

# **Caractérisation de la contamination de l'Orge et de la Seine par les retardateurs de flamme, les plastifiants et les hydrocarbures aromatiques polycycliques.**

Pierre Labadie<sup>1\*</sup>, Elodie Moreau-Guigon<sup>2</sup>, Cendrine Dargnat<sup>2</sup>, Marie-Jeanne Teil<sup>2</sup>,  
Martine Blanchard<sup>2</sup>, Annie Desportes<sup>2</sup>, Catherine Bourges<sup>2</sup>, Marc Chevreuil<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CNRS, UMR Sisyphe, UPMC Tour 46/56 4<sup>ème</sup> ét., 4 place Jussieu 75005 Paris.

<sup>2</sup>LHE, UMR Sisyphe / EPHE, UPMC Tour 46/56 4<sup>ème</sup> ét., 4 place Jussieu 75005 Paris

\*Contact : pierre.labadie@ccr.jussieu.fr; [marie-Jeanne.Teil@ccr.jussieu.fr](mailto:marie-Jeanne.Teil@ccr.jussieu.fr)

## **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 et d'une famille de molécules à effet carcinogène les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sur la qualité et le fonctionnement des écosystèmes. Dans cette démarche, les plastifiants (phtalates) et les retardateurs polybromés (PBDE) sont considérés comme des molécules d'intérêt car elles constituent des indicateurs globaux de l'impact des activités anthropiques sur la qualité des cours d'eau et plus spécialement, des 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. Avec cette configuration, le bassin versant de l'Orge avec ses sous-bassins, l'Yvette et la Prédecelle, constituent des sites ateliers particulièrement adaptés à notre étude. La diversité de leurs couvertures et la succession de différents systèmes d'assainissement, permet l'investigation des apports anthropiques de contaminants par les eaux pluviales et les rejets urbains ainsi que de leur comportement et de leur transfert jusqu'à la Seine.

L'objectif de ce travail préliminaire a été d'une part, de valider les développements méthodologiques réalisés pour les contaminants précités et d'autre part, de caractériser le niveau de contamination des milieux aquatiques à partir de la colonne d'eau et des sédiments dans différents environnements ruraux et urbains.

## **2 Présentation des sites d'étude**

En période d'étiage, en septembre 2007, une campagne de prélèvements (eaux et sédiments) sur deux jours a été réalisée pour étudier la contamination en molécules organiques dans le bassin versant de l'Orge. Pour cette étude, deux sites ont été choisis : la Prédecelle et l'Orge (Figure 1).

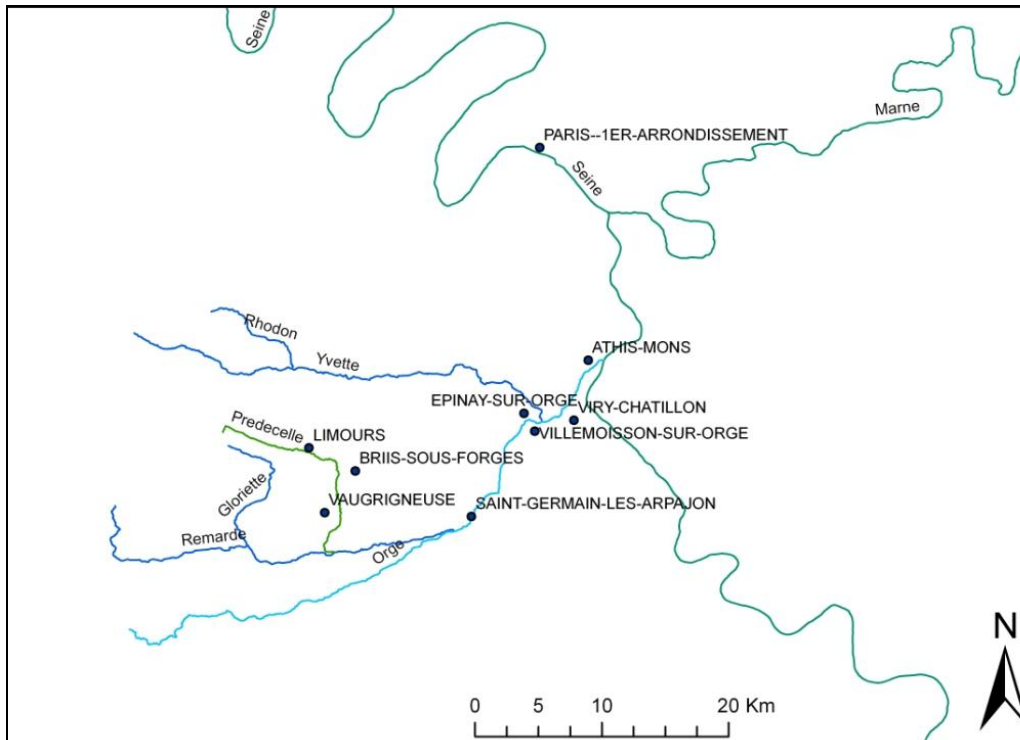


Figure 1: Carte du réseau hydrographique de l'Orge

La Prédecelle est une petite rivière, affluent de la Rémarde qui se jette dans l'Orge. Cette rivière traverse deux petites villes, Limours et Briis-sous-Forges ainsi qu'un étang à Vaugrigneuse. De plus, elle reçoit le rejet de la station d'épuration (STEP) de ces deux communes. Cette configuration peut permettre de déterminer le niveau de contamination, les sources potentielles de micropolluants ainsi que l'impact d'un étang sur le système Prédecelle-Orge.

La Figure 2 indique l'emplacement des 4 points de prélèvement sur la Prédecelle.

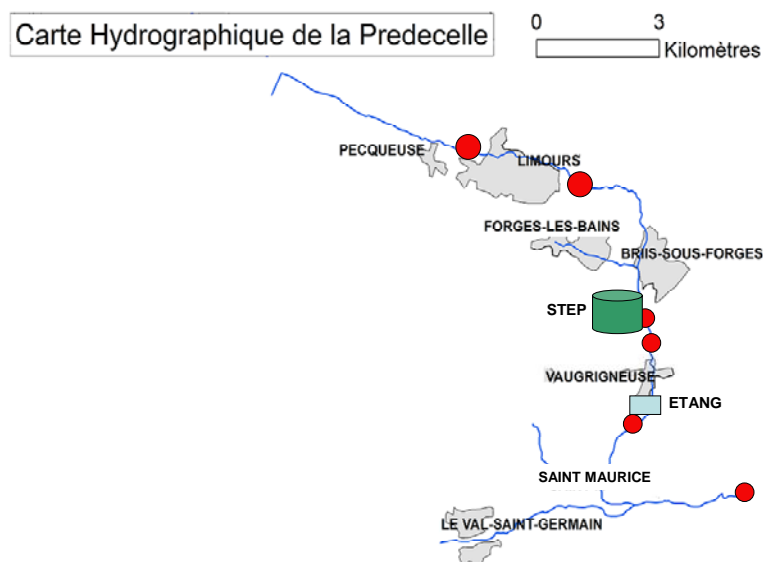


Figure 2 : La Prédecelle et les points de prélèvement

Le premier prélèvement a été effectué à l'amont de Limours au niveau de la sortie de la ZAC, la Prédecelle ne présentait pas d'écoulement. Les sédiments ont été prélevés dans le lit de la rivière à l'aval du rejet de la ZAC.

Le deuxième prélèvement a été réalisé en aval de la ville de Limours. Celui-ci se trouve pour l'eau, en amont des buses de rejet d'eaux pluviales de Limours et pour le sédiment, en aval de celles-ci.

Le troisième point se situe à quelques dizaines de mètres en aval du rejet de la STEP. Parallèlement, des prélèvements de rejet de STEP et de boue de STEP ont été réalisés à Briis-sous-Forges.

Le quatrième point correspond à l'aval de l'étang de Vaugrigneuse.

Le lendemain, cinq points ont été échantillonnés sur l'Orge depuis sa confluence avec la Rémarde jusqu'à La Seine (Figure 3).

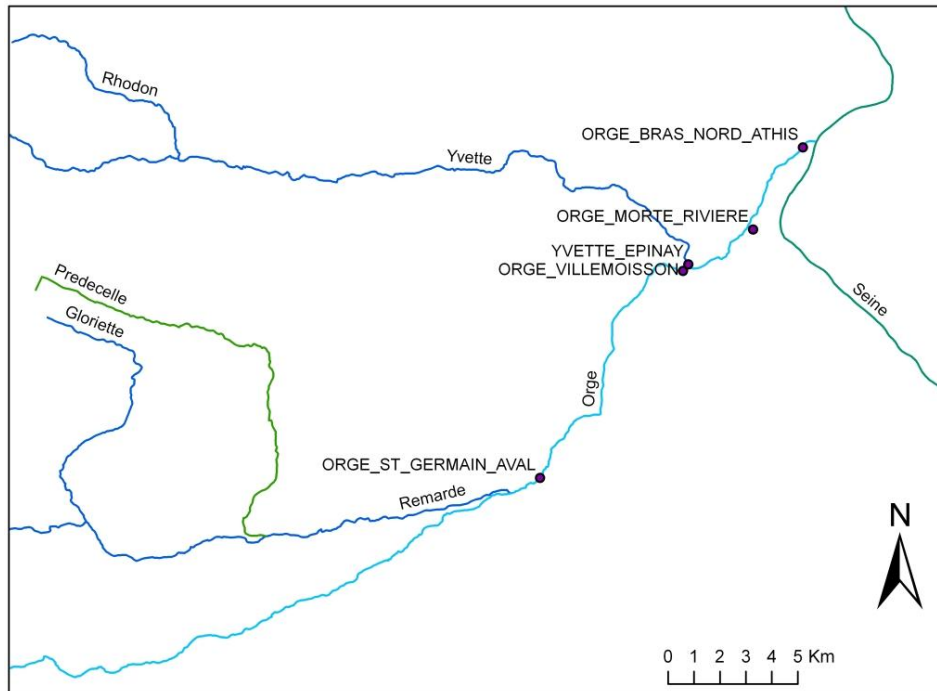


Figure 3: Situation des points de prélèvement sur l'Orge.

Le premier point se situe sur l'Orge à l'aval de la confluence de la Rémarde et de St-Germain-lès-Arpajon. Les deuxième et troisième points se situent à la confluence avec l'Yvette. Nous avons échantillonné l'Orge à Villemoisson-sur-Orge et l'Yvette à Épinay-sur-Orge en amont de leur confluence.

Les deux derniers prélèvements correspondent aux deux bras de l'Orge rejoignant la Seine. A Viry-Châtillon, le bras sud de l'Orge appelé « Morte Rivière » étant canalisé, est le seul point sans sédiment de la rivière. Le dernier point se situe à Athis-Mons sur le bras nord de l'Orge à quelques centaines de mètres en amont de rejets d'eaux pluviales de l'aéroport d'Orly et de la confluence avec la Seine.

Le 28 août 2007, une campagne de prélèvements de poissons avait également été réalisée dans l'Orge à Viry-Chatillon en amont du point de prélèvement « eaux/sédiments » où la rivière n'est pas canalisée. Un prélèvement d'eau et de sédiment a également été réalisé le même jour.

### 3 Développement méthodologique pour l'analyse des composés polybromés dans les eaux de surface et les sédiments

La réalisation des travaux concernant la caractérisation de nouveaux contaminants dans les eaux de surface était conditionnée par le développement préalable d'une méthode d'analyse des deux principales familles d'ignifuges polybromés : les éthers de biphényles polybromés (PBDE : environ 30 % de la production mondiale) et le tétrabromobisphénol A (TBBPA : environ 60 % de la production mondiale).

Parmi les ignifuges polybromés, 9 composés ont été retenus : le TBBPA ainsi que 8 PBDE : congénères 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209 (degré de bromation variant de 1 à 10). Ces congénères ont été classés

comme prioritaires par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US EPA) sur la base de leur production, de leur abondance et de leur toxicité dans l'environnement. Les formules moléculaires de ces composés sont présentées dans la Figure 4.

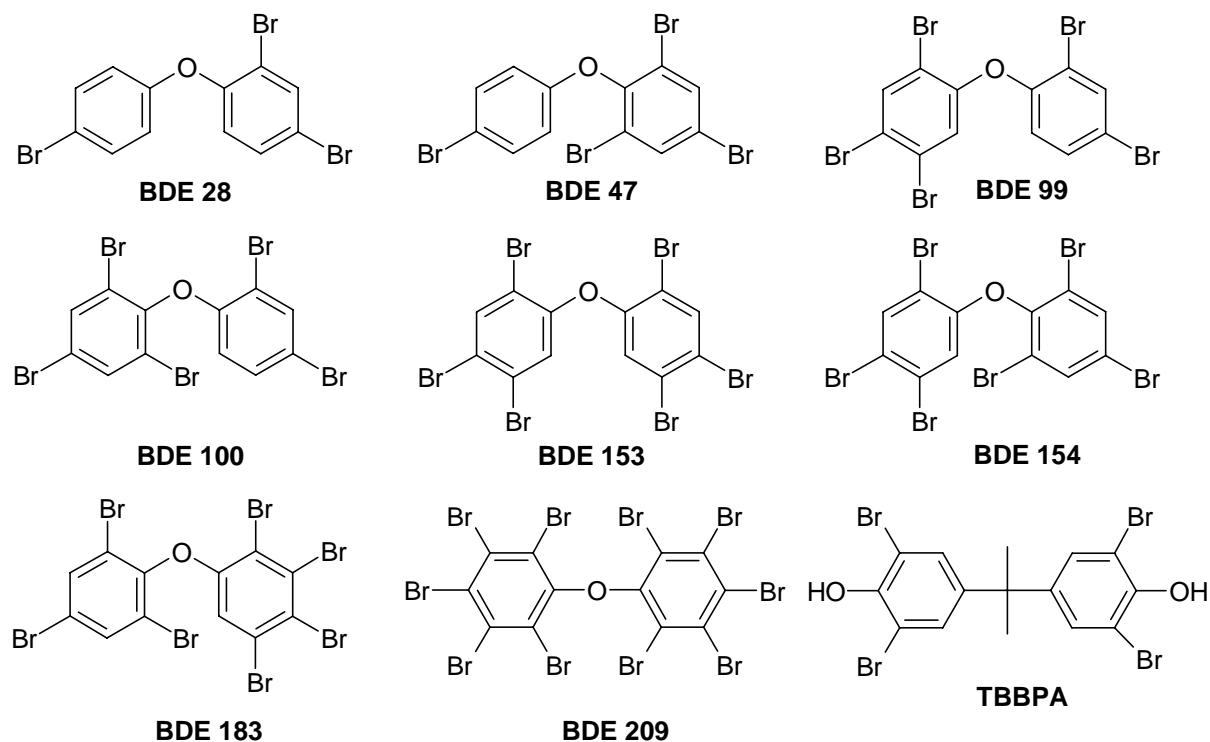


Figure 4 : Formules semi-développées des ignifuges polybromés étudiés

Dans le cadre général des travaux réalisés dans le thème Perturbateurs endocriniens, plusieurs matrices environnementales suivantes ont été ciblées :

- sédiments
- eaux de surface
- effluents de stations d'épuration
- dépôts atmosphériques
- phases gazeuse et particulaire atmosphériques

La méthode développée devait initialement permettre l'analyse des ignifuges polybromés au niveau ultra-trace ( $< \text{ng.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.g}^{-1}$ ) dans ces matrices. Or, le groupe micropolluants de l'UMR 7619 travaille également, dans le cadre du Piren-Seine, sur d'autres familles de contaminants : hydrocarbures aromatiques polycycliques, phtalates, pesticides... Une étape de fractionnement a donc été développée pour permettre une analyse multi-résidus à partir d'un même échantillon, réduisant ainsi le nombre d'extractions nécessaires ou évitant la division d'échantillons en fractions aliquots (Figure 5).

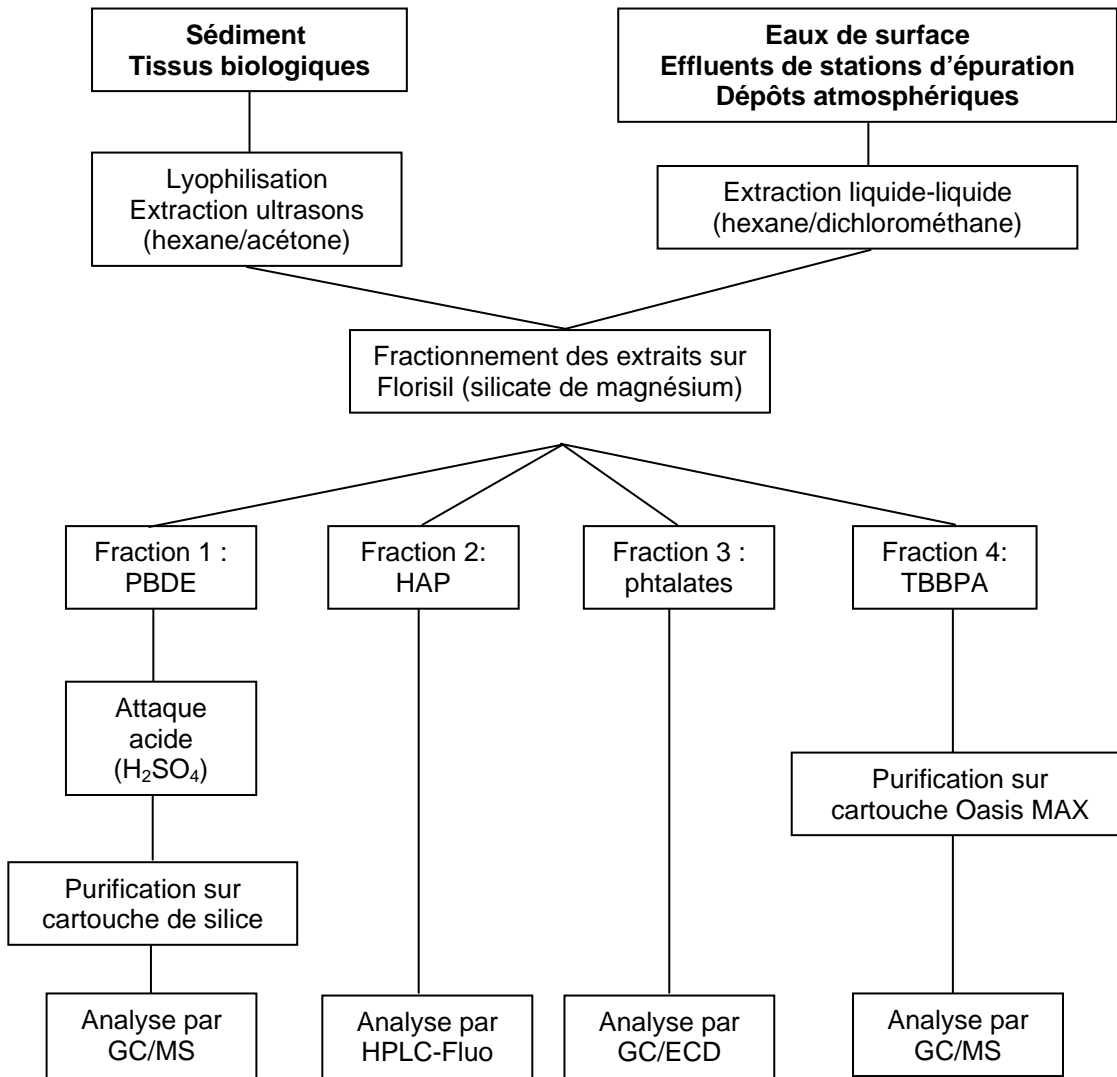


Figure 5 : Protocole analytique pour l'analyse multi-résidus (PBDE + HAP + phtalates + TBBPA)

Cette étape de fractionnement réalisée sur Florisil consiste à élué différentes fractions à l'aide de solvants de force éluante croissante : hexane pour la fraction 1, hexane/dichlorométhane pour la fraction 2, hexane/diéthyléther pour la fraction 3 et dichlorométhane/méthanol pour la fraction 4. Les taux de récupération observés lors de cette étape sont compris entre 92 et 108 % pour les ignifuges polybromés et entre 85.5 et 106 % pour les phtalates. Les taux de récupération des HAP sont en cours de détermination. Cette étape de fractionnement est utilisée pour toutes les matrices étudiées. Les blancs réalisés aux différentes étapes du protocole ont été satisfaisants pour les 3 familles de composés.

L'analyse des fractions 1 et 4 Florisil (respectivement PBDE et TBBPA) est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), avec ionisation par impact électronique. Le système chromatographique est constitué d'un injecteur on-column et d'une colonne Agilent HP-5 MS. La quantification des différents analytes est réalisée par étalonnage interne, à l'aide d'étalons ajoutés aux échantillons en début de procédure : BDE 77 (utilisé pour quantifier tous les PBDE sauf le BDE 209), <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-BDE 209 (quantification du BDE 209) et <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TBBPA (quantification du TBBPA) ; cette procédure améliore très significativement la quantification des composés polybromés, plus particulièrement dans le cas du BDE 209.

Le dosage des ignifuges polybromés dans les matrices solides a également été validé à l'aide d'un sédiment de rivière (Site du Theil, bassin du Grand Morin) dopé à 1 ng.g<sup>-1</sup> (poids sec). Les taux de récupération

obtenus pour les différents analytes sont compris entre 63 et 107 %. Suivant une approche similaire, l'extraction d'ignifuges polybromés depuis les échantillons aqueux a été validée sur des échantillons d'eau dopée. La méthode retenue est basée sur l'extraction liquide-liquide, avec des rendements compris entre 75 et 90 %.

On notera que les méthodes d'analyse des phtalates ont été développées lors de précédentes phases du Piren-Seine et seule, l'étape de fractionnement sur silicate de magnésium a été optimisée en 2008.

Initialement, une autre famille d'ignifuges polybromés devait également être étudiée (hexabromocyclododécane, HBCD). Des problèmes techniques ont cependant été rencontrés lors de tentatives d'analyse par GC/MS ; ce composé semble être extrêmement sensible à la qualité du système analytique (perte totale de signal après analyse d'un ou deux échantillons par dépôt d'impuretés dans la pré-colonne). Une procédure spécifique sera développée ultérieurement pour l'analyse de ce composé par LC-MS/MS ; une telle procédure permettrait, en outre, de doser les différents diastéréo-isomères du HBCD.

Pour compléter ces travaux, les perspectives de travail pour 2008 incluent le développement (amorcé) de l'extraction des ignifuges polybromés présents dans les matrices aqueuses par extraction sur phase solide (SPE). Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide :

- pas de formation d'émulsion
- réduction de la consommation de solvants organiques
- réduction des temps d'extraction/reconcentration des extraits
- possibilité d'analyser jusqu'à 12 échantillons simultanément (contre 4 à 5 par extraction liquide/liquide)
- augmentation de la sélectivité de l'extraction.

En outre, l'utilisation de la SPE permettrait d'étudier, dans la fraction dissoute des eaux de surface, la répartition des ignifuges polybromés entre « dissous vrai » et « dissous colloïdal ». Ces informations sont importantes pour la compréhension de la dynamique biogéochimique des ces contaminants ; elles permettraient également de mieux appréhender leur biodisponibilité ainsi que les liens existant entre exposition et effets toxiques.

Par ailleurs, la validation du dosage des ignifuges polybromés dans les sédiments sera finalisée par l'analyse d'un sédiment « pseudo-certifié » ayant servi à une étude d'intercalibration (van Leeuwen et al., 2006).

Enfin, des procédures analytiques seront également développées pour permettre le dosage des tensio-actifs polyfluorés dans les mêmes compartiments environnementaux que ceux considérés pour les ignifuges polybromés.

## **4 Etude de l'impact de la Prédecelle et de l'Orge**

### **4.1 Phtalates**

Les résultats de l'étude de l'évolution des phtalates le long de la Prédecelle et de l'Orge sont présentés dans le Tableau 1 et le Tableau 2. Globalement, les niveaux de contamination de la Prédecelle et de l'Orge sont comparables. Ils sont compris dans le même intervalle que ceux observés sur une année dans la Seine à Jussieu (96 à 1123 ng.L<sup>-1</sup> (Teil et al, 2007). De plus, ils sont similaires aux résultats de Vitali et al (1998) en Italie et de Yuan et al (2002) à Taiwan. L'échantillon correspondant au fossé de ruissellement a montré les valeurs les plus élevées jusqu'à 3785 ng.L<sup>-1</sup> en somme des 6 phtalates étudiés.

Le composé majoritaire était le DEHP, suivi du DEP, en relation avec leur production industrielle.

Concernant le DEHP, les concentrations rencontrées n'ont dépassé la NQE (fixée à 1.3 µg.L<sup>-1</sup> par la circulaire européenne du 28 juillet 2005 définissant des normes de qualité environnementale - Tableau 3) uniquement dans l'eau de ruissellement prélevée en amont de Limours.

Les valeurs concernant les sédiments et les boues de STEP ont toujours été inférieures à la valeur seuil de

4720 ng.g<sup>-1</sup> définie sur sédiments dans la directive DCE 2005/12.

Les résultats observés ne montrent pas d'impact du rejet de la STEP, les concentrations dans ce dernier, n'étant que très légèrement supérieures aux niveaux de la Prédecelle. Globalement, la contamination de ces rejets était 2 fois plus faible que pour les rejets de la STEP Marne Aval (Dargnat et al., 2008). Cependant, il faut noter que le jour du prélèvement, la station de Briis ne recevait qu'une partie des eaux usées raccordées, en raison d'opérations sur le réseau et le débit traité était inférieur à sa capacité habituelle de traitement.

On observe une augmentation des concentrations en aval de l'étang de Vaugrigneuse et des niveaux également élevés après la confluence avec la Rémarde.

Les bras nord et sud de l'Orge ainsi que l'Yvette ont présenté des concentrations similaires.

Ces premiers résultats observés sur l'Orge confirment le rôle des apports par ruissellement à partir du lessivage de surfaces imperméabilisées et du compartiment atmosphérique (Teil et al., 2007).

*Tableau 1 : Evolution des concentrations en phtalates dans l'eau brute de la Prédecelle, l'Yvette, l'Orge et le rejet de STEP en ng.L<sup>-1</sup>*

	ng.L <sup>-1</sup>	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Σ 6
Fossé ruissellement ZAC	Amont Limours	262	366	220	48	2852	36	3785
Prédecelle	Aval Limours	39	121	62	4	230	< 10	457
	Aval STEP Briis-sous-Forges	50	118	54	6	234	< 10	461
	Aval étang Vaugrigneuse	84	224	185	10	629	< 10	1132
Orge								
aval confluence Rémarde	St-Germain-lès-Arpajon	16	35	62	4	963	< 10	1080
amont confluence Yvette	Villemoisson-sur-Orge	25	139	77	10	498	< 10	749
avant division Orge	Viry-Châtillon	22	248	66	18	474	< 10	830
bras sud	Orge-Morte Rivière	12	177	158	26	667	< 10	1040
bras nord (pluvial Orly)	Athis-Mons	31	90	68	8	846	< 10	1042
Yvette	Epinay-sur-Orge	15	358	90	20	374	< 10	856
Rejets	STEP Briis-sous-Forges	183	583	115	15	618	< 10	1514

Les sédiments en aval du fossé de ruissellement et en aval des buses de ruissellement de Limours présentent des teneurs élevées confirmant l'importance des apports de phtalates par le ruissellement, dans la contamination de la Prédecelle. Une valeur très élevée, est observée à Villemoisson demandant à être confirmée au cours des prochaines campagnes.

Les boues de la STEP de Briis-sous-Forges ont présenté des teneurs du même ordre que ce dernier et bien inférieures à celles de la STEP de Marne Aval (Σ 6 phtalates 77 µg.g<sup>-1</sup>).

Tableau 2 : Evolution des teneurs en phtalates dans le sédiment la Prédecelle, l'Yvette, l'Orge et les boues urbaines en ng.g<sup>-1</sup>

sédiments ng.g <sup>-1</sup>		DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Σ 6
Fossé ruissellement ZAC	Amont Limours	< 0.5	214	36	< 0.3	767	< 1.3	1017
Prédecelle	Aval Limours	1.9	92	16	12	974	< 1.3	1096
	Aval étang Vaugrigneuse	3.1	47	0.2	4.8	76	< 1.3	131
Orge								
aval confluence Remarde	St-Germain-lès-Arpajon	3.4	29	11	9.5	213	18	284
amont confluence Yvette	Villemoisson-sur-Orge	14.5	8.3	96	41	2220	< 1.3	2380
bras nord (pluvial Orly)	Athis-Mons	3.9	2.8	27	7.5	155	7.7	204
Yvette	Epinay-sur-Orge	4.8	28.1	10.5	26.1	394	27	490
boues urbaines	STEP Briis-sous-Forges	213	301	274	190	1238	< 1.3	2216

Tableau 3 : Valeurs seuils provisoires de la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005

composé	Valeur-seuil eau µg.L <sup>-1</sup>	Valeur-seuil sédiment µg.kg <sup>-1</sup>
DEHP	1.3	4720
PentaBDE	0.0005	6
OctaBDE	0.0005	x
DecaBDE	0.0005	x
Benzo(a)Pyrène	0.05	7600
Benzo(b)Fluoranthène	0.05	170
Benzo(g,h,i)perylène	0.016	140
Benzo(k)Fluoranthène	0.03	14
Indeno(1,2,3)Pyrène	0.016	560

## 4.2 HAP

Les HAP ont été exprimés par la somme de 14 composés les plus représentatifs de ce groupe: *naphtalène (NAP)*, *acénaphène (ACE)*, *fluorène (FLU)*, *phénanthrène (PHE)*, *anthracène (ANT)*, *fluoranthène (FTH)*, *pyrène (PYR)*, *benzo(a)anthracène (BaA)*, *chrysène (CHR)*, *benzo(b)fluoranthène (BbF)*, *benzo(a)pyrène (BaP)*, *dibenz(a,h)anthracène (DahA)*, *benzo(ghi)pérylène (BghiP)*, *indéno(1,2,3,c-d)pyrène (IcdP)*.

Certains HAP, le CHR, le BbF et le BaP exercent une activité anti-androgène in vitro. De plus, 3 composés ont été classés comme cancérigènes probables pour l'Homme (le BaA, le BaP et le DahA) ainsi que 3 comme cancérigènes possibles pour l'Homme (le BbF, le BkF et le IcdP) par l'IARC (2003).

Selon le classement de la DCE, 5 HAP sont classés dangereux prioritaires (Tableau 3) et sont quantifiés dans 5 à 10 % des sites participant à l'action RSDE. 3 autres sont classés prioritaires : le NAP, l'ANT et le FTH.

Concernant les HAP, les concentrations en Σ 14 composés ont été de l'ordre de 10 à 100 ng L<sup>-1</sup> et 10 fois



moins élevées que celles des phtalates (Tableau 4). Les résultats confirment le niveau de pollution élevé du fossé de ruissellement en amont de Limours.

Les composés les plus légers jusqu'à 3 cycles (ANT) ont été peu présents dans l'eau de la Prédecelle et de l'Orge. Le BbF (10.9 ng L<sup>-1</sup>), suivi du BghiP (5.5 ng L<sup>-1</sup>), du CHR (5.5 ng L<sup>-1</sup>), du BaA (3.7 ng L<sup>-1</sup>) et du IcdP (3.7 ng L<sup>-1</sup>) ont été les composés majoritaires dans l'eau.

Aucun impact de la station sur la qualité des eaux de la Prédecelle n'a été observé, pour les HAP, ces composés étant bien éliminés par les traitements mis en œuvre dans les stations et absents du rejet. Des résultats similaires ont été rapportés dans le RSDE avec de faibles teneurs dans les rejets urbains en relation avec la forte affinité des HAP pour les matières en suspension. La majorité des HAP traités se retrouve ainsi dans les boues.

Les concentrations ont été plus élevées en aval de l'étang de Vaugrigneuse.

La comparaison avec les NQE pour l'eau montre des concentrations supérieures pour le BghiP et pratiquement atteintes pour le BbF au niveau du fossé de ruissellement.

Le BaP et le IcdP sont toujours restés inférieurs à la NQE eau avec des valeurs maximales de 10.6 et 8.96 ng L<sup>-1</sup>, respectivement. Nos valeurs sont environ 10 fois inférieures à celle rencontrées dans un petit affluent côtier de l'estuaire de la Seine (Motelay, 2003). Cependant elles sont comparables à l'intervalle rencontré dans l'eau de la Seine à l'aval de Paris (26 à 165 ng L<sup>-1</sup>) (Ollivon et al, 1995).

Les composés cancérigènes étaient représentés à raison de 26 à 71 % du total des composés selon les sites.

Tableau 4 : Evolution des concentrations en HAP dans l'eau brute de la Prédecelle, l'Yvette, l'Orge et le rejet de STEP en ng.L<sup>-1</sup>

Eaux		NAP	ACE	FLU	PHE	ANT	FTH	PYR	BaA	CHR	BbF	BaP	DabA	BghiP	IND	Σ14
Fossé ruissellement ZAC	Amont Limours	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4.89	3.13	12.15	15.08	45.66	<LD	1.72	22.68	8.96	114.3
	Aval Limours	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.67	1.79	0.68	2.28	1.37	<LD	<LD	<LD	<LD	7.8
Prédecelle	Aval Step Briis sous Forges	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.41	1.55	0.82	2.37	1.66	<LD	<LD	0.39	<LD	8.2
	Aval étang Vaugrigneuse	<LD	0.59	<LD	<LD	0.86	4.32	2.91	7.19	9.25	12.36	10.6	1.63	5.77	6.64	61.5
Orge après confluence Remarde amont confluence Yvette bras sud	St Germain-Lès- Arpajon	<LD	0.78	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.7	4.14	7.58	4.89	0.46	3.94	4.15	27.9
	Villemoisson-sur- Orge	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.5	1.6	1.85	3.28	7.16	<LD	0.43	3.97	3.99	23.8
bras nord (pluvial Orly en aval)	Orge-Morte Rivière	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.3	1.43	1.39	2.97	4.48	<LD	<LD	2.98	2.51	17.1
	Athis-Mons	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.9	4.28	7.14	3.96	0.41	3.96	3.52	26.2
Yvette	Epinay-sur-Orge	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.16	1.33	1.37	2.84	3.93	<LD	<LD	2.48	<LD	13.1
rejets	STEP Briis-sous-Forges	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.27	<LD	1.39	<LD	<LD	2.7

Concernant les sédiments tous les composés sont représentés à part le ANT. Les composés prioritaires étaient toujours inférieurs à la valeur seuil de la NQE pour le sédiment. Les composés majoritaires ont été l'IcdP (61.7 ng g<sup>-1</sup>), suivi du PYR (47.1 ng g<sup>-1</sup>), du BghiP (42.9 ng g<sup>-1</sup>) et du BbF (41.8 ng g<sup>-1</sup>) (

Tableau 5).

Ces résultats diffèrent de la distribution rencontrée dans les sédiments de la Seine de Paris à Porcheville où le

composé majoritaire était le FLU (25 %) et le PYR (20 %) de la  $\Sigma$  14 HAP (Ollivon et al., 1995).

Les composés cancérigènes étaient représentés à raison de 35 à 68 % du total des composés selon les sites.

Tableau 5 : Evolution des teneurs en HAP dans le sédiment de la Prédecelle, l'Yvette, l'Orge et les boues urbaines en  $\text{ng g}^{-1}$

sédiments $\text{ng g}^{-1}$		NAP	ACE	FLU	PHE	ANT	FTH	PYR	BaA	CHR	BbF	BaP	DabA	BghiP	IND	$\Sigma$ 14
Fossé ruissellement ZAC	Amont Limours	<LD	1.47	2.4	NA	1.73	22	25.41	21.72	24.5	62.74	41.24	10.64	66.58	111.19	390
	Aval Limours	<LD	1.54	2.56	9.16	1.12	28.49	26.99	20.31	21.1	45.88	39.62	7.2	51.8	83.24	337
Prédecelle	Aval Step Briis- sous-Forges	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6.78	<LD	4.41	4.31	12.27	8.23	2.68	11.02	17.68	67
	Aval étang Vaugrigneuse	<LD	1.37	2.36	12.31	1.23	34.85	36.44	22.05	23.05	<LD	5.31	3.41	31.07	60.76	233
Orge après confluence Remarde amont confluence Yvette bras nord (pluvial Orly)	St Germain-Lès- Arpajon	<LD	1.22	2.81	<LD	<LD	35.89	37.78	6.58	<LD	63.17	8.15	5.5	56.1	91.86	308
	Villemoisson-sur- Orge	<LD	3.15	<LD	11.38	<LD	39.42	101.7	6.44	<LD	70.06	7.94	6.45	55.44	62.68	362
	Athis-Mons	<LD	2.11	2.69	31.43	<LD	47.65	50.82	6.54	<LD	40.01	5.73	3.88	35.79	33.26	258
Yvette	Epinay-sur-Orge	<LD	2.11	2.69	31.43	<LD	47.65	50.82	6.54	<LD	40.01	5.73	3.88	35.79	33.26	258
boues urbaines	STEP Briis-sous-Forges	<LD	6.43	<LD	14.58	<LD	<LD	5.92	1.78	4.31	3.98	3.79	1.98	4.75	5.32	46

### 4.3 PBDE

Cette première campagne a permis de mettre en évidence le caractère ubiquiste des retardateurs de flamme polybromés dans le bassin versant de l'Orge, puisque ces contaminants ont systématiquement été détectés dans les échantillons analysés (Tableau 6 et Tableau 7). Néanmoins, les concentrations en PBDE rencontrées dans les eaux brutes de la Prédecelle, de l'Orge et de l'Yvette sont inférieures à celles observées pour les phtalates et les HAP. Les congénères prédominants sont le BDE 47 et le BDE 209, résultat en accord avec la littérature (Law et al., 2006). Elles sont du même ordre de grandeur que celles observées pour d'autres sites anthropisés en Europe (Law et al., 2006), mais restent plutôt dans la gamme "basse" des concentrations observées par d'autres équipes et seuls quelques échantillons de la Prédecelle contenaient plus de 2 PBDE. Des concentrations 1000 à 10000 fois plus élevées ont été observées dans les sédiments, et certains congénères penta- et hexabromés ont été détectés dans ce compartiment alors que leur présence n'a pas pu être mise en évidence dans la colonne d'eau (prélèvement instantané).

Ces concentrations relativement faibles ( $< \text{ng.g}^{-1}$  ou  $< \text{ng.L}^{-1}$ ) sont à mettre en relation avec la rareté des industries employant des PBDE dans le secteur d'étude. Ainsi, les PBDE détectés en tête de bassin versant auraient pour origine des apports diffus via les retombées atmosphériques. Plus en aval, trois stations présentent une contamination plus élevée que les autres : aval Limours, aval STEP et étang de Vaugrigneuse. Ces résultats mettent en évidence l'existence d'apports ponctuels : rejet d'eaux pluviales en aval de la ville de Limours et, surtout, effluent de la station d'épuration de Vaugrigneuse. Ainsi, en aval immédiat de la station de Vaugrigneuse, 6 PBDE ont été détectés dans le sédiment, à des niveaux supérieurs au  $\text{ng.g}^{-1}$ . La somme des concentrations des congénères pentabromés (99 et 100), égale à  $10.98 \text{ ng.g}^{-1}$ , dépasse largement la Norme de Qualité Environnementale ( $6 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Ces congénères ne sont pas observés dans l'échantillon d'effluent, ce qui peut probablement s'expliquer par la variabilité bien connue de la composition des effluents de STEP et par l'enrichissement des sédiments en PBDE en raison de leur hydrophobicité et de leur

persistance dans ce compartiment (Law et al., 2006). On remarquera également la chute des concentrations en PBDE en sortie de l'étang de Vaugrigneuse, qui peut s'expliquer soit par le rôle épurateur de la zone humide, soit par une sédimentation des MES chargées en PBDE entre la STEP et l'étang ou dans l'étang lui-même. Ce point pourra être étudié lors d'une prochaine campagne de prélèvements.

Tableau 6 : Evolution des concentrations en PBDE dans l'eau brute de la Prédecelle, l'Yvette, l'Orge et le rejet de STEP en ng L<sup>-1</sup>

Eaux		BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	BDE 209	Σ PBDE (ng/L)
Fossé ruissellement ZAC	Amont Limours	< 0,08	<b>0.51</b>	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	< 0,39	<b>0.51</b>
	Aval Limours	< 0,08	0.09	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	<b>0.52</b>	<b>0.62</b>
Prédecelle	Aval Step Briis-sous- Forges	< 0,08	0.16	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	<b>0.53</b>	<b>0.68</b>
	Aval étang Vaugrigneuse	–	0.24	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	< 0,39	0.24
Orge après confluence Remarde amont confluence Yvette bras nord (pluvial Orly en aval)	St Germain- Lès-Arpajon	< 0,08	0.13	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	< 0,39	0.13
	Villemoisson -sur-Orge	< 0,08	0.20	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	< 0,39	0.20
Yvette	Athis-Mons	< 0,08	0.14	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	< 0,39	0.14
Yvette	Epinay-sur- Orge	< 0,09	0.15	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	< 0,39	0.15
	STEP Briis-sous- Forges	< 0,08	<b>0.55</b>	< 0,14	< 0,14	< 0,07	< 0,07	< 0,11	<b>1.49</b>	<b>2.04</b>

Les échantillons de sédiments prélevés dans la partie aval du bassin versant (Orge et Yvette) mettent en évidence une contamination relativement homogène, avec la détection du BDE 47 à des niveaux voisins de 1 ng.g<sup>-1</sup> (Tableau 7). Ces résultats, obtenus lors d'une campagne réalisée par temps sec, tendent à démontrer l'absence de source ponctuelle importante. Cette section de l'Orge est, en effet, dépourvue de STEP – la majorité des eaux usées étant collectée et acheminée vers la station de Valenton. En revanche, ce tronçon comporte de nombreux rejets d'eaux pluviales qui, selon toute vraisemblance, constituent la source principale de BDE 47 dans cette zone. On notera que pour tous les échantillons prélevés dans l'Orge et l'Yvette, les concentrations en PBDE sont systématiquement inférieures à la NQE (0,5 ng.L<sup>-1</sup> dans l'eau et 6 ng.g<sup>-1</sup> dans le sédiment).

Tableau 7 : Evolution des teneurs en PBDE dans le sédiment de la Prédecelle, l'Yvette, l'Orge et les boues urbaines en ng g<sup>-1</sup>

	ng g <sup>-1</sup>	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	BDE 209	Σ BDE (ng/g)	BDE 47 / Σ PBDE
Prédecelle	Amont Limours	< 0,12	0.18	< 0,22	< 0,22	< 0,26	< 0,26	< 0,20	< 0,39	0.2	1.0
	Aval Limours	< 0,12	0.53	0.64	0.64	< 0,26	< 0,26	< 0,20	1.45	1.8	0.3
	Aval STEP										
	Briis-sous- Forges	< 0,12	5.84	<b>9.44</b>	1.54	1.30	0.81	< 0,20	5.40	<b>18.9</b>	0.3
	Etang Vaugrigneuse	< 0,12	1.09	1.04	0.43	< 0,26	< 0,26	< 0,20	2.83	2.6	0.4
Orge	St Germain- Lès-Arpajon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Villemoisson- sur-Orge	< 0,12	1.48	< 0,22	< 0,22	< 0,26	< 0,26	< 0,20	< 0,39	1.5	1.0
	Athis-Mons	< 0,12	1.44	< 0,22	< 0,22	< 0,26	< 0,26	< 0,20	< 0,39	1.4	1.0
Yvette	Epinay-sur- Orge	< 0,12	0.76	< 0,22	< 0,22	< 0,26	< 0,26	< 0,20	< 0,39	0.8	1.0

ND : non déterminé

Enfin, on remarquera que les niveaux en TBBPA déterminés dans les sédiments de l'Orge, de l'Yvette et de la Prédecelle sont homogènes sur l'ensemble de la zone d'étude, relativement faibles et systématiquement inférieurs à 0,5 ng.g<sup>-1</sup> (Tableau 8). On peut émettre l'hypothèse que les apports atmosphériques sont la source dominante pour ce composé et dans ce bassin versant, d'où une contamination diffuse et relativement homogène.

Tableau 8 : Concentration en tétrabromobisphénol A dans le sédiment de la Prédecelle, l'Yvette et l'Orge en ng g<sup>-1</sup>

	ng g <sup>-1</sup>	
Prédecelle	Amont Limours	0.10
	Aval Limours	0.10
	Aval STEP Briis-sous-Forges	0.15
	Etang Vaugrigneuse	0.19
Orge	St Germain-Lès-Arpajon	0.19
	Villemoisson-sur-Orge	0.27
Yvette	Athis-Mons	0.15
	Epinay-sur-Orge	0.16

## 5 Evolution longitudinale des phtalates dans la Seine entre Paris et Poses

Afin de déterminer les impacts potentiels des différents équipements (industriels et domestiques) au niveau de la Seine depuis Paris jusqu'à Poses, une campagne préliminaire de prélèvements a été effectuée au niveau de 15 sites choisis en fonction de leur situation par rapport à ces équipements (Figure 6). Les installations industrielles choisies l'ont été en rapport avec l'utilisation possible des phtalates selon leur secteur d'activité (Tableau 9).

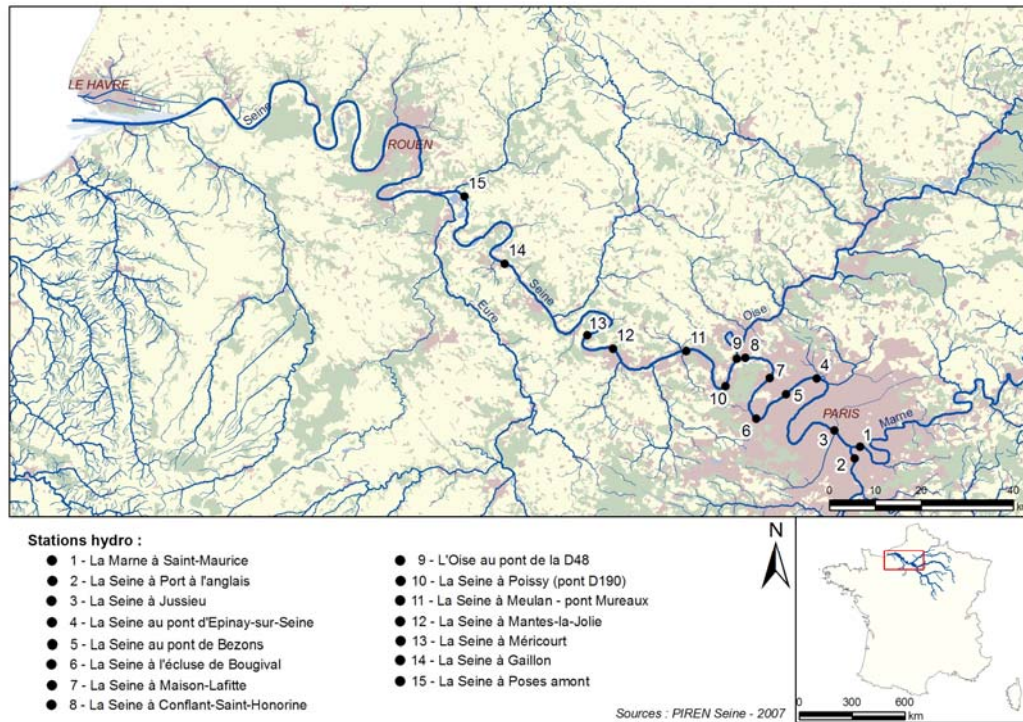


Figure 6 : Localisation géographique des points de prélèvements entre Paris et Poses

Tableau 9 : Localisation du point de prélèvement par rapport aux industries et STEP

N° du point de prélèvement	Point de prélèvement	Situation par rapport aux industries / STEP
1	Marne - S <sup>t</sup> -Maurice	Amont confluence Seine
2	Seine - Port à l'Anglais	Amont confluence Marne
3	Seine - Jussieu	Centre de l'agglomération parisienne
4	Seine - pont d'Epina	Amont STEP Colombes
5	Seine - pont de Bezons	Aval STEP Colombes
6	Seine - écluse de Bougival	Aval Michelin
7	Seine - pont de Maison Lafitte	Amont STEP Seine-Aval
8	Seine - Conflans-S <sup>te</sup> -Honorine	Aval STEP Seine-Aval - Amont confluence Oise
9	Oise - pont D48	Amont confluence Seine
10	Seine - Poissy	Aval Peugeot - Aval confluence Oise
11	Seine - Pont des Mureaux et Meulan	Aval Poissy - Aval aérospatiale
12	Seine - Mantes	Aval Renault
13	Seine - Méricourt	Aval Mantes
14	Seine Gaillon	Aval STEP St-Marcel Vernon
15	Seine - Poses amont	Amont barrage de Poses

Tous les prélèvements ont été réalisés en instantané en période de basses eaux (débit de 74 à 265 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) au centre du cours d'eau depuis un pont, excepté les échantillons de Bougival, Poissy et Mantes prélevés depuis la rive droite.

Les concentrations en DEHP observées en Seine entre Paris et Poses sont présentées sur la Figure 7. Les valeurs de DEHP observées dans la Marne (237 ng.L<sup>-1</sup>) et dans l'Oise (280 ng.L<sup>-1</sup>) ont été du même ordre de grandeur que celles observées en Seine (médiane 299 ng.L<sup>-1</sup>).

Les concentrations en DEHP ne montrent pas de nette tendance à l'augmentation depuis Paris jusqu'à Poses.

Par contre, à certains sites, des pics dépassent largement la médiane, cela pourrait-être en relation avec leur position par rapport aux installations industrielles et de traitement d'eaux usées. En effet, les concentrations observées aux sites de prélèvements de Poissy (559 ng.L<sup>-1</sup>) et du pont des Mureaux-Meulan (405 ng.L<sup>-1</sup>) qui se situent en aval d'industries automobile ou aéronautique pourraient s'expliquer par la présence de ces industries. Mais ces hypothèses sont à prendre avec précaution car d'autres points situés en aval du même type d'industrie (Bougival et Mantes) n'ont pas montré les mêmes variations bien au contraire. Ces mêmes précautions sont à respecter pour les sites situés en aval de STEP. En effet, sur trois d'entre eux, seuls deux (Conflans-Ste-Honorine et Gaillon) ont montré une augmentation de la concentration en DEHP.

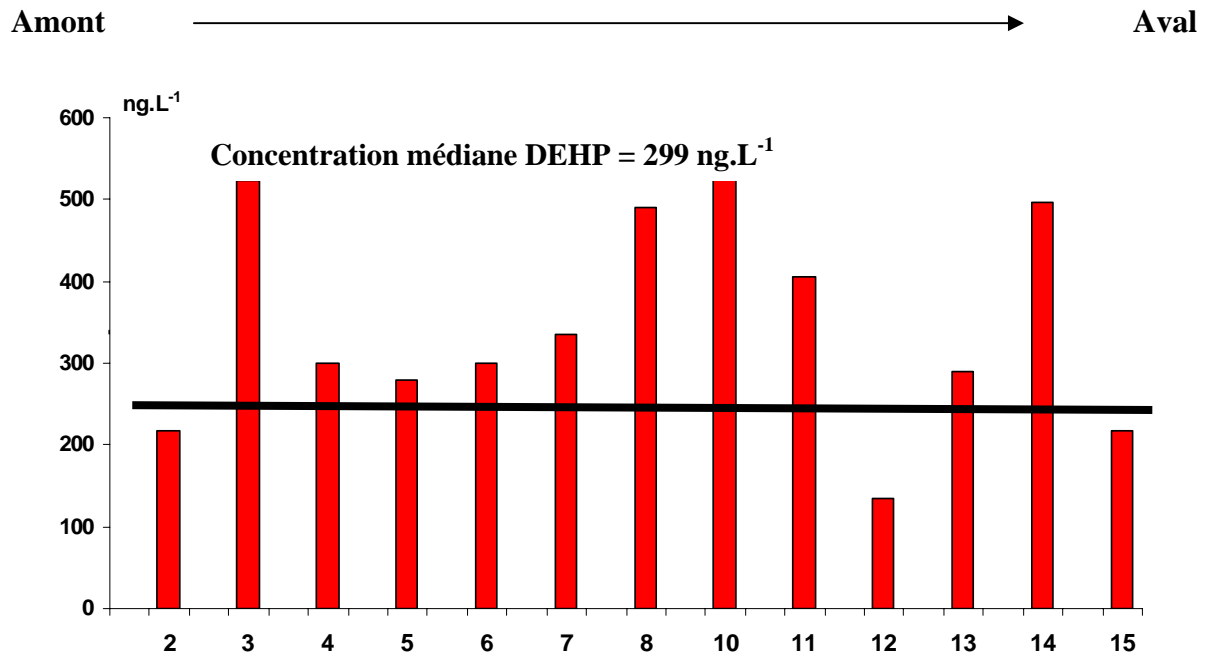


Figure 7 : Evolution longitudinale dans la Seine (Paris – Poses) de la concentration en DEHP en septembre 2006

Une campagne en période de hautes eaux sera réalisée afin d'estimer les apports par ruissellement avec ajout d'un site de référence (Marnay-sur-Seine) et d'un site en aval de la centrale de Nogent.

Considérant ensuite les flux journaliers pour l'ensemble des phtalates ( $\Sigma 6$ ), la Figure 8 montre une évolution globale amont/aval : la valeur à l'amont de Poses représentant 2.3 fois celle calculée à l'amont de Paris. De plus, l'estimation du rejet de la station Seine Aval par différence entre Conflans-Sainte-Honorine et Maisons-Laffitte, s'élève à 4870 g.j<sup>-1</sup>.

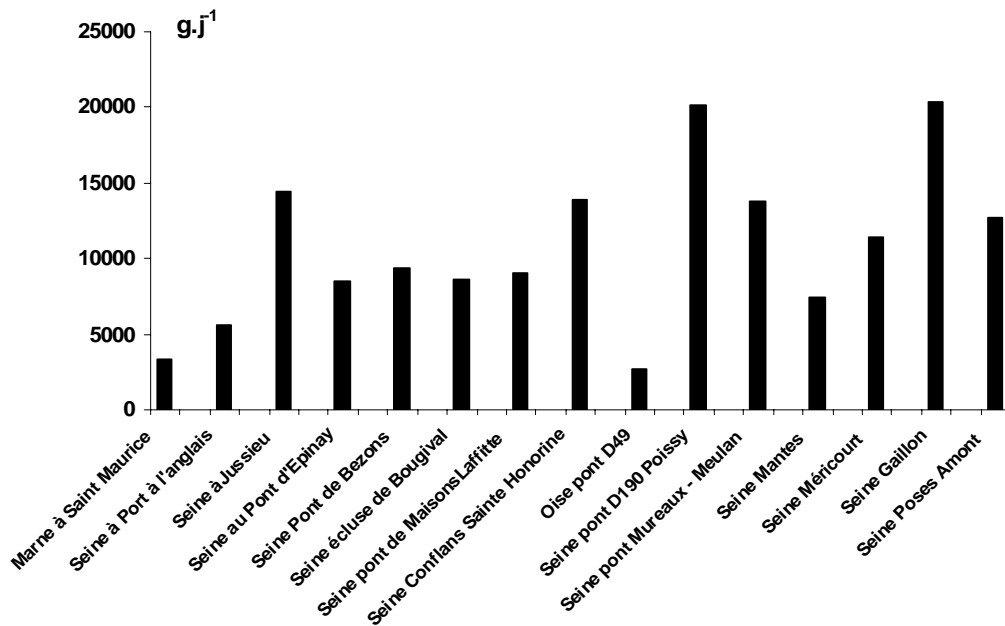


Figure 8 : Evolution longitudinale dans la Seine (Paris – Poses) du flux en 26 phtalates en septembre 2006

## 6 Conclusion - Perspectives

A l'échelle du petit bassin versant de l'Orge, nous avons caractérisé 3 grandes familles de composés, les phtalates, les HAP et les polybromés dans 3 compartiments de l'environnement : les eaux de surface, les sédiments et le biota (poissons).

Une mise au point méthodologique importante a été développée pour permettre une analyse multi-résidus dans les 3 compartiments étudiés.

Les phtalates sont comme dans d'autres cours d'eau anthropisés, les plus abondants, suivis des HAP et des polybromés quelque soit le compartiment considéré.

Le rôle prépondérant du ruissellement dans les apports de contaminants a été démontré en tête de bassin pour les 3 familles de composés ainsi que l'impact d'une STEP sur la qualité de l'eau de la Prédecelle pour les polybromés.

Le niveau de contamination de ce sous-bassin reste du même ordre de grandeur que celui de la Seine de Paris à Poses.

Ainsi, les NQE ont été rarement dépassées excepté pour le DEHP dans les eaux de ruissellement et pour le BgIP et le BDE 47 en aval immédiat du rejet de la STEP.

Les développements méthodologiques seront poursuivis notamment pour les composés polyfluorés.

La détermination du niveau de contamination des organismes aquatiques, en particulier du Gardon, au long de l'axe fluvial, sera poursuivie, en relation avec les effets perturbateurs endocriniens observés par Gabet et al. (Evaluation du potentiel perturbateur endocrinien au niveau du bassin versant de l'Orge : analyses chimiques et biologiques) et par Sanchez et al. (Recherche de perturbations endocriniennes sur les poissons du bassin versant de l'Orge).

La variabilité des concentrations dans la colonne d'eau sera étudiée dans la Seine à Paris en collaboration avec le LGE – IPG Paris VII (Alexis Groleau).

Des bilans de flux de micropolluants à l'exutoire du bassin de l'Orge (cours d'eau et réseau d'assainissement), seront ultérieurement déterminés. L'objectif à terme sera de caractériser et de hiérarchiser les différentes sources d'apports diffus ou ponctuels à partir des empreintes de composition des micropolluants étudiés.

## 7 Références bibliographiques

- International Agency for Research on Cancer, 2003 : [ww.iarc.fr](http://www.iarc.fr)
- Law C, Allchin CR, de Boer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, Morris S, Tronczynski J, de Wit C. 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64 : 187-208.
- Motelay-Massei A. (2003). Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : Bilan à l'échelle de deux bassins versants expérimentaux. Thèse : Géosciences et Ressources naturelles. Université Pierre et Marie Curie, Paris, 359 p.
- Motelay-Massei A. Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : Bilan à l'échelle de deux bassins versants expérimentaux. Thèse : Géosciences et Ressources naturelles. Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2003, 359 p
- Ollivon D., Garban B., Chesterikoff A. (1995). Analysis of the distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air and Soil Pollution*
- Teil MJ., Blanchard M., Dargnat C., Larcher-Tiphagne K. and Chevreuil M. (2007). Phthalate ester occurrence in rivers of the Paris district (France). *Hydrological Processes* 21: 2515-2525
- Van Leeuwen S.P.J., Van Cleuvenbergen R., Abalos M., Pasini A.L., Eriksson U., Cleemann M., Hajslova J. and de Boer J. (2006). New certified and candidate certified reference materials for the analysis of PCB's, PCDD/Fs, OCPs and BFRs in the environment and food. *Trends in Analytical Chemistry*, **25**, 397-409.
- Vitali, M., Guidotti, M., Maclelienti, G. and Cremisini, C., 1997. Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources – A site study in Italy. *Environment International*, **23**, 337-347.
- 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**, 1295-1299.