrations des substances énumérées peuvent dépasser les NQE si la conformité du reste de la masse d'eau ne s'en trouve pas compromise.

Des valeurs de seuil avaient également été établies pour le sédiment, calculées à partir des valeurs seuil dans l'eau (**Tableau 2**).

**Tableau 2 : Valeurs seuils provisoires de la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 pour le sédiment**

composé	Valeur-seuil sédiment $\mu\text{g.kg}^{-1}$
DEHP	4720
PentaBDE	6
OctaBDE	x
DecaBDE	x
Benzo(a)Pyrène	7600
Benzo(b)Fluoranthène	170
Benzo(g,h,i)perylène	140
Benzo(k)Fluoranthène	14
Indeno(1,2,3)Pyrène	560
Nonylphénol	35
Octylphénol	24

L'objectif de notre étude a été de renseigner l'évolution spatiale de la contamination et la caractérisation des mécanismes de transfert amont/aval dans le sous-bassin de la Prédecelle et le bassin de l'Orge en fonction de différentes conditions hydrologiques. Elle répond aux nouvelles dispositions de suivi du continuum hydrographique à 3 niveaux d'échelle spatiale : un affluent secondaire de l'Orge (La Prédecelle), le cours de

l'Orge et l'axe Seine.

## 2 Méthodologie

### 2.1 Présentation des sites d'étude

#### *Bassin de l'Orge*

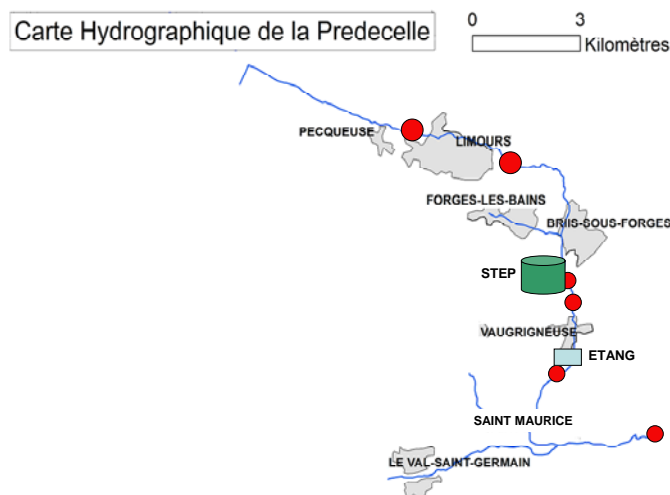
Dans le bassin versant de l'Orge, 4 campagnes de prélèvements (eau et sédiment) ont été réalisées sur la Prédecelle, 2 en période d'étiage (25/08/07 et 22/09/08) et 2 en période de hautes eaux (21/03/08 et 02/06/08). De plus des prélèvements ont été réalisés sur la Renarde à Villeconin et sur l'Orge amont à Roinville, ainsi que sur l'Orge aval à Viry-Châtillon. En parallèle, un prélèvement a été réalisé dans le collecteur d'eaux usées de Athis-Mons à l'exutoire du bassin.

Les différents sites de prélèvement sont présentés dans les *Figure 1* et *Figure 2*.



*Figure 1 : Sites de prélèvement sur la Renarde, l'Orge et la Seine*

La Prédecelle est un affluent de la Rémarde qui se jette dans l'Orge. Elle traverse deux villes, Limours et Briis-sous-Forges ainsi qu'un étang : Vaugrigneuse. De plus, elle reçoit les rejets de station d'épuration (STEP) des deux communes traversées (STEP de Pecqueuse et STEP de Briis-sous-Forges). Cette configuration permet d'étudier l'impact des effluents de ces STEP sur la qualité des eaux en aval du point de rejet, les sources potentielles de micropolluants pour le système Prédecelle-Orge, ainsi que le devenir des composés dans une retenue l'étang de Vaugrigneuse.



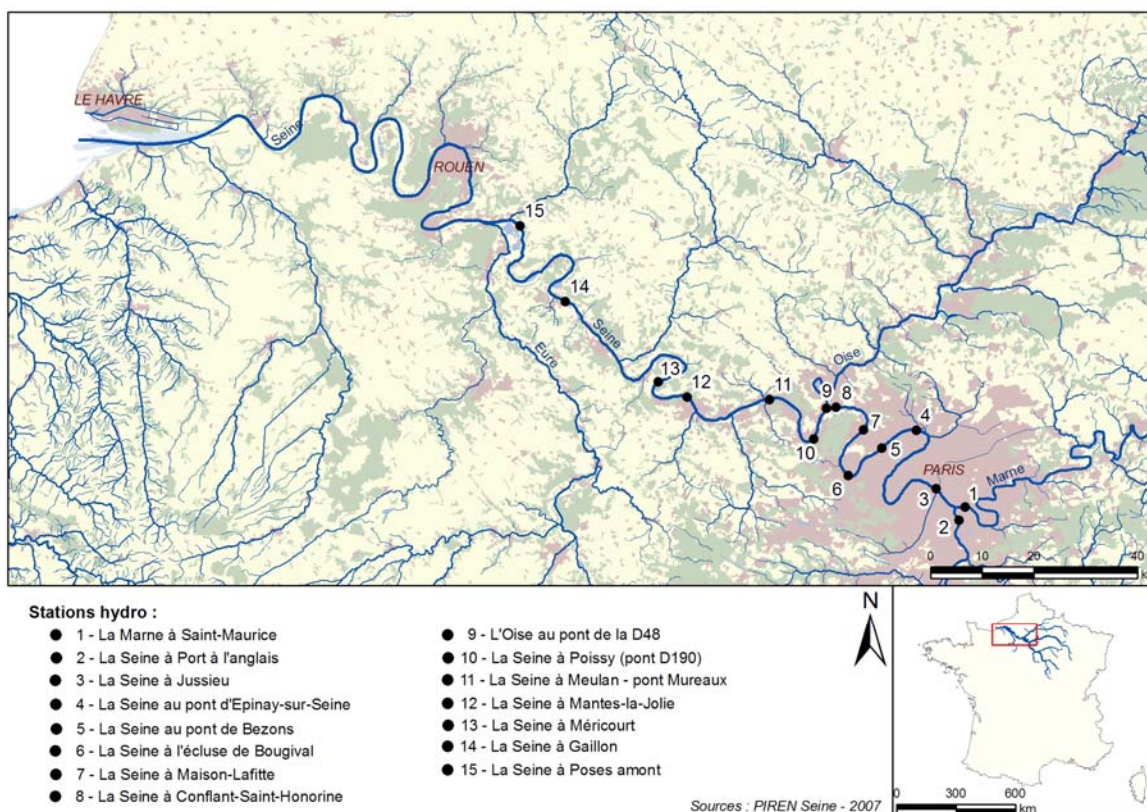
*Figure 2 : Sites de prélèvement sur la Prédecelle*

### ***Bassin de la Seine***

Trois séries de prélèvements ont été réalisés, sur la Seine en étiage, aux 3 sites ateliers de Villeneuve-Saint-Georges, Epinay-sur-Seine et Triel (03/06/08, 24/06/08 et 23/09/08) dans le cadre de la comparaison de la contamination Seine – Orge.

De plus, des échantillons ont été prélevés dans la Seine au niveau du quai d'Austerlitz, initialement avec un pas de temps hebdomadaire. Cette fréquence d'échantillonnage a été modifiée par la suite au vu de la difficulté à détecter les composés bromés (échantillonnage bimensuel). Le site à proximité de l'université Pierre et Marie Curie (Jussieu), est déjà fortement impacté par une partie des rejets d'eaux usées et pluviales de l'agglomération parisienne. La période d'échantillonnage (2 mois et demi) a inclus un cycle de crue / décrue.

Enfin, la recherche d'impacts potentiels des rejets des différents équipements (industriels et domestiques) et des apports par ruissellement au niveau de la Seine, depuis Paris jusqu'à Poses, a été réalisée lors d'une campagne de prélèvements en période de hautes eaux (avril 2008), au niveau de 18 sites choisis en fonction de leur situation par rapport à ces équipements (Tableau 4). Les installations industrielles ont été sélectionnées en fonction de leur utilisation possible de phtalates et de PBDE selon leur secteur d'activité. Les sites d'échantillonnage ont été choisis en fonction de leur proximité d'une source ponctuelle de rejet (rejet d'une STEP, zone industrielle, zone urbaine).



**Tableau 3 : Localisation géographique des points de prélèvements entre Paris et Poses**

Tous les prélèvements ont été réalisés en instantané en période de hauts débits (débit en Seine de  $178 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à Marnay, à  $1\,006 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à Poses amont). Le débit de la Marne à St-Maurice, a été de  $213 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et celui de l'Oise à Conflans-St-Honorine, de  $484 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Tableau 4 : Localisation du point de prélèvement par rapport aux industries et aux STEP**

Nom site	Point de prélèvement	pk Seine (km)	Situation géographique
A	Marnay		Point de référence
B	St Fargeau-Ponthierry pont D50		Aval Melun
C	Ablon s/ Seine pont D32		Amont rejet STEP Valenton
Marne-1	Marne - S <sup>t</sup> Maurice (94)		Amont confluence Seine
2	Seine - Alfortville à Port à l'Anglais(94)	-7	Amont confluence Marne - Aval rejet STEP Valenton
3	Seine - Jussieu (75)	0	Aval confluence Marne - Centre de l'agglomération parisienne
4	Seine - pont d'Epinay-sur-Seine (93)	32	Amont STEP Colombes
5	Seine - pont de Bezons (95)	39	Aval STEP Colombes
6	Seine - écluse de Bougival (78)	49	Aval usine Michelin
7	Seine - pont de Maisons-Laffitte (78)	59	Amont STEP Achères
8	Seine - Conflans-S <sup>te</sup> -Honorine (78)	70	Aval STEP Achères - Amont confluence Oise
Oise - 9	Oise - pont D48 à Conflans-S <sup>te</sup> -Honorine		Amont confluence Seine
10	Seine - Poissy (78)	78	Aval usine Peugeot - Aval confluence Oise
11	Seine - pont des Mureaux - Meulan (78)	93	Aval Poissy - Aval usine aéronautique
12	Seine - Mantes-la-Jolie (78)	109	Aval usine Renault
13	Seine - barrage de Méricourt (78)	121	Aval Mantes
14	Seine - Gaillon (27)	164	Aval confluence Epte - Aval Vernon
15	Seine - Poses amont (27)	202	Amont barrage de Poses

## 2.2 Protocoles analytiques

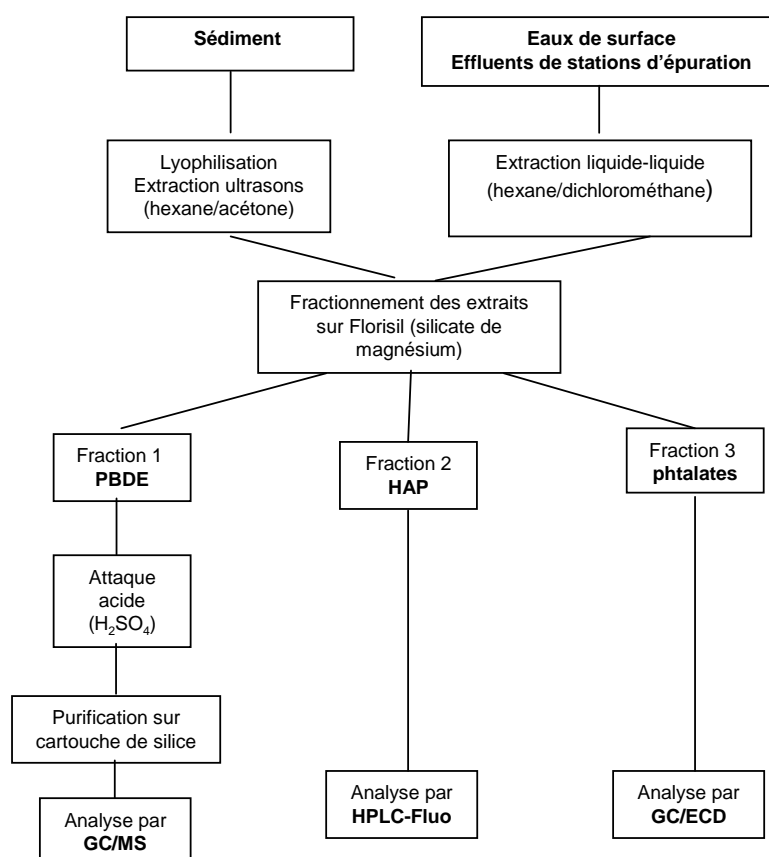
Dans le cadre des travaux réalisés sur l'axe Orge-Seine, les matrices environnementales suivantes ont été ciblées :

- sédiments
- eaux de surface et matières en suspension (MES)
- effluents d'entrée et de sortie de stations d'épuration

Le protocole commun de traitement des échantillons pour les PBDE, les HAP et les phtalates, mis au point en première année d'étude est présenté dans la *Figure 3*.

Lors de la mise au point de la technique de fractionnement, le rendement de récupération des HAP dans la fraction 2 était compris entre 65 et 85 %.

Cependant pour certains échantillons, une partie des HAP a été éluée dans la fraction PBDE, diminuant fortement le rendement d'extraction notamment des composés les plus légers. Ceux-ci n'ont donc pas pu être quantifiés. Ces HAP à 4 cycles ou moins (Naphtalène – NAP, Acénaphène – ACE, Fluorène – FLU, Phénanthrène – PHE, Anthracène – ANT, Fluoranthène – FTH, Pyrène – PYR, Benzo(a)anthracène - BaA, Chrysène - CHR) ne seront donc discutés qu'en terme de présence/absence. Les résultats seront donnés pour chaque HAP quantifiable (Benzo(b)fluoranthène – BbF, Benzo(k)fluoranthène – BkF, Benzo(a)pyrène – BaP, Dibenz(a,h)anthracène – DahA, Benzo(g,h,i)pérylène – BghiP, Indéno(1,2,3,c-d)pyrène - IcdP) ainsi qu'en fonction de  $\Sigma$  6 HAP. Parmi ceux-ci, 5 d'entre eux ont des valeurs seuil dans les sédiments et dans les eaux de surface (circulaire de décembre 2005 et directive cadre de décembre 2008).



*Figure 3 : Protocole analytique pour l'analyse multi-résidus (PBDE + HAP + phtalates)*

## 2.3 Estimation des flux

Les calculs de flux aux sites de prélèvements ont été réalisés à partir des données des stations de mesure de Villebon-sur-Yvette pour l'Yvette, de Saint Chéron pour le site de Roinville, Epinay-sur-Orge (Le Breuil) pour le site Orge amont confluence avec l'Yvette, Morsang-sur-Orge pour le site de Viry-Châtillon,

Alfortville (pour le site de Villeneuve-Saint-Georges), Austerlitz (pour le site d'Épinay-sur-Seine) et Poissy (pour le site de Triel) sur la Seine.

**Tableau 5 : Débit en  $m^3 j^{-1}$  et hauteur de précipitation aux sites d'étude**

		Débit $m^3 j^{-1}$		Pluie mm			
étiage 25/09/2007		Orge à Saint Chéron	16675				
		Orge à Epinay sur Orge (Le Breuil) amont confluence Yvette	98496				
		Yvette à Villebon sur Yvette	55814	24/09/2007	0.8	25/09/2007	0.6
		Orge à Morsang sur Orge	171936				
hautes eaux	21/03/2008		521856	20/03/2008	1.8	21/03/2008	5.6
hautes eaux	02/06/2008	Orge à Morsang sur Orge	305856	01/06/2008	0	02/06/2008	1.2
étiage	22/09/2008		132192	21/09/2008	0	22/09/2008	0
hautes eaux	21/11/2008		268704	20/11/2008	0	21/11/2008	3.6
étiage 03/06/2008		Alfortville	2142720				
		Austerlitz	26524800		0		0
		Poissy	39916800				
étiage 24/06/2008		Alfortville	14774400				
		Austerlitz	19008000		0		0
		Poissy	31190400				
étiage 23/09/2008		Alfortville	13824000				
		Austerlitz	19440000		0		0
		Poissy	27993600				

### 3 Résultats

#### 3.1 Axe Prédecelle – Orge

##### 3.1.1 Phtalates

La première campagne de hautes eaux réalisée au cours de pluies intenses (mars 2008) avec des phénomènes de ruissellement importants et un débordement de la STEP de Briis-sous-Forges, a montré un impact fort des rejets sur la contamination de la Prédecelle. Les concentrations du DEHP ont dépassé la NQE (fixée à  $1.3 \mu g.L^{-1}$ ) (*Figure 4*).

Les eaux usées de la STEP de Briis-sous-Forges ont été prélevées d'une part en instantané et d'autre part en intégré 24 heures afin de comparer ces 2 méthodes de prélèvement. Le préleveur automatique étant équipé de tubulure en plastique était susceptible de relarguer des plastifiants. Ces résultats confirment une étude antérieure réalisée à la STEP de Marne-Aval (Dargnat *et al*, 2008) que ce type de préleveur automatique ne relargue pas de DEHP.

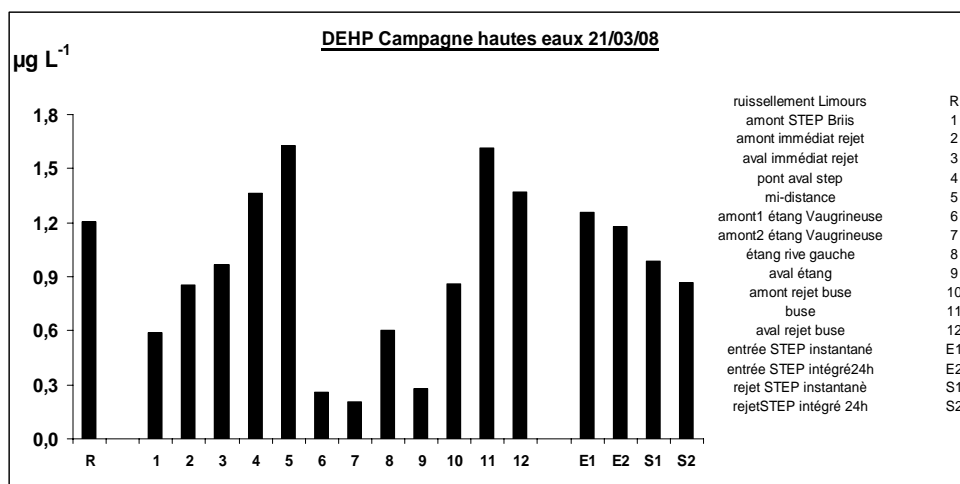


Figure 4 : Evolution du DEHP par temps de pluie dans la zone de rejet de la Prédecelle (mars 2008)

Au cours de la 2<sup>ème</sup> campagne de hautes eaux, les niveaux de contamination de la Prédecelle et de l'Orge ont été comparables (Figure 5). Ils ont été compris dans le même intervalle que ceux observés sur une année dans la Seine à Jussieu (0.096 à 1.12 µg.L<sup>-1</sup> (Teil, *et al.*, 2007). De plus, ils sont similaires aux résultats de (Vitali, *et al.*, 1997) en Italie et de (Yuan, *et al.*, 2002) à Taiwan. Le composé majoritaire a été le DEHP, suivi du DEP, en relation avec leur production et leurs usages industriels et domestiques. L'échantillon correspondant au fossé de ruissellement a montré les valeurs les plus élevées jusqu'à 1.4 µg.L<sup>-1</sup> en somme des 6 phtalates étudiés. Ces résultats confirment le rôle des apports par ruissellement des eaux de pluie contaminées à partir du compartiment atmosphérique et lors du lessivage de surfaces imperméabilisées (Teil et al., 2007). Les résultats observés montrent un impact limité du rejet de la STEP de Briis-sous-Forges, la Prédecelle étant déjà largement contaminée dans sa partie amont, dans la zone de Limours.

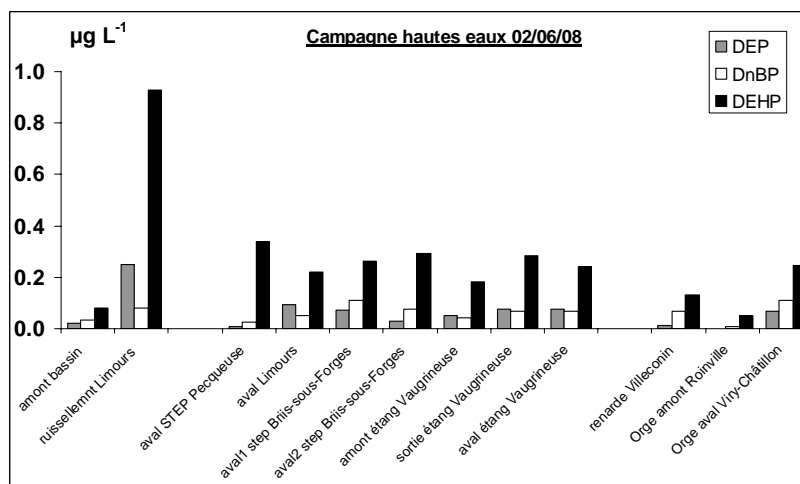


Figure 5 : Evolution du DEHP, du DEP et du DnBP (µg L<sup>-1</sup>) dans la Prédecelle et l'Orge au cours de la campagne de hautes eaux du 02/06/08.

Concernant les sédiments prélevés au cours de la même campagne, les teneurs les plus élevées ont été mesurées à la sortie de l'étang de Vaugrineuse dans une zone d'accumulation de sédiments plus anciens qui intègrent fortement la contamination provenant de l'amont (Figure 6).



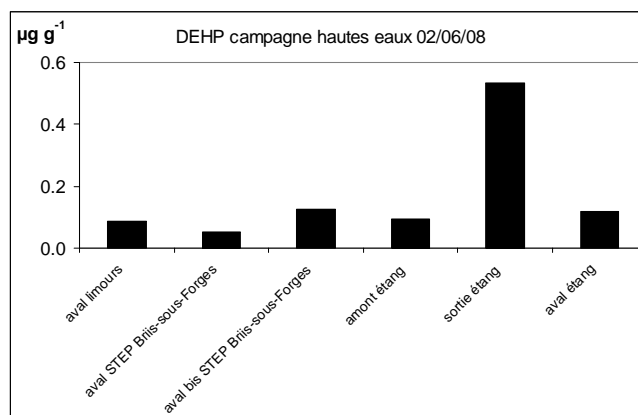


Figure 6 : Evolution de la teneur en DEHP dans le sédiment de la Prédecelle

La campagne d'été, de septembre 2008, a montré par comparaison aux périodes de hautes eaux, un niveau de contamination plus faible de la Prédecelle en tête de bassin en l'absence de phénomènes de ruissellement. Une augmentation (x2) en aval de la STEP de Briis-sous-Forges a été observée. Les valeurs dans les eaux de rejet de la STEP étaient du même ordre de grandeur.

Les phtalates étaient présents essentiellement en phase soluble. La phase particulaire a été plus représentée dans les eaux usées en entrée de STEP et en aval des rejets de la STEP de Pecqueuse et de Briis-sous-Forges n'excédant pas 15% du total (Figure 7). La Prédecelle bien qu'en milieu rural a présenté des niveaux de contamination comparables à l'Orge.

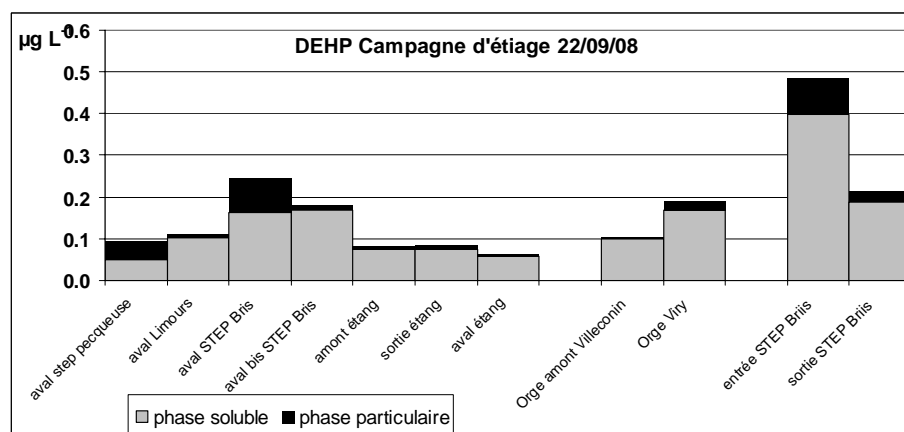


Figure 7 : Evolution de la concentration du DEHP en phase soluble et particulaire au cours de la campagne d'été

La teneur moyenne dans le sédiment au cours des différentes campagnes a toujours été inférieure à la valeur seuil de 4720 ng.g<sup>-1</sup> définie pour ceux-ci dans la directive DCE 2005/12. Les valeurs les plus élevées ont été rencontrées dans la zone aval du bassin de l'Orge.

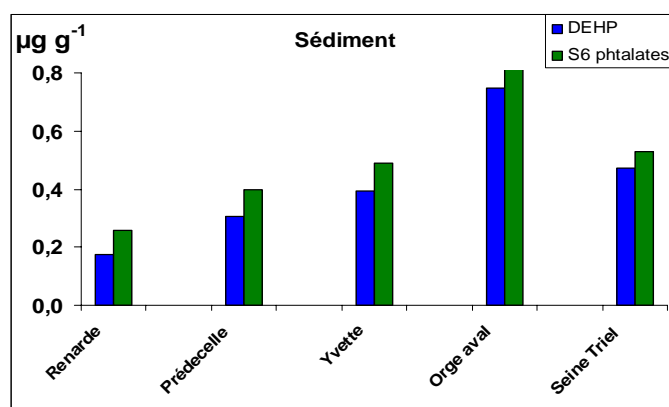


Figure 8 : Teneur moyenne en DEHP du sédiment dans le bassin versant de l'Orge et dans la Seine à Triel

### 3.1.2 PBDE

Concernant les PBDE au cours de la campagne d'étiage de septembre 2008, on a observé, dès la tête de bassin, une contamination par les apports de la STEP de Pecqueuse et des ruissellements de la zone artisanale de Limours (**Tableau 6**). Toutefois, les valeurs maximales ont été rencontrées en aval du rejet de la STEP de Briis-sous-Forge avec une augmentation d'un facteur 2 environ.

Les composés étaient plus abondants en phase particulaire (de 1.3 à 3.6 fois la phase soluble) malgré la faible teneur de l'eau en matières en suspension.

Le profil, classique a montré la prépondérance du BDE 209 (plus de 90% de la somme des 8 composés étudiés) suivi du BDE 99 > BDE 47 > BDE 100 > BDE 153 > BDE 154. Les BDE 28 et 183 n'étaient pas détectés (< 0,005 ng L<sup>-1</sup>).

Tableau 6 : Concentration en PBDE (Σ8 composés en ng L<sup>-1</sup>) dans la phase particulaire et la phase soluble et BDE 209 en % du total (Campagne sept 2008).

station	Phase particulaire	Phase soluble	Total ng L <sup>-1</sup>	BDE 209/Total (%)
Amont Limours	1,35	0,37	1,7	91,3
Aval Limours	1,77	0,83	2,6	95,9
Aval STEP Briis	2,50	1,76	4,3	86,0
Aval bis STEP Briis	2,29	1,41	3,7	89,4
Amont étang	1,31	0,99	2,3	90,9
Sortie étang	1,74	0,98	2,7	88,6
Aval étang	0,91		0,9	90,5
Rejet STEP Briis sous Forge	9,05	4,07	13,1	93,3

Le sédiment accumulé en aval du fossé de ruissellement (amont Limours) a présenté des teneurs élevées confirmant l'importance des apports par le ruissellement dans la contamination de la Prédécelle dès la tête de bassin. Les valeurs les plus élevées ont été observées en sortie de l'étang de Vaugrigneuse comme pour les phtalates, dans cette zone où le sédiment ancien intègre fortement la pollution venant de l'amont (**Tableau 7**). A ces 2 points, les valeurs étaient supérieures à la valeur seuil préconisée pour le sédiment de 6 ng g<sup>-1</sup> pour les pentabromés.

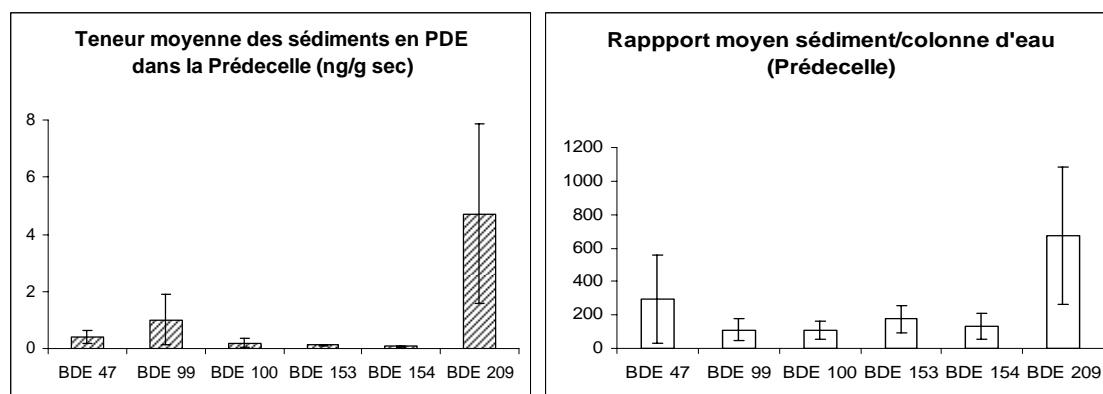
Les teneurs étaient également fortes en aval du rejet de la STEP de Briis.

Tableau 7 : Evolution des teneurs en PBDE (Σ8 composés ng.g<sup>-1</sup> de poids sec) et % du BDE 209 dans le sédiment de la Prédécelle

Total ng/g poids sec BDE 209/Total (%)

<b>Amont Limours</b>	<b>9,1</b>	80,8
<b>Aval Limours</b>	3,1	68,9
<b>Aval STEP Briis</b>	5,6	70,3
<b>Aval bis STEP Briis</b>	5,3	72,1
<b>Amont étang</b>	3,0	71,9
<b>Sortie étang</b>	<b>15,1</b>	70,1
<b>Aval étang</b>	4,4	67,2

La teneur moyenne du sédiment dans la Prédecelle a présenté une grande variabilité avec des écarts type importants et également une prépondérance du BDE 209. Le rapport entre le sédiment et la colonne d'eau était en faveur d'une adsorption sur les particules sans présenter de tendance lourds/légers en considérant la moyenne des 7 sites étudiés (*Figure 9*).



*Figure 9 : Teneur moyenne en BDE (ng g<sup>-1</sup> poids sec) des sédiments et rapport sédiment/colonne d'eau*

### 3.1.3 Alkylphénols

Concernant les alkylphénols (AP), 2 campagnes d'échantillonnage en période d'étiage (25/09/2007 et 22/09/2008) et une en période de hautes eaux (02/06/2008) ont été réalisées sur 3 sites du bassin de l'Orge : Orge amont (Villeconin – Renarde), Prédecelle aval (aval de l'étang de Vaugrigneuse) et Orge aval (Viry-Châtillon). Une campagne supplémentaire a été également menée en juillet 2008.

Sur l'ensemble des campagnes, des profils similaires en AP ont été observés. Alors que les concentrations maximales totales en 4-tert-amylphénol, 4-n-pentylphénol, 4-hexylphénol et 4-heptylphénol ont été généralement comprises entre 20 et 80 ng.l<sup>-1</sup>, des concentrations bien supérieures mais très variables ont été observées pour le para-tert-octylphénol (OP) et le mélange de 4-nonylphénols ramifiés (NP).

Les concentrations totales ont variées de 11 à 280 ng.l<sup>-1</sup> pour l'OP et de 47 à 4 377 ng.l<sup>-1</sup> pour le NP (*Tableau 8*). Le rapport entre NP et OP estimé à  $0.86 \pm 0.14$  est conforme à la production et l'utilisation respective de ces composés (80/20 selon Ying et al., 2002).

*Tableau 8 : Concentrations et teneurs en OP et NP sur le bassin versant de l'Orge et de la Seine*

	OP		NP	
	Orge	Seine	Orge	Seine
Concentration dissoute (ng.L-1)	5 – 112	3.5 – 1 380	41 – 4 140	48 – 1 800
	17	59	210	440
Concentration totale (ng.L-1)	11 – 280	6 – 1 514	47 – 4 377	73 – 1 943
	95	87	320	480
Teneur particulaire (mg.kg-1)	0.3 - 4.3	0.33 - 5.7	0.7 - 6.3	1,4 - 7.5
	1.7	1.24	2.3	4.1
Sédiments Orge (mg.kg-1)	0.3 – 1.7	-	1.3 – 18.5	-
	1.0	-	11.7	-

Les concentrations maximales en NP et OP ont été observées en période de hautes eaux (02/06/2008 et 08/07/2008). Ces concentrations ont été supérieures aux NQE en vigueur (0,3 et 0,1 µg.l<sup>-1</sup> pour le NP et

l'OP) et de 20 à 30 fois supérieures aux concentrations mesurées en période d'étiage. La Figure 10 suggère une relation entre l'augmentation des concentrations et celle des débits. L'augmentation des concentrations peut en partie s'expliquer par des phénomènes d'érosion, des apports par le ruissellement et des processus d'adsorption/désorption. Néanmoins, les différences de concentrations entre juin, juillet et septembre peuvent résulter non seulement de ces phénomènes mais également être les témoins d'une forte variabilité saisonnière. Cailleaud, *et al.*, 2007 ont rapporté une variabilité saisonnière des OP et NP sur la partie aval de la Seine entre le printemps (début juin) et l'été (juin septembre). Dans nos conditions hydriques contrastées pour les mêmes saisons, il n'est cependant pas possible de différencier réellement la contribution relative de ces deux facteurs, à savoir débit et variabilité saisonnière.

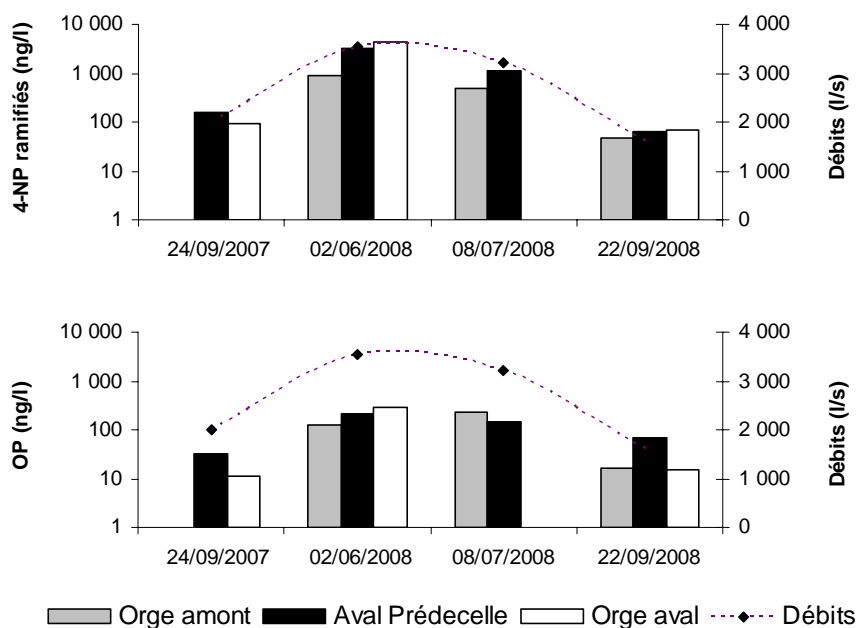
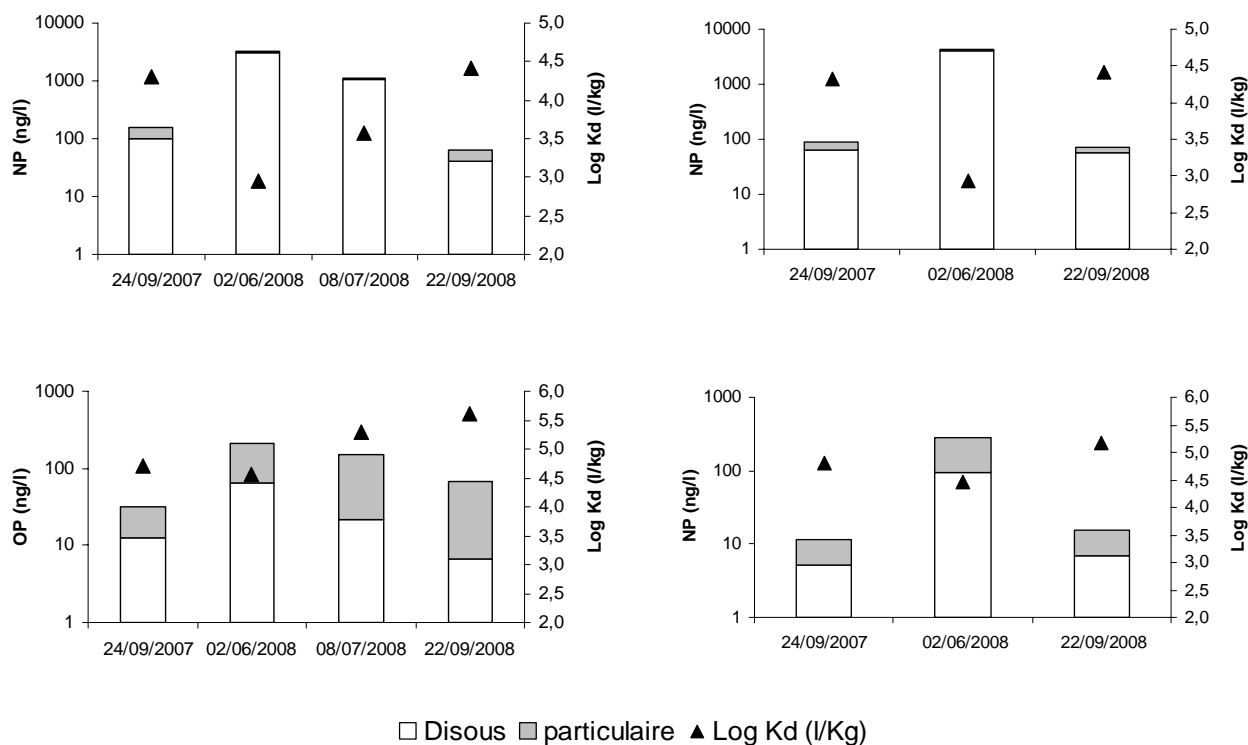


Figure 10 : Profils de concentrations en NP et OP sur le bassin versant de l'orge

Reflétant des propriétés physico-chimiques relativement proches ( $\text{Log } K_{ow} = 4.95$  et  $5.37$  et solubilité =  $8.80$  et  $6.35 \text{ mg.l}^{-1}$  respectivement pour l'OP et le NP), l'OP et le NP ont présenté une distribution dissous – particulaire différente. Le NP était majoritairement sous forme dissoute ( $83 \pm 11\%$  à Orge Aval) tandis que l'OP était plus représenté en phase particulaire ( $41 \pm 7\%$  à Orge Aval). Quel que soit le composé, le coefficient de partage ( $K_d$ ) évolue selon la période considérée. Alors que le  $\text{log } K_d$  atteint  $4,30 \text{ l.kg}^{-1}$  pour le NP en période d'étiage, il fluctue entre  $2,94$  et  $3,60$  en période de hautes eaux, témoignant ainsi d'une forte augmentation de la phase dissoute (Figure 11). Cette tendance a été également observée pour l'OP sur le site d'Orge Aval de façon moins marquée.

Les sédiments collectés sur le bassin versant de l'Orge avaient des distributions en AP similaires à celles des eaux de surface. Les niveaux observés :  $0.3 < OP < 1.7 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour l'OP et  $1.3 < NP < 18.5 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour le NP (Tableau 8), ont été légèrement supérieurs aux niveaux rencontrés dans la phase particulaire. Cette différence, plus marquée dans le cas des NP, pourrait résulter de processus de dégradation des alkylphénols polyéthoxylés au sein des sédiments (Ying et al., 2002).



**Figure 11 : Distributions dissous-particulaire pour le 4-NP et l'OP sur le bassin versant de l'orge (Aval Prédécelle (Ava l'étang de Vaugrigneuse) et Orge aval (Viry-Châtillon))**

### 3.1.4 HAP

Concernant les HAP, les campagnes sur la Prédécelle du 21 mars juin 2008 et du 2 juin 2008 ont été analysées. Lors de la campagne de mars, des eaux brutes ont été prélevées sur un transect d'amont en aval du rejet de la STEP de Briis-sous-Forges. Les HAP étudiés, de poids moléculaire élevé, sont classiquement majoritairement adsorbés sur les particules. Lors de cette campagne, deux points, l'amont du rejet de la STEP de Briis-sous-Forges et l'aval de l'étang de Vaugrigneuse, ont présenté une forte concentration en HAP de l'ordre de 1000 ng L<sup>-1</sup> (Figure 12). Au cours de cette campagne, en période de hautes eaux et de fortes pluies, le point amont STEP, situé juste en aval de l'autoroute A10 pourrait recevoir une partie des eaux pluviales de cet axe routier, ce qui expliquerait une forte contamination en HAP à ce point.

Par contre, à l'aval du rejet de la STEP, les concentrations en  $\Sigma$  6 HAP, plus faibles, ont varié de 100 à 250 ng L<sup>-1</sup>.

Les HAP, principalement adsorbés sur les MES, se sont déposés dans le lit de la rivière avant l'amont immédiat du rejet de la STEP. Ainsi, la concentration à ce point, n'a pas dépassé les 50 ng/L.

La STEP de Briis-sous-Forges reçoit uniquement des eaux usées. A Limours, équipé d'un réseau séparatif, les eaux pluviales se déversent directement dans la rivière. Les concentrations en HAP en entrée et sortie de STEP ont été négligeables et nous n'avons pas observé d'augmentation significative à l'aval immédiat du rejet.

Les concentrations ont augmenté progressivement jusqu'à l'amont de l'étang de Vaugrigneuse avec des concentrations individuelles en HAP de l'ordre de 50 ng/L.

La faible contamination de la rive gauche de l'étang semble indiquer un courant préférentiel, au centre ou en rive droite de l'étang. L'aval de l'étang étant le deuxième point le plus contaminé de la Prédécelle, suggère que l'étang se comporte comme un bassin de rétention, décantation. En période pluvieuse, le débit augmente remettant en suspension une partie des particules précédemment sédimentées dans l'étang. Ces particules fortement chargées en HAP, participent à la concentration élevée de l'eau brute en sortie d'étang.

La concentration maximale admissible en BaP (NQE) a été dépassée 3 fois (amont STEP Briis, amont 2 étang de Vaugrigneuse et aval étang).

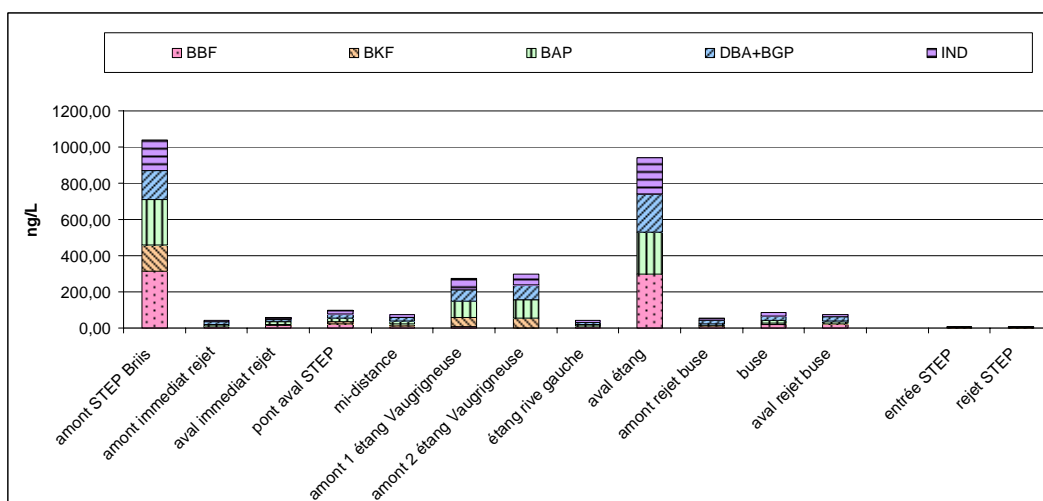


Figure 12 : Concentrations en HAP dans la Prédecelle (eaux brutes) : campagne de mars 2008

Lors de la campagne de juin, les sédiments ont montré une contamination plus élevée en aval de la STEP de Pecqueuse et en sortie de l'étang de Vaugrigneuse comme déjà observé pour les phtalates et les PBDE. Aucun échantillon n'a dépassé les valeurs seuil pour les sédiments (Figure 13).

En amont de Limours, le sédiment était plus chargé en HAP alors que le point aval de Limours reçoit les eaux pluviales de la ville. Le sédiment en sortie d'étang confirme que celui-ci se comporte comme un bassin de stockage.

Le point sur la Renarde, retenu pour constituer un point de référence a présenté une teneur en HAP plus forte que celles rencontrées sur la Prédecelle.

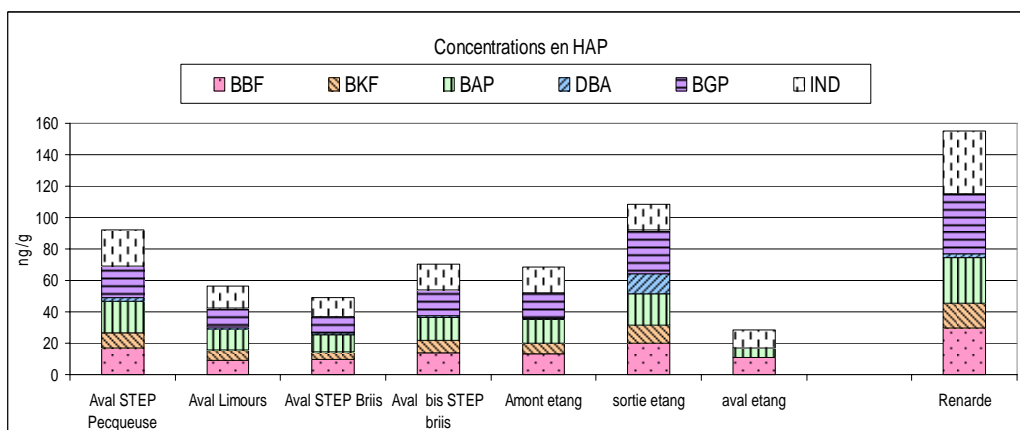


Figure 13 : Concentration en HAP dans les sédiments : campagne de juin 2008

La comparaison de la contamination de l'Orge entre l'amont (Roinville) et l'aval (Viry-Châtillon), a montré une augmentation des concentrations en HAP amont/aval (Figure 14). La phase particulaire a représenté de 40 à 60 % du total en amont et plus de 90% en aval pour les 6 composés étudiés.

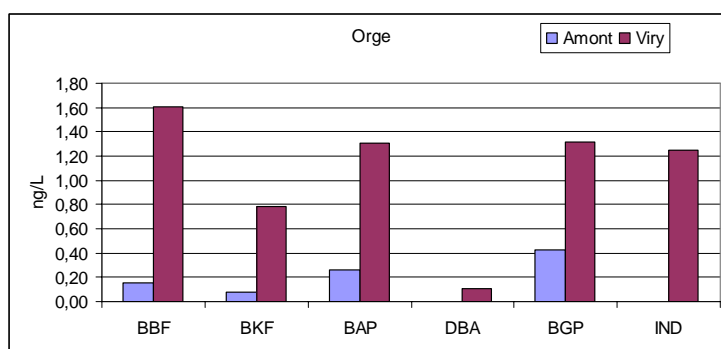


Figure 14 : concentration en HAP en amont (Roinville) et aval (Viry-Châtillon) de l'Orge

En supposant que les faibles rendements ne biaisent pas la détection des molécules (Tableau 9), le nombre de HAP détecté dans la phase particulaire est plus élevé que dans la phase dissoute. En particulier, NAP et FLU ont été retrouvés à chaque point et dans les deux phases et ACE n'a jamais été détecté. PHE et ANT étaient toujours présents dans la phase particulaire et également en phase dissoute à l'amont. FTH et PYR étaient présents uniquement à l'amont et en phase particulaire. CHR était détecté uniquement en phase particulaire et BaA était présent en phase particulaire mais aussi à l'aval en phase dissoute.

Tableau 9 : Présence (+) / absence (-) des HAP non quantifiés

Orge	Phase dissoute		Phase particulaire	
	Roinville	Viry	Roinville	Viry
NAP	+	+	+	+
ACE	-	-	-	-
FLU	+	+	+	+
PHE	+	-	+	+
ANT	+	-	+	+
FTH	-	-	+	-
PYR	-	-	+	-
BaA	-	+	+	+
CHR	-	-	+	+

## 3.2 Axe Seine

### 3.2.1 Phtalates

Dans la Seine de Marnay à Poses, la  $\Sigma 6$  phtalates a varié de 132 ng.L<sup>-1</sup> (point A) à 720 ng.L<sup>-1</sup> (point n°11). Concernant chaque composé les concentrations en Seine ont varié : de 10 ng.L<sup>-1</sup> (points A) à 107 ng.L<sup>-1</sup> (point n°10) pour le DMP, de 6 ng.L<sup>-1</sup> (point n°11) à 110 ng.L<sup>-1</sup> (point n°4) pour le DEP, de 18 ng.L<sup>-1</sup> (point n°12) à 80 ng.L<sup>-1</sup> (point n°4) pour le DnBP, de < lq ng.L<sup>-1</sup> (points A, n°1 et n°13) à 17 ng.L<sup>-1</sup> (point n°5) pour le BBP, de 70 ng.L<sup>-1</sup> (point n°A) à 588 ng.L<sup>-1</sup> (point n°11) pour le DEHP. Le DnOP a été quantifié à des concentrations proches de sa limite de quantification aux points n°8, n°11 et n°12 à des valeurs de 11 ng.L<sup>-1</sup>, 19 ng.L<sup>-1</sup> et 17 ng.L<sup>-1</sup>, respectivement (**Tableau 10**).

Les concentrations de phtalates dans la Marne (de < lq pour le BBP à 115 ng.L<sup>-1</sup> pour le DEHP) et dans l'Oise (de 5 ng.L<sup>-1</sup> pour le BBP à 387 ng.L<sup>-1</sup> pour le DEHP) ont été du même ordre de grandeur que celles observées dans la Seine.

Tableau 10 : Concentrations (ng.L-1) en phtalates lors de la campagne Paris-Poses - avril 2008

			DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	$\Sigma 6$
A	Seine	Marnay-sur-Seine	10	18	31	< lq	70	< lq	132
B	Seine	St Fargeau-Ponthierry pont D50	26	25	26	12	83	< lq	172
C	Seine	Ablon s/ Seine pont D32	26	59	40	3	114	< lq	242
2	Seine	Port à l'Anglais	42	24	39	13	127	< lq	245

1	Marne	Saint-Maurice	44	24	28	< lq	115	< lq	213
3	Seine	Jussieu	43	26	26	4	84	< lq	183
4	Seine	pont d'Épinay	60	110	80	14	266	< lq	530
5	Seine	pont de Bezons	63	55	71	17	322	< lq	527
6	Seine	écluse de Bougival	86	37	45	14	298	< lq	479
7	Seine	pont de Maisons-Laffitte	76	41	65	7	466	< lq	654
8	Seine	Conflans-Ste-Honorine	39	16	23	12	225	11	326
9	Oise	Pont D48	34	12	46	5	387	< lq	484
10	Seine	Poissy pont D190	107	27	36	6	286	< lq	462
11	Seine	pont Mureaux-Meulan	56	6	36	15	588	19	720
12	Seine	Mantes-la-Jolie	71	15	18	14	285	17	420
13	Seine	Méricourt	55	14	23	< lq	168	< lq	261
14	Seine	Gaillon	54	22	34	13	190	< lq	313
15	Seine	Poses Amont	40	< lq	38	7	180	< lq	265
Limites de quantification			7	5	5	2	10	5	

Une augmentation importante (x3) des concentrations a été observée en aval de l'agglomération parisienne sans toutefois, engendrer une augmentation des concentrations à Poses (point n°15). Les valeurs ont toujours été inférieures à la NQE de  $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$ . Des phénomènes de ruissellement en zone urbanisée au moment de la campagne, liés à de fortes pluies participent à cette augmentation en aval de l'agglomération parisienne. Aucune influence de la Marne ou de l'Oise n'a été observée. Les rejets des différentes STEP situées sur la section n'ont pas montré d'augmentation significative des concentrations de DEHP au point du rejet mais avec un décalage vers l'aval lié au mélange des masses d'eau (**Figure 15**). Ce phénomène a fait l'objet d'une étude de suivi de masse d'eau plus approfondie dont les résultats sont présentés dans le chapitre : Suivi d'un rejet de temps de pluie dans la Seine (déversoir de Clichy).

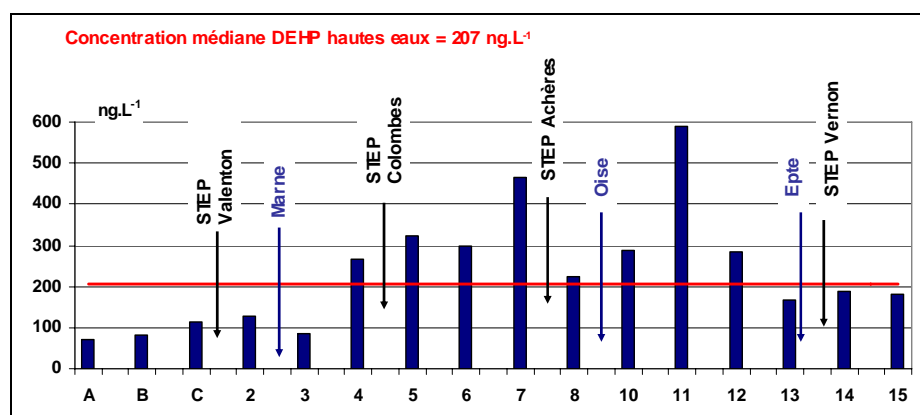


Figure 15 : Evolution longitudinale de la concentration en DEHP de Marnay à Poses

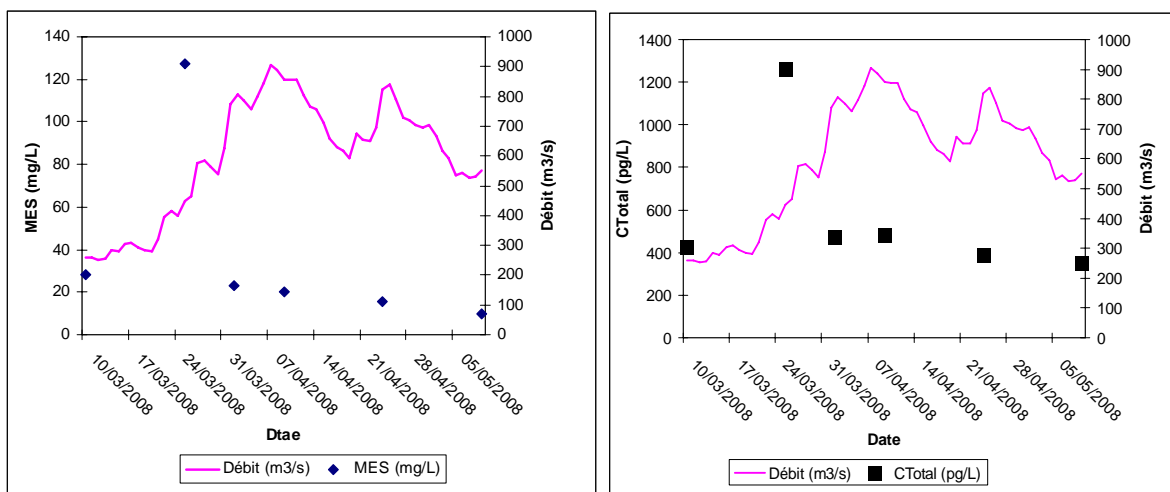
### 3.2.2 PBDE

#### Evolution des BDE au cours d'un cycle de crue

Les résultats ont montré que les BDE sont présents dans la Seine, à des concentrations relativement faibles et ont une forte tendance à s'associer aux MES (**Figure 16**). La concentration totale en BDE la plus importante observée dans la phase particulière a été obtenue en période de crue (débit journalier à Paris-Austerlitz de l'ordre de  $806 \text{ m}^3/\text{s}$ ) et par conséquent un apport important en MES ( $127 \text{ mg L}^{-1}$ , soit environ 6 fois la valeur moyenne observée).

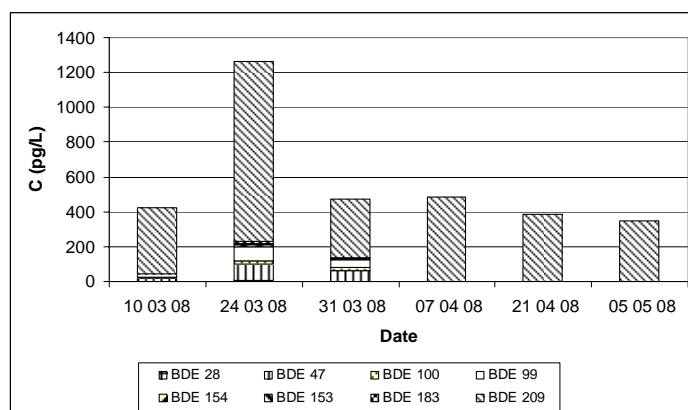


Des évolutions similaires, en fonction du cycle hydrologique de la Seine, ont été constatées pour les concentrations en PCB, avec le pic de concentration en PCB ( $>150 \text{ ng L}^{-1}$ ) coïncidant parfois avec l'augmentation des niveaux de MES (Chevreuil, *et al.*, 1988), bien que les concentrations en phase dissoute soient le plus souvent supérieures.



**Figure 16 : Variation temporelle du débit journalier à Austerlitz, des MES et de la concentration totale des 8 congénères dans la phase particulaire de la Seine**

Au niveau de la phase particulaire de la Seine, le BDE-209 a présenté la concentration la plus importante suivi par le BDE-47, -99,-100,-154,-153,-154,-183 et enfin le BDE-28 (**Figure 17**). Le BDE-209 est le seul congénère dont l'utilisation soit permise au sein de l'Union Européenne, ce qui explique sa présence dominante par rapport aux autres congénères. Les BDE-47 et 99 sont les principaux composés du penta-mix avant son interdiction en 2004, ce qui peut expliquer pourquoi ces BDE sont présents dans la phase particulaire de la Seine.



**Figure 17 : Variation temporelle des concentrations en  $\text{pg.L}^{-1}$  de 8 BDE dans la Seine (phase particulaire).**

Les teneurs de BDE en phase particulaire dans la Seine sont présentées dans le **Tableau 11**. Elles sont inférieures à celles rencontrées dans le lac Majeur (Mariani, *et al.*, 2008) au nord de l'Italie (BDE-47 et BDE-99 présents respectivement à  $2,0$  et  $1,7 \text{ ng g}^{-1}$ ), et comparables à celles déterminées dans 44 échantillons d'eaux de surface prélevés en 18 points aux Pays-Bas (BDE-47 :  $0,2\text{-}9 \text{ ng.g}^{-1}$  et BDE-99  $0,1\text{-}23 \text{ ng.g}^{-1}$ ) (de Boer, *et al.*, 2003).

En revanche, la teneur en BDE-209 dans les MES de la Seine est à peu près 15 fois plus importante que celle détectée dans le lac Majeur ( $0,52 \text{ ng.g}^{-1}$ ) (Mariani, *et al.*, 2008) et similaire à celle des eaux de surface des Pays-Bas qui varient entre  $9$  et  $4600 \text{ ng.g}^{-1}$  (de Boer, *et al.*, 2003).

**Tableau 11 : Concentrations, teneurs et flux de BDE dans la phase particulaire de la Seine en période de crue (24/03/08)**

	C (pg.L <sup>-1</sup> )	ng/gMES	Flux (g/j)
<b>BDE 47</b>	92	0.72	6.4
<b>BDE 99</b>	83	0.66	5.8
<b>BDE 209</b>	1265	8.14	72.0

### Evolution le long de l'axe fluvial

L'étude du cours de la Seine depuis Ponthierry jusqu'à Poses, a mis en évidence la présence des huit BDE recherchés dans les différents points du cours d'eau avec des variations assez importantes d'un point de prélèvement à un autre, allant de 0 à 194 pg L<sup>-1</sup> pour le BDE-47, respectivement pour Ponthierry et Poses amont (**Figure 18**). Les congénères dominants dans les différents échantillons d'eau de Seine sont le BDE-47 suivi par le BDE-209 et le BDE-99. Les concentrations les plus importantes en BDE-209 et BDE-99 (250 et 80 pg L<sup>-1</sup> respectivement) ont été observées au niveau de Conflans-St Honorine, à l'aval du rejet de la STEP Seine-Aval (**Figure 18**), qui traite une grande partie des eaux usées de l'agglomération parisienne (1800 000 m<sup>3</sup>/j). La concentration la plus importante de BDE-47 était détectée à Poses (de l'ordre de 194 pg L<sup>-1</sup>) en aval des rejets de l'agglomération parisienne et des industries installées le long du cours d'eau depuis Paris.

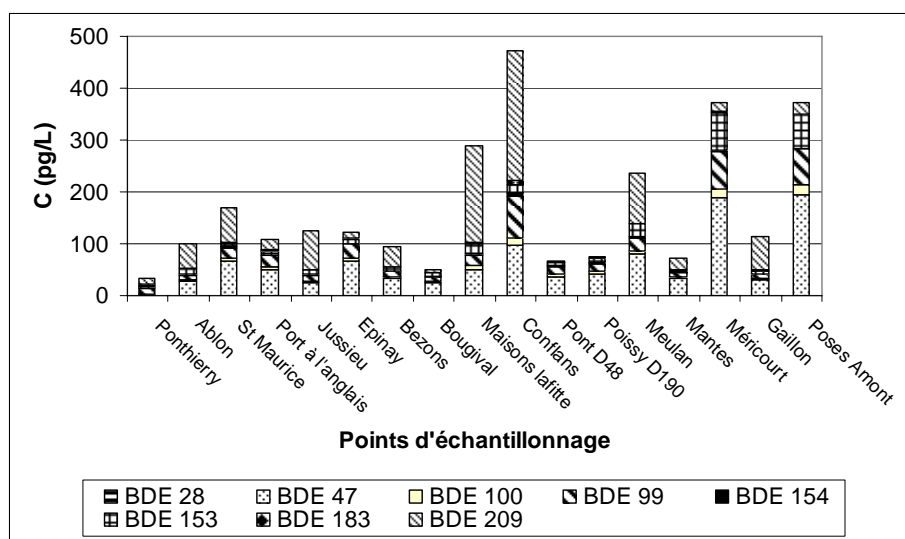


Figure 18 : Variation spatiale des PBDE dans l'eau brute de la Seine

### 3.2.3 Alkylphénols

Les eaux de la Seine sont caractérisées par des distributions en alkylphénols similaires à celles observées sur le bassin versant de l'Orge. Pour les deux campagnes réalisées, les concentrations totales varient de 9 à 310 ng.l<sup>-1</sup> pour l'OP et de 73 à 1 943 ng.l<sup>-1</sup> pour le NP. Les ordres de grandeur et la variabilité des concentrations s'avèrent comparables aux résultats obtenus sur l'Orge mais également à ceux rapportés par Cailleaud et al. (2007) sur la partie aval du bassin de la Seine. Globalement, aucune évolution des concentrations en NP et OP n'est observée entre les sites étudiés. De nouveau, la campagne de juin se caractérise par des concentrations de 10 à 20 fois supérieures à celles de septembre (**Figure 19**). Contrairement au bassin versant de l'Orge, cette tendance ne peut pas s'expliquer par des situations hydriques bien contrastées. En effet, les campagnes d'échantillonnage réalisées sur la Seine correspondent à des périodes d'étiage avec des débits relativement proches (307 et 225 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> à Austerlitz, respectivement en juin et septembre). Cette observation suggère une influence saisonnière importante et abonde dans le sens des observations établies par Cailleaud et al. (2007) sur la partie aval de la Seine.

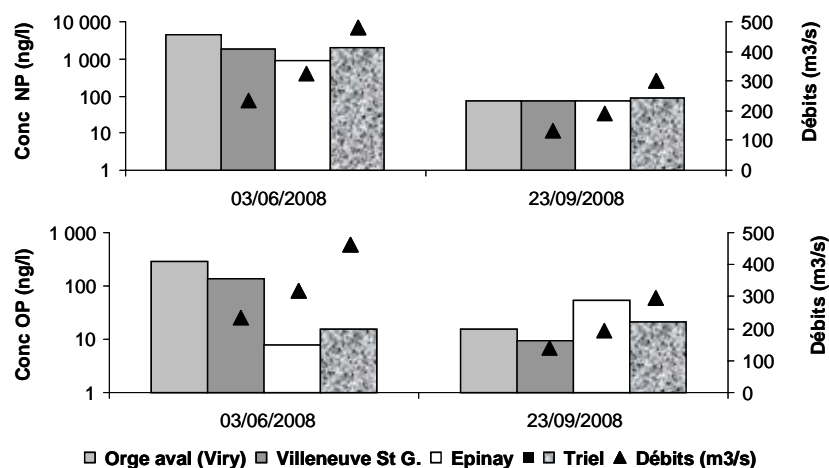


Figure 19 : Concentrations totales (ng.l<sup>-1</sup>) en NP et OP sur la Seine (d'amont en aval)

Comme précédemment observé sur l'Orge, l'OP et le NP se différencient par leur distribution dissous – particulaire. Alors que le NP est majoritairement sous forme dissoute pour les deux campagnes et que sa distribution est constante entre les sites (en moyenne  $92 \pm 3\%$  et  $73 \pm 8\%$  pour les campagnes de juin et septembre), la distribution de l'OP est beaucoup plus fluctuante entre les sites comme entre les campagnes (en moyenne  $81 \pm 21\%$  et  $26 \pm 15\%$  pour les campagnes de juin et septembre).

La Figure 20 souligne entre les campagnes de juin et de septembre une évolution des log Kd similaire à celle observée sur le bassin versant de l'Orge. De nouveau, la campagne de juin se démarque de celle de septembre avec des log Kd inférieurs, témoignant ainsi de la contribution plus marquée de la phase dissoute. Pour la campagne de septembre, les log Kd pour l'OP et le NP sont relativement constants et sont globalement du même ordre de grandeur que ceux observés sur le bassin versant de l'Orge le jour précédent.

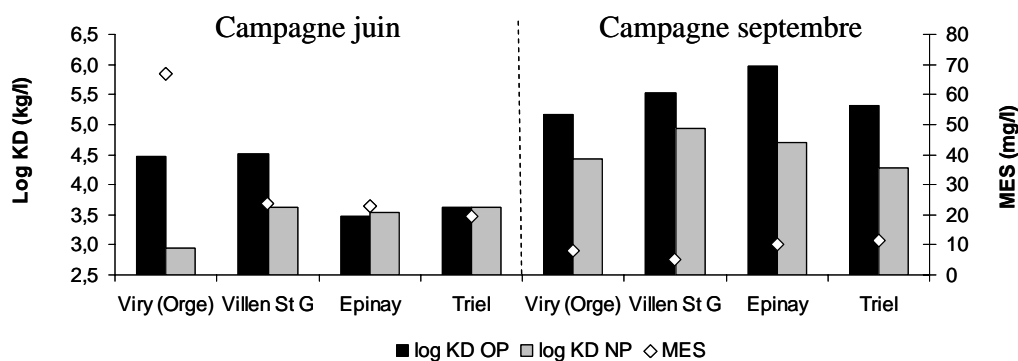


Figure 20 : Log Kd pour l'OP et du NP sur le bassin de la Seine

### 3.2.4 HAP

Lors de la campagne longitudinale sur la Seine en période de hautes eaux, les concentrations en  $\Sigma$  HAP ont augmenté de 10 à 20 ng L<sup>-1</sup> d'amont en aval avec une faible incidence des rejets de STEP. Nos travaux antérieurs avaient montré une très forte rétention des HAP dans les STEP (Blanchard et al., 2003).

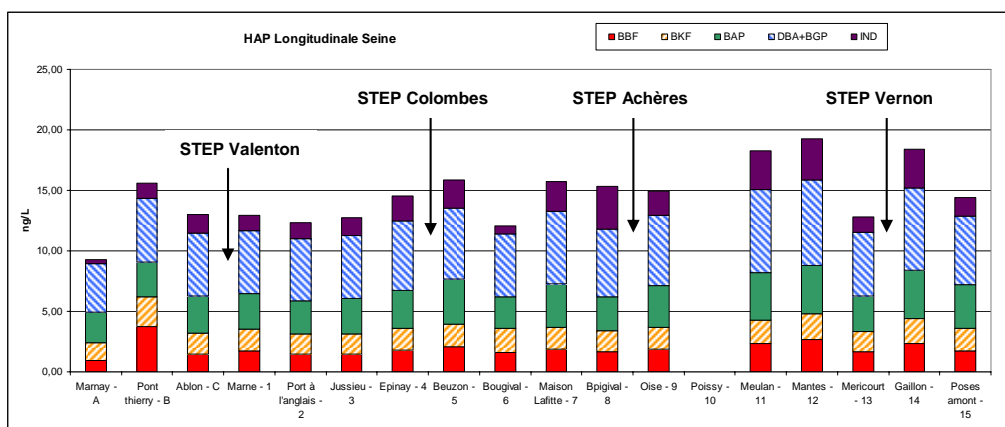


Figure 21 : Concentrations en HAP lors de la longitudinale de la Seine (hautes eaux)

En période d'étiage, la différence entre l'amont et l'aval de la Seine est plus marquée, variant de 1 à 10 ng L<sup>-1</sup> en  $\Sigma$  6 HAP avec un niveau de contamination très faible en amont. La plus forte augmentation se trouve entre Épinay et Triel (*Figure 22*) et pourrait s'expliquer par un rejet ponctuel (moteur de bateau).

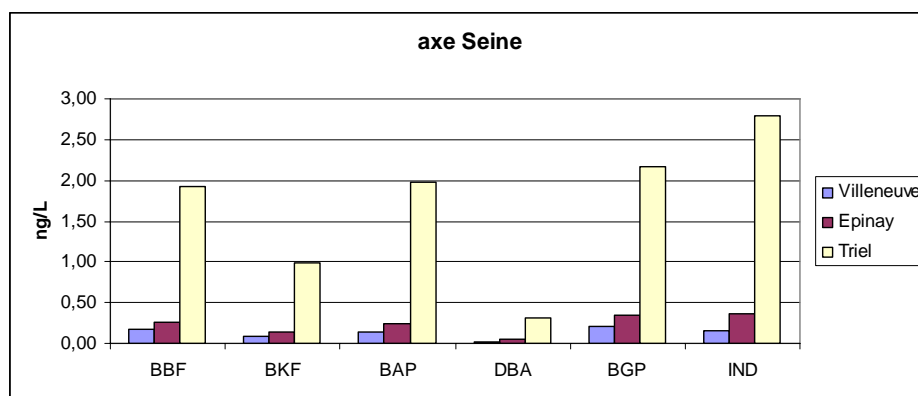


Figure 22 : Concentrations en HAP dans la Seine (étiage)

### 3.3 Estimation des flux de micropolluants dans l'Orge et la Seine - Comparaison aux eaux usées de Valenton

#### 3.3.1 Phtalates

En période d'étiage, les flux dans l'Orge à Viry-Châtillon étaient 3,5 fois plus faibles que dans le collecteur d'eaux usées de Valenton alors qu'ils étaient comparables en période de hautes eaux avec ruissellement, (*Tableau 12*). Le réseau séparatif constitue alors une source d'apport en contaminants à la rivière par lessivage des surfaces urbaines imperméabilisées.

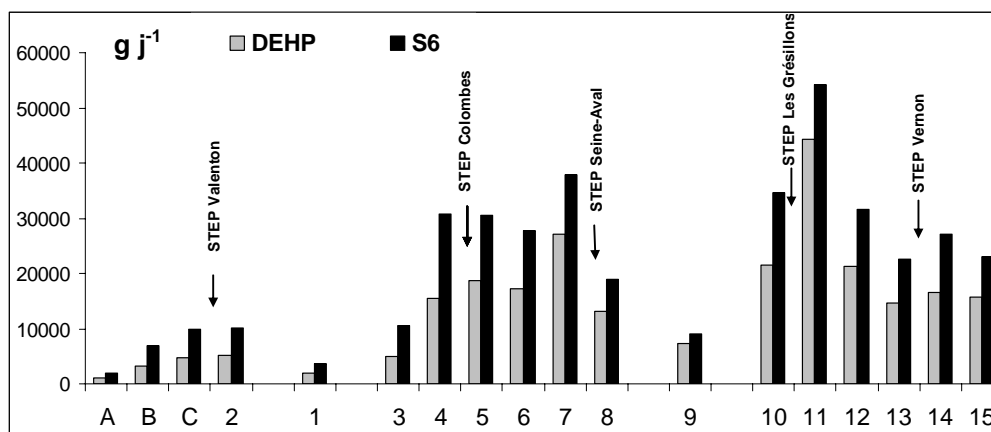
D'autre part, les campagnes Seine en période d'étiage ont montré des flux 3 fois plus élevés à Triel en aval de l'agglomération parisienne qu'à Villeneuve-Saint-Georges.

Tableau 12 : Flux de phtalates en g j<sup>-1</sup> dans l'Yvette, l'Orge, le collecteur d'eaux usées de Valenton et la Seine

Site		DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	$\Sigma$ 6
		g j <sup>-1</sup>						
étiage n=1	Yvette à Epinay sur Orge	1	20	5	1	21	0	48
	Orge Villemoisson-sur-Orge avant confluence Yvette	3	14	8	1	49	0	74
étiage n=2	Viry-Châtillon	3	42	14	3	67	0	129
hautes eaux n=2	Viry-Châtillon	7	26	39	3	212	9	419

	Eaux usées collecteur Valenton	48	226	55	28	86	1	444
	Villeneuve-Saint-Georges	343	2018	1123	225	3480	449	7387
étiage n=3	Epinay-sur-Seine	586	3074	1741	545	7701	818	14192
	Triel	178	5278	3402	742	15201	486	25125

Le profil longitudinal réalisé entre Paris et Poses en période de hautes eaux et de fortes pluies a montré un impact fort des rejets avec un décalage en aval dans la zone d'homogénéisation des masses d'eau (**Figure 23**). Les flux de polluants étaient 2 fois plus élevés qu'en période d'étiage.



**Figure 23 : Flux de DEHP et Σ6 phtalates en  $g j^{-1}$  dans la Seine de Marnay à Poses, l'Oise et la Marne en période de hautes eaux (légende des points – tableau 9)**

### 3.3.2 BDE

Le BDE 209 était le composé majoritaire en particulier dans l'Orge. Les eaux usées ont présenté un niveau de contamination très supérieur à celui de l'Orge (de 4 à 7 fois), contrairement aux phtalates et aux alkylphénols où les niveaux étaient comparables en période de hautes eaux (**Tableau 13**). Ce résultat pourrait être relié aux propriétés nettement plus hydrophobes des BDE qui entraînent une proportion plus grande de ces composés en phase particulaire.

**Tableau 13 : Concentrations en BDE ( $ng L^{-1}$ ) dans l'Orge à Viry-Châtillon et dans les eaux usées du collecteur de Athis-Mons**

Congénère	Orge à Viry-Châtillon			Eaux usées collecteur Athis-Mons		
	Particulaire	Dissous	Total	Particulaire	Dissous	Total
<b>BDE 28</b>	0.004	< ldd	<b>0.004</b>	0.038	< ldd	<b>0.038</b>
<b>BDE 47</b>	0.054	0.007	<b>0.061</b>	0.497	0.028	<b>0.525</b>
<b>BDE 99</b>	0.072	0.008	<b>0.079</b>	0.491	0.017	<b>0.507</b>
<b>BDE 100</b>	0.01	0.001	<b>0.015</b>	0.08	0.003	<b>0.086</b>
<b>BDE 153</b>	0.005	0.000	<b>0.005</b>	0.047	0.001	<b>0.048</b>
<b>BDE 154</b>	0.01	0.001	<b>0.007</b>	0.04	0.001	<b>0.038</b>
<b>BDE 209</b>	1.7	< ldd	<b>1.664</b>	6.0	0.564	<b>6.549</b>
<b>Σ 8 BDE</b>	1.819	0.016	<b>1.835</b>	7.177	0.613	<b>7.790</b>
<b>Σ 7 BDE (sans 209)</b>	0.155	0.016	<b>0.171</b>	1.192	0.049	<b>1.241</b>

<ldd : <limite de détection

Pour la plupart des BDE, le rapport dissous/particulaire était plus élevé dans les eaux usées que dans les eaux de surface en raison de la charge importante en MES (**Tableau 14**). Cependant, le BDE 209 a présenté un comportement singulier avec un rapport plus faible dans les eaux usées. Une hypothèse pourrait être une association plus marquée aux colloïdes organiques dans cette matrice pour le BDE 209 que pour les autres congénères.

Tableau 14 : Evolution des formes dissoute et particulaire dans l'eau de l'Orge et les eaux usées

	Rapport dissous/particulaire	
	Surface	Eaux usées
<b>BDE 28</b>	nd	nd
<b>BDE 47</b>	8.2	17.8
<b>BDE 99</b>	9.5	29.1
<b>BDE 100</b>	9.4	29.6
<b>BDE 153</b>	nd	56.0
<b>BDE 154</b>	11.0	52.1
<b>BDE 209</b>	16.6	10.6
<b>Σ8 BDE</b>	112	11.7

nd : non déterminé

A l'opposé des phtaltes et des alkylphénols, les flux de BDE sont restés plus faibles dans l'Orge en période de hautes eaux que dans le collecteur d'eaux usées de Valenton (*Tableau 15*).

Tableau 15 : Flux de BDE particulaire et dissous (g L-1) dans l'Orge à Viry-Châtillon et dans le collecteur d'eaux usées de Athis-Mons

	Flux Orge à Viry-Châtillon g j <sup>-1</sup>			Flux eaux usées Valenton g j <sup>-1</sup>		
	Particulaire	Dissous	total	Particulaire	Dissous	total
<b>BDE 28</b>	0.001		0.001	0.006		0.006
<b>BDE 47</b>	0.015	0.002	0.016	0.076	0.004	0.081
<b>BDE 99</b>	0.019	0.002	0.021	0.075	0.003	0.078
<b>BDE 100</b>	0.004	0.000	0.004	0.013	0.000	0.013
<b>BDE 153</b>	0.001	0.000	0.001	0.007	0.000	0.007
<b>BDE 154</b>	0.002	0.000	0.002	0.006	0.000	0.006
<b>BDE 209</b>	0.447		0.447	0.919	0.087	1.006
<b>Σ 8 BDE</b>	0.489	0.004	0.493	1.102	0.094	1.196
<b>Σ 7 BDE (sans 209)</b>	0.042	0.004	0.046	0.183	0.008	0.191

L'estimation des flux de BDE dans la Seine de St Fargeau-Ponthierry à Poses montre un impact fort à partir de l'écluse de Bougival. Comme pour les phtalates, le profil longitudinal des flux de BDE en période de hautes eaux et de fortes pluies a montré un impact fort des rejets avec un décalage en aval en relation avec l'homogénéisation progressive des masses d'eau (*Figure 24*).

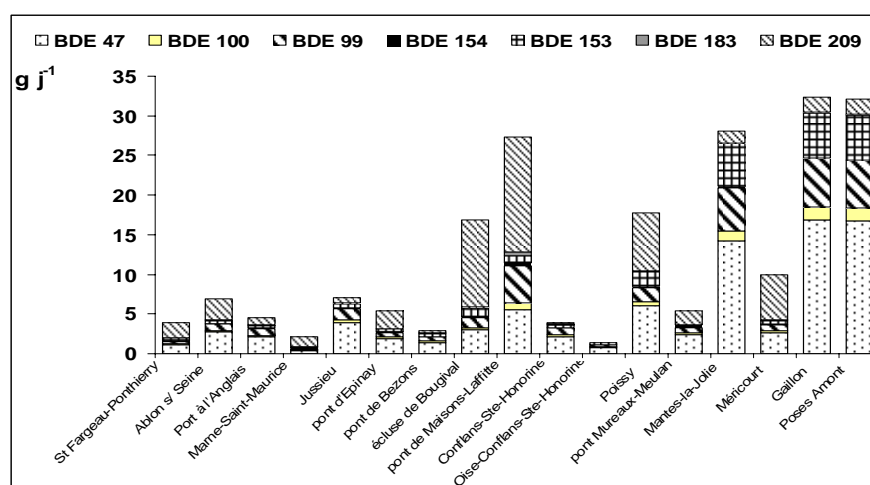


Figure 24 : Evolution des flux de BDE de Marnay à Poses

### 3.3.3 Alkylphénols

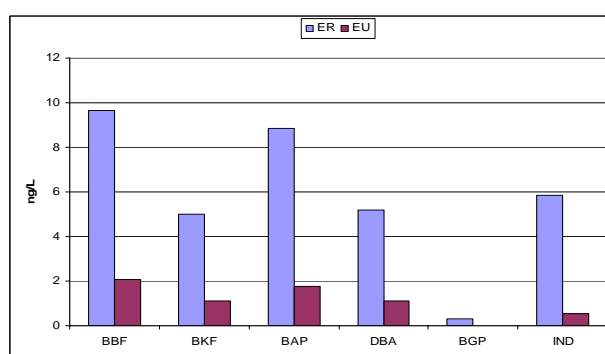
Afin de pouvoir comparer, même très approximativement, les flux d'AP véhiculés par les eaux usées, avant traitement et les eaux de surface, plusieurs hypothèses ont été émises (**Tableau 16**). Partant de l'hypothèse que les eaux usées en sortie du bassin versant de l'Orge présentent des concentrations en OP et NP similaires aux eaux usées entrant à la station d'épuration de Seine-Centre (Stage Camille Ménard, 2008), les flux en OP et NP fluctuent respectivement entre 18 et 30 g.j<sup>-1</sup> pour l'OP et entre 200 et 350 g.j<sup>-1</sup> pour le NP. Selon les hypothèses considérées, ces flux apparaissent de 10 à 30 fois supérieurs à ceux des eaux de surface en période d'étiage (cas de septembre 2008) tandis qu'en période de hautes eaux, les flux apportés par les eaux de surface peuvent s'avérer supérieurs à ceux des eaux usées (**Tableau 16**).

**Tableau 16 : Evaluation des flux de NP et OP véhiculés par les eaux usées et les eaux de surface à l'échelle du bassin versant de l'Orge et hypothèses associées.**

	Eaux usées		Eaux de surface	
	Résultats Seine-Centre	Etiage - sept	Hautes eaux - Juin	
Hypothèses émises	120 < [OP] < 200 ng.L <sup>-1</sup>	Q = 1 700 l.s <sup>-1</sup>	Q = 5 000 l.s <sup>-1</sup>	
	1 500 < [NP] < 2 300 ng.L <sup>-1</sup>	11 < OP < 16 ng.L <sup>-1</sup>	NP = 4 300 ng.L <sup>-1</sup>	
	V eaux usées = 150 000 m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup>	70 < NP < 90 ng.L <sup>-1</sup>	OP = 280 ng.L <sup>-1</sup>	
Flux (g.j <sup>-1</sup> )	18 < OP < 30 g.j <sup>-1</sup> 200 < NP < 350 g.j <sup>-1</sup>	1,5 < OP < 2,5 g.j <sup>-1</sup> 9 < NP < 12 g.j <sup>-1</sup>	OP = 36 g.j <sup>-1</sup> NP = 570 g.j <sup>-1</sup>	

### 3.3.4 HAP

A l'exutoire de l'Orge, les concentrations en HAP sont plus élevées dans la rivière que dans les eaux usées. Cela est compatible avec le réseau séparatif sur le bassin (**Figure 25**).



**Figure 25 : Concentration de 6 HAP dans l'Orge à Viry-Châtillon et dans les eaux usées allant à Valenton**

Le flux de HAP dans la rivière est 10 fois plus élevé que dans les eaux usées. Cependant, la signature des 6 HAP est la même entre les eaux usées et l'Orge (**Tableau 17**).

**Tableau 17 : Flux en HAP pour l'Orge (étiage, temps sec) et les eaux usées en novembre 2008.**

	Orge	Eaux usées
Σ6 ng/L	34,9	6,6
Flux g/j	9,4	0,99

## 4 Conclusions - Perspectives

A l'échelle du bassin versant de l'Orge ainsi que dans la Seine nous avons identifié 5 grandes familles de micropolluants : les PBDE, phtalates, alkylphénols, HAP et antibiotiques dans l'eau de surface et le sédiment. Les phtalates et les alkylphénols ont été comme dans d'autres cours d'eau anthropisés, les composés les plus abondants quelque soit le compartiment considéré. Les HAP et les BDE ont été

caractérisés par une tendance élevée à l'adsorption aux particules.

La Prédecelle et l'Orge ont été caractérisés par des niveaux de contamination sur 2 années, du même ordre de grandeur que celui de la Seine en aval de Paris. Les NQE ont été dépassées lors de phénomènes de ruissellement intense et en aval immédiat du rejet de STEP.

Notre étude, exhaustive, de la contamination des milieux aquatiques en fonction des conditions hydrologiques et de la localisation des rejets en milieu rural (Prédecelle) et urbain (Orge aval) dans un petit bassin a identifié le rôle majeur du ruissellement dans l'apport de polluants au cours d'eau.

De plus, un premier bilan de flux de micropolluants à l'exutoire du bassin de l'Orge a montré un impact fort sur le cours d'eau par comparaison au réseau d'assainissement en période de hautes eaux.

Cette première estimation de flux pose les éléments de réflexion sur l'étude des bilans de micropolluants à l'exutoire du bassin versant de l'Orge. Ces premières conclusions sont à considérer avec soins, et un suivi comparatif des transferts de micropolluants par les eaux usées et par les eaux de surface à l'exutoire de l'Orge devra être réalisé.

Notre étude sera poursuivie pour une part importante sur la Seine au niveau de trois stations représentatives de la qualité du milieu : secteur de Villeneuve-Saint-Georges (amont des rejets de l'assainissement de l'agglomération parisienne), secteur d'Epinaux-sur-Seine à Bougival (aval des rejets de STEP et principaux déversoirs de l'agglomération parisienne), Triel (aval de l'ensemble des rejets de la région). Une station de référence, à Marnay à proximité de la confluence Seine-Aube, sera également étudiée.

Des pièges à particules seront également déployés à l'aval de l'Orge et dans la Seine, l'objectif étant de caractériser par cette double approche, l'évolution des modes de transfert (phase dissoute et particulaire) et de la biodisponibilité des contaminants dans les différents milieux aquatiques.

Ces observations seront à mettre en parallèle avec les études de contamination des organismes aquatiques et les mesures d'indicateurs d'effets perturbateurs endocriniens.

## 5 Références bibliographiques

- Cailleaud K., Forget-Leray J., Souissi S., Lardy S., Augagneur S. and Budzinski H. (2007) - Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoid, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates - *Chemosphere*, **70** (2), 281.
- Chevreuil M., Chesterikoff A. and Létolle R. (1988) - Modalités du transport des PCB dans la rivière Seine (France). - *Sciences de l'eau*, **1**, 321-337.
- de Boer J., Wester P. G., van der Horst A. and Leonards P. E. G. (2003) - Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands - *Environmental Pollution*, **122** (1), 63.
- Mariani G., Canuti E., Castro-Jiménez J., Christoph E. H., Eisenreich S. J., Hanke G., Skejo H. and Umlauf G. (2008) - Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments - *Chemosphere*, **73** (1, Supplement 1), S114.
- Teil M. J., Blanchard M., Dargnat C., Larcher-Tiphagne K. and Chevreuil M. (2007) - Occurrence of phthalate diesters in rivers of the Paris district (France) - *Hydrological Processes*, **21** (18), 2515-2525.
- Vitali M., Guidotti M., Maclenti G. and Cremisini C. (1997) - Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources - A site study in Italy. - *Environ Int*, **23**, 337-347.
- Ying G.-G., Toze S., Hanna J., Yu X.-Y., Dillon P. J. and Kookana R. S. (2008) - Decay of endocrine-disrupting chemicals in aerobic and anoxic groundwater - *Water Research*, **42** (4-5), 1133.
- Yuan S. Y., Liu C., Liao C. S. and Chang B. V. (2002) - Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments - *Chemosphere*, **49** (10), 1295.