

Contamination de la Seine par les micropolluants organiques : évolution selon les conditions hydriques et l'urbanisation

Johnny Gaspéri^{3*}, Elodie Moreau-Guigon^{1a*}, Pierre Labadie^{1b,2}, Martine Blanchard^{1a}, Marie-Jeanne Teil^{1a}, Khawla Tlili^{1c}, Tuc Quoc Dinh^{1a}, Chau Tran^{1a}, Fabrice Alliot^{1a}, Annie Desportes^{1a}, Catherine Bourges^{1a}, Marc Chevreuil^{1a*}, Mathieu Cladière³, Catherine Lorgeoux³, Cécile Miège⁴, Philippe Bados⁴, Marina Coquery⁴, Lucie Oziol⁵, Maya Bimbot⁵, Viviane Huteau⁵, Sara Karolak⁵, Yves Levi⁵

¹ : UMR Sisyphe, Université Paris et Marie Curie, Tour 46/56 4ème ét., 4 place Jussieu 75005 Paris. (^{1a} : Ecole Pratique des Hautes Etudes, Laboratoire Hydrologie Environnement, ^{1b} : CNRS, ^{1c} : Université Paris et Marie Curie).

² Laboratoire de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC), UMR 5805 EPOC, CNRS-Université Bordeaux 1, 351 crs de la Libération 33405 Talence.

³ : LEESU, Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

⁴ : UR MALY (Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions, Laboratoire des micropolluants organiques) - Cemagref - 3 bis quai Chauveau, CP 220, 69336 Lyon.

⁵ : Laboratoire Santé Publique – Environnement, UMR 8079 CNRS-AgroParisTech, Université Paris XI, UFR Pharmacie, 5 rue Jean-Baptiste Clément, 92296 Châtenay-Malabry cedex.

*contact : gasperi@u-pec.fr, elodie.moreau-guigon@upmc.fr, marc.chevreuil@upmc.fr

1 Contexte et objectifs scientifiques

Au cours de la phase V du PIREN-Seine, un des objectifs principaux de la bulle perturbateurs endocriniens (Coordination M Chevreuil, Sisyphe) visait à étudier finement la variabilité spatio-temporelle de la contamination de la Seine par les micropolluants organiques. Comparativement à la phase IV pour laquelle seuls les polychlorobiphényles (PCB) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) avaient été suivis, le nombre de molécules dosées au cours de cette phase a considérablement augmenté avec le suivi de plastifiants (phtalates et bisphénol A), de tensio-actifs (alkylphénols), de retardateurs polybromés (biphényles polybromés - PBDE), d'hormones, et de composés perfluorés. Si les HAP et les hormones sont d'origine naturelle et anthropique, les autres contaminants sont exclusivement d'origine anthropique. Les expérimentations menées depuis 2008 sur l'axe fluvial Seine avait plus spécifiquement pour objectifs :

- i) de confirmer pour les anciens contaminants (HAP et PCB) les niveaux d'imprégnations et les observations des précédentes phases,
- ii) de donner, pour les composés nouvellement étudiés, les premières informations sur les niveaux d'imprégnation, et sur la dynamique de ces polluants sous différentes conditions hydrologiques,
- iii) de visualiser l'impact de l'urbanisation parisienne sur la qualité des milieux récepteurs,
- iv) de donner les premiers éléments sur ces éléments vis-vis des objectifs de bon état la Directive Cadre sur l'Eau.

2 Molécules étudiées, utilisation et réglementation

La liste exhaustive des composés étudiés dans la phase V du programme PIREN-Seine est donnée dans le Tableau 1. Au total, 76 molécules ont été recherchées, en totalité ou en partie selon les campagnes de mesures.

Tableau 1 : Composés étudiés dans le cadre de la phase V du PIREN-Seine

Familles	Laboratoire	Liste des composés et abréviations
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 15 composés	EPHE	acénaphthylène (ACY), acénaphène (ACE), Fluorène (FLU), phénanthrène (PHE), anthracène (A), fluoranthène (FTH), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), indéno(cd)pyrène (IcdP), dibenzo(ah)anthracène (DahA), benzo(ghi)perylène (BghiP)
Phtalates 7 composés	EPHE	di-méthyl phtalate (DMP), di-ethyl phtalate (DEP), di-iso-butyl phtalate (DiBP), di-n-butyl phtalate (DnBP), butyl-benzyl phtalate (BBP), di-ethyl-hexyl phtalate (DEHP), di-n-octyl phtalate (DnOP)
Polychlorobiphényles (PCB) 21 congénères	EPHE	PCB18, PCB28, PCB33, PCB52, PCB44, PCB70, PCB101, PCB110, PCB77, PCB118, PCB153, PCB105, PCB138, PCB187, PCB128, PCB180, PCB170, PCB194, PCB195, PCB199, PCB206
Biphényle polybromés (PBDE) 8 congénères	EPHE	BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183, BDE 209
Alkylphénols et bisphénol A 8 composés	LEESU	bisphénol A (BPA) nonylphénols (NP), nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), nonylphénol diéthoxylé (NP2EO) octylphénols (OP), octylphénol monoéthoxylé (OP1EO), octylphénol diéthoxylé (OP2EO) acide nonylphénoxy acétique (NP1EC)
Acides et sulfonates perfluorés (CPF) 12 composés	EPHE	acide perfluorés : perfluoropentanoïque (PFPA), perfluorohexanoïque (PFHxA), perfluoroheptanoïque (PFPA), perfluorooctanoïque (PFOA), perfluorononanoïque (PFNA), perfluorodécanoïque (PFDA), perfluoroundécanoïque (PFUnA), perfluorododécanoïque (PFDoA) sulfonates perfluorés : perfluorobutane (PFBS), perfluorohexane (PFHxS), Sulfonate de perfluoroheptane (PFHpS), perfluorooctane (PFOS)
Hormones estrogéniques 5 molécules	MALY	17 α -estradiol (α E2), 17 β -oestradiol (β E2), estrone (E1) estriol (E3), éthinylestradiol (EE2)

L'utilisation et la réglementation de production ou d'utilisation de chacune des différentes familles de polluants sont récapitulées dans le Tableau 2. La réglementation spécifique de chaque substance ne pouvant être décrite en détail dans le présent rapport, des informations complémentaires peuvent être recherchées au niveau des références réglementaires citées.

Sur les 8 familles de polluants, 2 ne font l'objet d'aucune réglementation de production ou d'utilisation (les HAP et les hormones). Pour les autres familles, les réglementations existantes consistent soit à une interdiction de mise sur le marché et d'emploi des appareils contenant ces substances (cas des PCB), ou simplement à une limitation de leur utilisation pour certaines applications (cas des PBDE, alkylphénols et du bisphénol A). Pour les PCB, il est important de noter que le décret du 2 février 1987 interdit la mise sur le marché et l'emploi des appareils contenant des PCB ou des produits en renfermant plus de 0,005 % en poids (50 mg/kg). Toutefois, l'emploi des appareils mis en service avant cette date reste autorisé jusqu'à leur fin de vie (transformateurs contenant des liquides renfermant entre 50 et 500 μ g/L de PCB) mais l'élimination conforme de ces appareils est obligatoire avant le 31 décembre 2010. Pour les phtalates, aucune réglementation relative

à la production ou l'utilisation n'est proposée. La réglementation concernant ces substances se réfère essentiellement à des valeurs seuils dans les milieux aquatiques ou des valeurs d'exposition limites pour l'homme. Une synthèse bibliographique de ces valeurs seuils est disponible dans Dargnat (2008). Pour les PBDE, des informations complémentaires seront bientôt disponibles dans la thèse de Khaoula Tlili (soutenance prévue fin 2011).

Tableau 2 : Utilisation, applications industrielles et réglementation de production ou d'utilisation

Familles	Utilisation / Origine	Réglementation
HAP	Origines pyrolytique, diagénétique ou pétrogénique	-
PCB	Applications liées aux transformateurs électriques et aux appareils hydrauliques industriels	Interdiction de mise sur le marché et d'emploi des appareils contenant des PCB ou des produits en renfermant plus de 0,005 %. (Décret du 2 février 1987)
Phtalates	Plastifiants pour rendre souples certains plastiques.	Interdiction dans les cosmétiques depuis 2004 et limitation d'utilisation dans les jouets et articles de puériculture (Directive 2005/84/CE) et dans les matériaux et objet en plastiques en contact avec des aliments (Directive 2007/19/CE)
AP	Surfactants non-ioniques, émulsifiants, dispersants dans une grande variété d'applications domestiques et industrielles	Limitation à < 0,1 % pour certaines applications (Directive 2003/53/CE)
BPA	Plastifiants Polymérisation des plastiques de type polycarbonate et de résines époxydes	Limitation d'utilisation pour biberons et jouets (Directive 2011/8/UE)
PBDE	Retardateurs de flammes Applications dans les mousses, plastiques et équipement électrique et électronique	Limitation d'utilisation du déca-BDE et interdiction totale des deux mélanges penta et octa-BDE
CPF	Agents antisalissure, retardateurs de flamme ou additifs dans de nombreuses formulations (shampoings, pesticides, etc.).	Limitation de vente et d'utilisation du PFOS (règlement n° 552/2009 de la Commission Européenne du 22 juin 2009)
Hormones	Hormones naturelles et synthétiques Transfert via les rejets de stations d'épuration domestique ou pollution anthropique diffuse	-

Sur l'ensemble des molécules étudiées (76 molécules individuelles), seules quelques molécules sont assujetties à une réglementation vis-à-vis des milieux récepteurs (Tableau 3). Cette réglementation est définie par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE établissant des normes de qualité environnementale (NQE). Deux types de normes sont proposés : la concentration moyenne (NQE-MA) de la substance considérée, calculée sur une période d'un an (typiquement 12 prélèvements pour les eaux) et la concentration maximale admissible (NQE-CMA) de la substance, mesurée de manière ponctuelle. Pour les substances « prioritaires » et « dangereuses prioritaires » de la DCE, (cas du DEHP, nonylphénol, octylphénol et PBDE), ces normes sont utilisées pour l'évaluation de l'état chimique. Pour les substances dites « pertinentes » de la DCE dont la liste est établie au niveau national (cas des PCB), ces normes sont utilisées dans l'évaluation de l'état chimique pour l'état écologique.

Pour les sédiments, les valeurs mentionnées correspondent aux valeurs seuils provisoires de la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 pour les sédiments. Pour cette matrice, il est également possible de se référer à la réglementation relative à la qualité des sédiments issus de cours d'eau et de canaux de navigation en France, définie dans l'arrêté du 9 août 2006 (0,68 et 22,8 mg/kg respectivement pour les HAP totaux et les PCB totaux).

Tableau 3 : Normes de qualité environnementale (NQE) pour les composés étudiés et valeurs seuils provisoires fixées pour les sédiments

Familles	Composé	NQE MA* µg/L	NQE CMA** µg/L	Sédiments*** µg/kg
Phtalates	DEHP	1,3		4 720
PBDE	BDE	0,0005 ¹		6 ²
HAP	Naphtalène	0,05		
	Anthracène	0,1	0,4	
	Fluoranthène	0,1	1	
	Benzo(a)pyrène	0,05	0,1	7 600
	Benzo(b)fluoranthène	Σ = 0,03		170
	Benzo(k)fluoranthène			14
	Benzo(ghi)perylène	Σ = 0,002		140
	Indéno(cd)pyrène			560
Alkylphénols	Nonylphénols	0,3	2	35
	Octylphénol	0,1		24
PCB	PCB totaux	0,001 ³		

*NQE-MA = Normes de qualité environnementale –moyenne annuelle, ** NQE-CMA = Normes de qualité environnementales – concentration maximale admissible, Directive fille de la DCE (2008/105/EC), *** Seuil sédiment = Valeurs seuils provisoires de la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 pour les sédiments, 1) BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 2) Uniquement pentaBDE soit BDE-99 et BDE-100, 3) Arrêté du 08/07/2010 fixant une NQE pour les eaux de surface intérieures.

3 Matériel et méthodes

3.1 Site d'échantillonnage et campagne de prélèvements sur la Seine

Le Tableau 4 récapitule les campagnes de mesure effectuées sur l'axe fluvial Seine. Trois approches ont été menées pour mieux cerner la variabilité spatio-temporelle et les sources de polluants en Seine.

Tableau 4 : Récapitulatif des campagnes de mesures effectuées

Approche	Année	Campagnes	Matrices	Campagnes	Polluants dosés
I	2008	Profil longitudinal Marnay-sur-Seine	Colonne d'eau	18 stations réparties de Marnay à Poses	phtalates
II	2008	Villeneuve St	Colonne d'eau et sédiments	2 campagnes en 2008	HAP / PCB / AP / hormones / phtalates
	2009	Georges Epinay-sur-Seine		2 campagnes en 2009	
I	2009	Profil longitudinal	Colonne d'eau	14 stations réparties de Marnay à Poses	AP et BPA
II	2010	Marnay-sur-Seine	Colonne d'eau et sédiments	9 campagnes (février à nov. 2010)	HAP / PCB / PBDE / AP / hormones / phtalates
		Bougival Triel-sur-Seine		3 campagnes trimestrielles pour les sédiments	
III	2010	Paris Quai d'Austerlitz	Colonne d'eau	Suivi d'un cycle de crue	CPF

Colonne d'eau = phase dissoute et matières en suspension (MES)

La première approche (I) a consisté à réaliser, pour les nouveaux contaminants étudiés, des profils longitudinaux de la contamination sur des linéaires importants de la Seine (de Marnay-sur-Seine à Poses). La seconde approche (II) a consisté en un suivi mensuel de l'ensemble des micropolluants (à l'exception des perfluorés) sur trois stations, représentatives de l'urbanisation amont - aval de la région parisienne (Marnay-sur-Seine / Bougival / Triel-sur-Seine). La dernière approche (III) a consisté à étudier, en période de crue, la dynamique géochimique des PBDE et des acides et sulfonates perfluorés dans la Seine (site d'étude : Quai d'Austerlitz).

3.1.1 Profils longitudinaux de la contamination sur l'axe Seine

Des profils longitudinaux ont été réalisés pour les phtalates (Dargnat, 2008), les alkylphénols et le bisphénol A (Cladière *et al.*, 2010). Selon les équipes, de 14 à 18 stations ont été considérées sur un linéaire de Marnay-sur-Seine à Poses (Figure 1, n = 29 pour les phtalates et n = 20 pour les alkylphénols / BPA). Pour les phtalates, les profils longitudinaux ont été effectués en période de basses et hautes eaux (débits à Paris respectivement égaux à 145 et 671 m³/s). Pour les AP et le BPA, deux profils ont été réalisées en période de basses eaux au cours des mois d'avril et juillet 2010. Pour ces deux campagnes, les débits mesurés à Paris atteignent respectivement 180 et 100 m³/s.

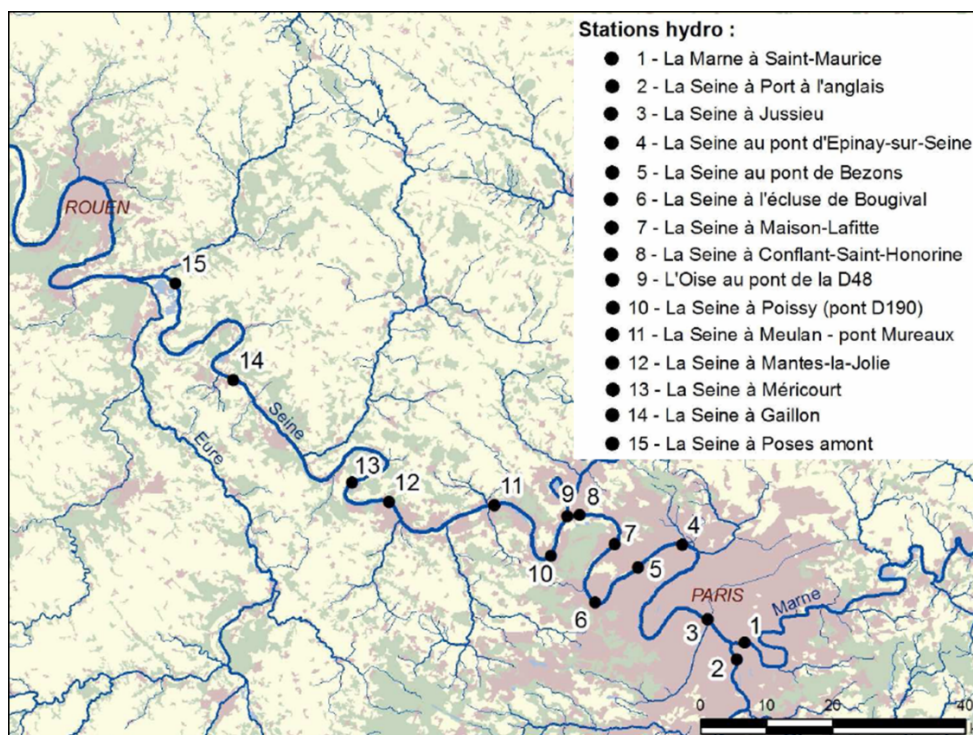


Figure 1 : Profils longitudinaux réalisés sur la Seine (Dargnat, 2008)

3.1.2 Suivi spatio-temporel de la contamination de la Seine

Pour ces campagnes, trois sites ont été sélectionnés : Marnay-sur-Seine considéré comme un site rural peu impacté par les activités anthropiques, Bougival à l'aval des rejets de la station de Seine-Centre (SIAAP) et enfin Triel-sur-Seine à l'aval de la station d'épuration Seine-Aval (Figure 2). Les campagnes se sont déroulées entre février et novembre 2010.

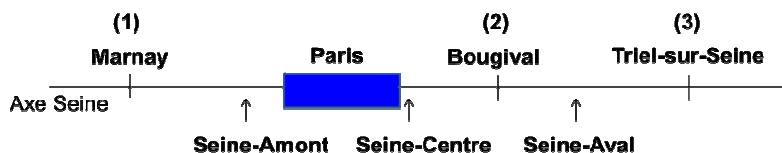


Figure 2 : Sites d'étude pour la contamination de la Seine par les contaminants organiques

Les débits observés, ainsi que les concentrations en matières en suspension (MES, en mg/L), sont reportés pour ces campagnes sur la Figure 3. Quel que soit le site, un cycle hydrologique typique de celui de la Seine est observé. Ce cycle se caractérise par des forts débits en automne / hiver et des débits plus faibles au printemps / été. Sur le site de Triel-sur-Seine, les débits de hautes eaux (février, mars, octobre et novembre) varient entre 300 et 600 m³/s. Pour la période de mi-avril à début septembre, des débits de l'ordre de 200 m³/s ont été observés. Les débits les plus faibles sont notés pour les campagnes de juin et juillet (90 – 110 m³/s sur Bougival et 160 – 190 m³/s sur Triel-sur-Seine). Des analyse de carbone organique dissous (COD) ont été également réalisées pour chaque

campagne. Les concentrations moyennes ont respectivement été estimées à $2,1 \pm 0,23$ mgC/L, $2,9 \pm 0,41$ mgC/L et $3,5 \pm 0,27$ mgC/L sur les sites de Marnay, Bougival et Triel-sur-Seine.

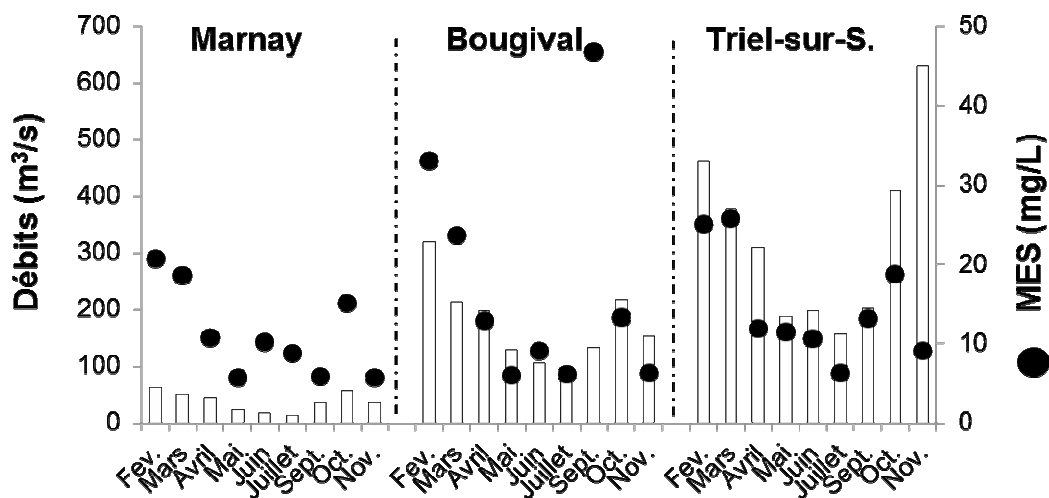


Figure 3 : Débits (m^3/s) et MES (mg/L) sur Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine

3.1.3 Suivi d'un cycle de crue

Pour réaliser le suivi d'un cycle de crue, seize échantillons d'eau ont été prélevés dans la Seine à Paris entre le 29 janvier et le 10 mai 2010, sur le site du quai d'Austerlitz, rive gauche, au niveau du campus de l'UPMC. Pour ces campagnes, les composés perfluorés et les PBDE ont été dosés (Tableau 1). Les variations temporelles de débit observées à la station hydrologique de Paris-Quai d'Austerlitz sont représentées sur la Figure 4 (données Banque Hydro). Sur la période considérée, le débit de la Seine a varié entre 150 et 641 m^3/s avec un débit moyen de 188 m^3/s . Deux périodes se distinguent : une période de hautes eaux de janvier à mars (débit moyen : 378 m^3/s) et une période de basses eaux de mi-avril à mi-mai avec un débit inférieur à 250 m^3/s . Le cycle hydrologique de la Seine durant cette période est marqué par une crue plurimodale présentant quatre pics de débit (janvier : 521 m^3/s , février : 641 m^3/s , mars 591 m^3/s et avril : 408 m^3/s).



Photographie Quai d'Austerlitz

Paris rive Gauche

Photo de Philippe Hébrad © 2006

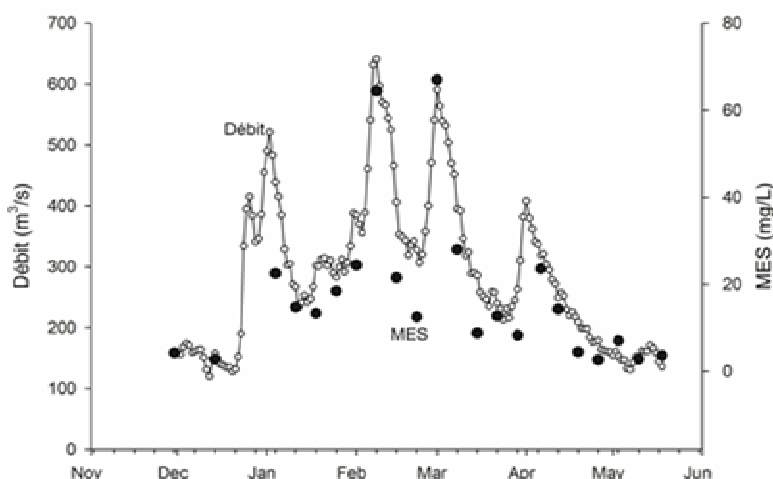


Figure 4 : Quai d'Austerlitz et évolution temporelle du débit de la Seine (cercle vide) et de la concentration en MES (cercle noir)

3.2 Polluants analysés et méthodes analytiques

Les 76 molécules ciblées ont été dosées par chromatographie gazeuse ou liquide couplée à un spectromètre de masse simple ou en tandem. Toutes les molécules ont été quantifiées par étalonnage

interne. Pour chaque famille, une ou plusieurs références bibliographiques sont disponibles pour le détail des protocoles analytiques (Tableau 5). A l'exception des hormones et des alkylphénols qui ont été dosés uniquement dans la phase dissoute, les composés ont été dosés dans les phases dissoutes et particulières.

Tableau 5 : Méthodes analytiques des composés étudiés et références bibliographiques

Familles	Méthode	Références sur méthodes analytiques
HAP	GC-MS	Tlili <i>et al.</i> (2009), Mouchel <i>et al.</i> (2011)
Phtalates	GC-MS	Dargnat (2008), Mouchel <i>et al.</i> (2011)
PCB	GC-MS	Tlili <i>et al.</i> (2009), Mouchel <i>et al.</i> (2011)
PBDE	GC-MSMS	Labadie <i>et al.</i> (2010)
Bisphénol A	LC-MSMS	Cladière <i>et al.</i> (2010)
Alkylphénols	LC-MSMS	Cladière <i>et al.</i> (2010)
Perfluorés	LC-MSMS	Labadie et Chevreuil (2010), Labadie <i>et al.</i> (2010)
Hormones	LC-MSMS	Miège <i>et al.</i> (2009a)

GC-MS = chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, GC-MSMS = chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem, LC-MSMS = chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem.

3.3 Tests biologiques d'activité oestrogénique

Le suivi spatio-temporel de la contamination sur l'axe Seine a été également réalisé selon une approche globale, en évaluant le potentiel perturbateur oestrogénique des eaux. Des tests biologiques d'activité oestrogénique ont ainsi été effectués.

Les perturbations oestrogéniques induites par les extraits d'eau, contenant des contaminants organiques d'une large gamme de polarité, ont été évaluées *in vitro* sur un test cellulaire de mesure de perturbation de l'activité transcriptionnelle, les hormones endocrines engendrant la majorité de leurs effets par la voie génomique. Ainsi, le test MELN permettant de détecter les perturbations de l'activité transcriptionnelle de l'isoforme α du récepteur aux estrogènes (ER α) a été utilisé (Balaguer *et al.*, 1999). Les perturbations de la transcription ont été évaluées après 18h d'incubation des extraits d'eau, soit en absence du ligand naturel d'ER α , l'oestrogène 17 β -oestradiol (β E2), pour observer les effets agonistes des extraits sur l'activité du récepteur (potentiel oestrogénomimétique), soit en présence de β E2 pour observer leurs effets antagonistes ou synergiques vis-à-vis de l'activité de β E2 (potentiel surinducteur).

Les cellules MELN contiennent un gène rapporteur à la luciférase dont l'activité sur la luciférine induit une luminescence d'intensité proportionnelle à l'activité transcriptionnelle. Les résultats de mesure de cette luminescence ont été pondérés par des mesures de viabilité cellulaire par le test au Bleu Alamar réalisé en parallèle afin de s'assurer de l'absence de toxicité de chaque condition testée. Un témoin négatif a été réalisé à chaque campagne et correspond à de l'eau d'Evian en bouteille en verre et traitée comme les échantillons/extraits d'eau (blanc d'expérience).

Chaque extrait a été analysé, à raison de 5 points de répétition de mesure par expérience et de 2 répétitions d'expériences en moyenne, et ce, parallèlement à une gamme d'étalonnage de β E2, dont les paramètres de la régression de Hill de la sigmoïde obtenue (logiciel Graphpad Prism 5, San Diego, USA) ont permis de réaliser une évaluation quantitative de l'activité des extraits, exprimée en ng/L d'équivalent β E2 (EEQ). Des détails analytiques sur ces tests biologiques sont disponibles dans (Oziol *et al.*, 2010).

3.4 Exploitation des résultats et interprétation

Etant donné la quantité de données recueillies au cours de la phase V, il n'est pas possible de présenter l'ensemble des concentrations individuelles. Pour cette raison, les résultats sont présentés soit en somme des composés dosés soit selon « un composé témoin », considéré comme représentatif de la famille de molécules étudiés. Pour les PCB, les résultats sont exprimés en somme des composés selon la norme CEE (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), soit en somme des PCB « dioxin-like » (PCB

28, 33, 70, 77, 105, 118, 105 et 170). Pour les HAP, soit en somme des 15 congénères soit en somme des 6 composés (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(cd)pyrène, benzo(ghi)perylène). Pour les PBDE, la somme des tri- et hepta-BDE correspond aux BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 et 183. Pour les hormones, les résultats sont systématiquement donnés pour la somme des 5 hormones dosées (Tableau 1).

4 Résultats et discussion

4.1 Profils longitudinaux de polluants

La première approche pour caractériser la variabilité spatio-temporelle a consisté à établir des profils longitudinaux de la contamination sur des linéaires importants de Seine. Ces profils avaient pour but spécifique d'identifier des sources potentielles de contaminations, telles que les rejets industriels ou les rejets de station d'épuration. La Figure 5 illustre les profils obtenus pour les phtalates par Dargnat (2008) et pour les alkylphénols et le bisphénol A par Cladière *et al.* (2010). Les stations d'épuration (STEP) de Seine-Amont (SAM), Seine-Centre (SEC), Seine-Aval (SAV) et de Vernon, ainsi que les affluents (Marne et Oise) sont indiqués.

Pour les alkylphénols, les distributions dans les eaux de surface sont dominées par le NP (200 ± 80 ng/L). Cette tendance est également observée pour les rejets de STEP mais avec des concentrations toutefois supérieures (327 ± 90 ng/L, Cladière *et al.*, 2010). Parmi les composés majoritaires, se retrouvent le BPA, le NP2EO et le NP1EO avec des concentrations médianes respectives de 50 ± 26 , 78 ± 90 et 30 ± 50 ng/L. L'octylphénol et ses dérivés éthoxylés (Σ OP = OP, OP1EO et OP2EO) sont considérablement moins concentrés que les NPEOs. En effet, les concentrations pour ces composés varient d'inférieur à la limite de détection pour l'OP1EO (< 1 ng/L) à une dizaine de ng/L pour l'OP. Dans les eaux de surface, l'OP et ses dérivés sont entre 10 et 20 fois moins concentrés que le NP et ses dérivés. De tels facteurs entre OP et NP sont concordants avec des ratios reportés dans la littérature, mais pas avec la répartition connue des utilisations industrielles des AP (80 - 20 pour NP et OP). Les concentrations en alkylphénols et en BPA retrouvées dans les eaux de surface apparaissent, de manière générale, de faiblement à moyennement importantes par rapport à la gamme de concentrations rapportées dans la littérature (Cladière *et al.*, 2010). En outre, la Directive européenne 2008/105/CE, du 16 décembre 2008, a fixé les normes de qualité environnementale moyennes annuelles (NQE-MA) du NP et OP respectivement à 300 et 100 ng/L dans les eaux de surface intérieures. Les concentrations médianes en NP retrouvées dans la Seine et les affluents au cours des campagnes (200 ± 80 ng/L) sont inférieures mais proches de la NQE-MA. Aucune valeur ponctuelle ne dépasse la norme de qualité environnementale en concentration maximale admissible (NQE-CMA) fixée à 2 000 ng/L. Les concentrations en OP (médiane 20 ± 16 ng/L) sont également largement inférieures à leur norme NQE-MA. Pour les deux profils réalisés, aucune variation saisonnière nette des concentrations n'est visible entre avril et juillet 2010.

Globalement, aucune évolution marquée des concentrations entre les sites amont et aval n'est observée au cours des deux campagnes. Les rejets des stations d'épuration de Seine-Amont, Seine-Centre et Seine-Grésillon ne semblent pas avoir d'impact significatif sur les concentrations retrouvées dans la Seine. Ceci peut s'expliquer, d'une part, par les faibles concentrations retrouvées dans ces rejets et, d'autre part, par les faibles débits de ces trois stations (entre 1 et 4 m³/s) comparativement à la Seine. Contrairement aux autres stations, les rejets de la STEP de Seine-Aval semblent avoir un impact sur les concentrations retrouvées à leur aval. En effet, au cours des deux campagnes une augmentation des concentrations entre Bougival et Andrésy apparaît clairement. L'influence de la station Seine-Aval découle en partie de l'importance de son débit (17 m³/s) par rapport au débit de la Seine à Andrésy (entre 5 et 15 % du débit). Cependant, l'impact de la station Seine-Aval reste ponctuel et se trouve fortement diminué dès Triel-sur-Seine, vraisemblablement en raison de la dilution des eaux de la Seine par l'Oise qui représente environ 40 % du débit.

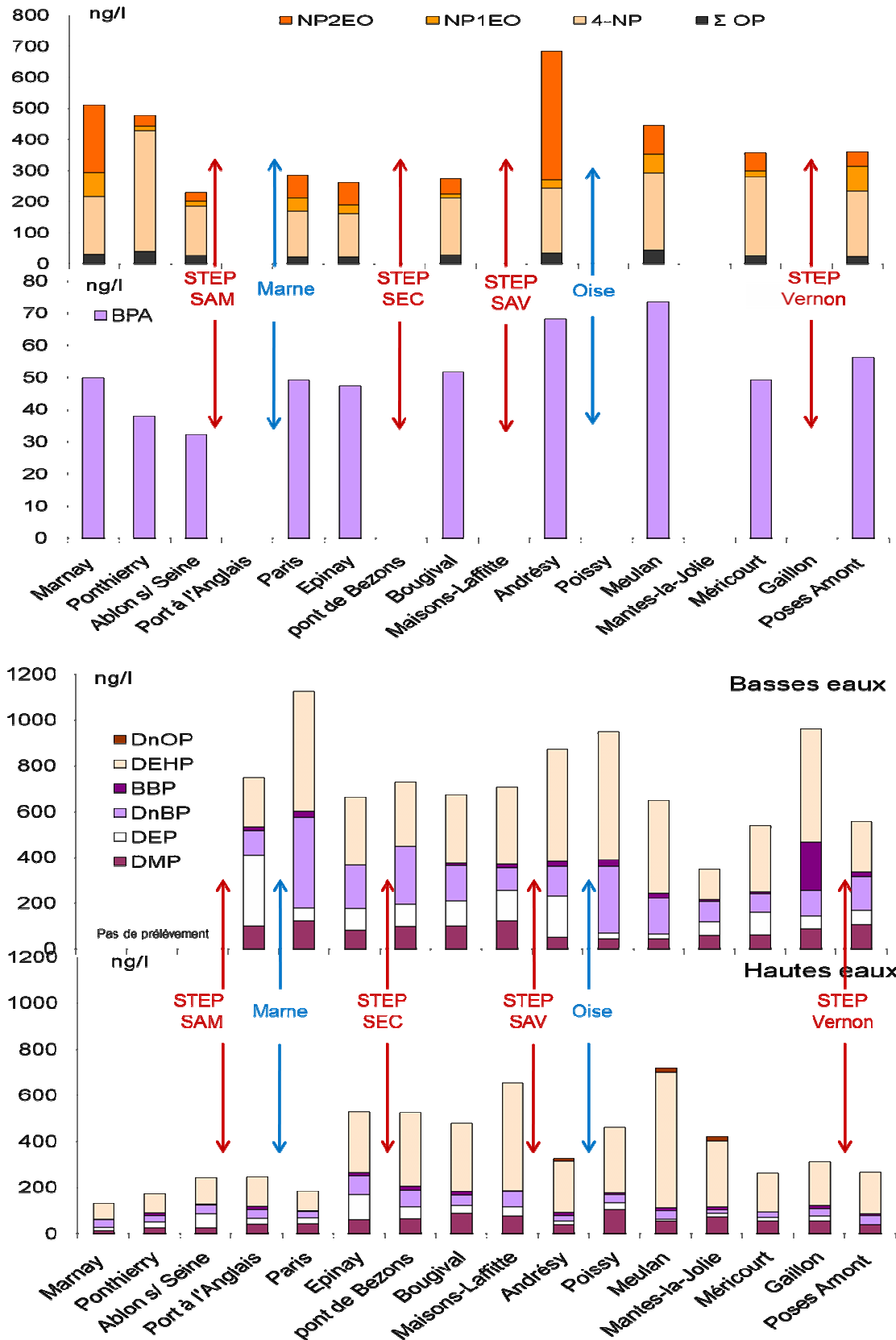


Figure 5 : Profils longitudinaux des phtalates, alkylphénols et bisphénol A de Marnay à Poses
 Profils réalisés en avril et juillet 2010 pour les alkylphénols et bisphénol A
 Profils réalisés en septembre 2006 et avril 2008 pour les phtalates

A l'instar des alkylphénols, et ce pour les deux campagnes réalisées, aucun gradient de concentration en phtalates n'a été observé en Seine, depuis Paris jusqu'à Poses. De manière générale, le DEHP est prépondérant. Pour le premier profil réalisé en condition de basses eaux, sa concentration atteint 350 ng/L, suivi du DnBP (169 ng/L) puis du DEP (101 ng/L). Lors du second profil réalisé en avril 2008 en condition de hautes eaux (671 m³/s à Paris), sa concentration s'élève à 234 ng/L suivi du DMP (53 ng/L), puis du DnBP (39 ng/L). Des mesures réalisées sur les eaux de surface de la Marne et l'Oise montrent que les concentrations en phtalates sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la Seine. De plus, aucune augmentation significative n'a été observée en aval des installations industrielles, ceci pouvant s'expliquer par le fait que ces dernières sont majoritairement reliées à des STEP urbaines (88 % des établissements). Pour l'ensemble des phtalates, les concentrations ont été inférieures à celles observées pendant la campagne de basses eaux. En période de hautes eaux, le volume d'eau plus important qu'en période de basses eaux, provoque une dilution des composés. Ce phénomène de dilution en période de basses eaux a également été rapporté dans une étude réalisée en Chine (Wang *et al.*, 2008), où durant les bas débits, les concentrations ont varié de 36 à 91 µg/L pour la Σ 5 phtalates (DMP, DEP, DnBP, DEHP, DnOP). En période de hautes eaux, les concentrations ont été très nettement inférieures (de 34 à 456 ng/L en Σ 5 phtalates).

Pour les deux campagnes, la concentration en DEHP n'a pas dépassé le NQE-MA et les concentrations en phtalates n'ont pas montré de nette tendance à l'augmentation en Seine, depuis Paris jusqu'à Poses. Néanmoins, en période de hautes eaux, une augmentation des concentrations est observée en aval de l'agglomération parisienne sans toutefois, engendrer une augmentation des concentrations à Poses. Des apports plus importants en zone urbanisée *via* le ruissellement peuvent être envisagés pour expliquer cette augmentation en aval de l'agglomération parisienne. Lors de cette campagne, les rejets des différentes STEP situées sur la section n'engendraient pas d'augmentation des concentrations en DEHP.

4.2 Variabilité spatio-temporelle de la contamination sur la Seine

4.2.1 Suivi annuel sur l'axe Seine

➤ Comparaison globale des sites de faiblement à très impactés

La Figure 6 illustre les concentrations (ng/L) pour les sites de Marnay-sur-Seine (1), Bougival (2) et Triel sur-Seine (3) pour les 6 familles de polluants. Les concentrations mesurées dans la colonne d'eau sont illustrées sur une échelle logarithmique au moyen de boîtes à moustache. La boîte symbolise le premier quartile, la médiane et le dernier quartile (Q25, Q50 et Q75). Selon la famille de composés considérée, la comparaison des concentrations entre sites amont et aval, met en évidence un gradient de concentration plus ou moins marqué. A l'exception des PCB, ce gradient apparaît clairement entre Marnay-sur-Seine (site de référence soumis à une faible urbanisation) et les deux autres sites aval (Bougival et Triel-sur-Seine). Globalement quelle que soit la famille de composés, les concentrations médianes observées à Triel-sur-Seine sont de 1,5 à 3,5 fois supérieures à celles mesurées à Marnay-sur-Seine. Sur la base des concentrations médianes, les plus grandes différences de concentrations sont attribuées aux HAP (ratio entre Triel et Marnay-sur-Seine égal à 3,7), suivi des phtalates, des alkylphénols et des hormones (2,1 - 2,7), des PBDE (2) et finalement, les PCB (1,7). Pour les phtalates, les HAP et les hormones, un gradient de concentration est certes observé entre Marnay-sur-Seine et Bougival, mais des concentrations équivalentes sont observées sur les deux sites aval. Pour ces composés, les concentrations à Bougival sont même légèrement supérieures à celles observées sur Triel-sur-Seine. Ces différences pourraient résulter de sources locales proches telles que le port de Gennevilliers ou les déversoirs de Clichy ou La Briche. Le gradient de concentration selon l'urbanisation est particulièrement visible pour la somme des AP (Σ 7) entre les sites de Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine. Les concentrations médianes pour ces composés fluctuent entre 212 à 475 ng/L (ratio de 2,2). Pour rappel, les alkylphénols ont été analysés sur la fraction dissoute uniquement.

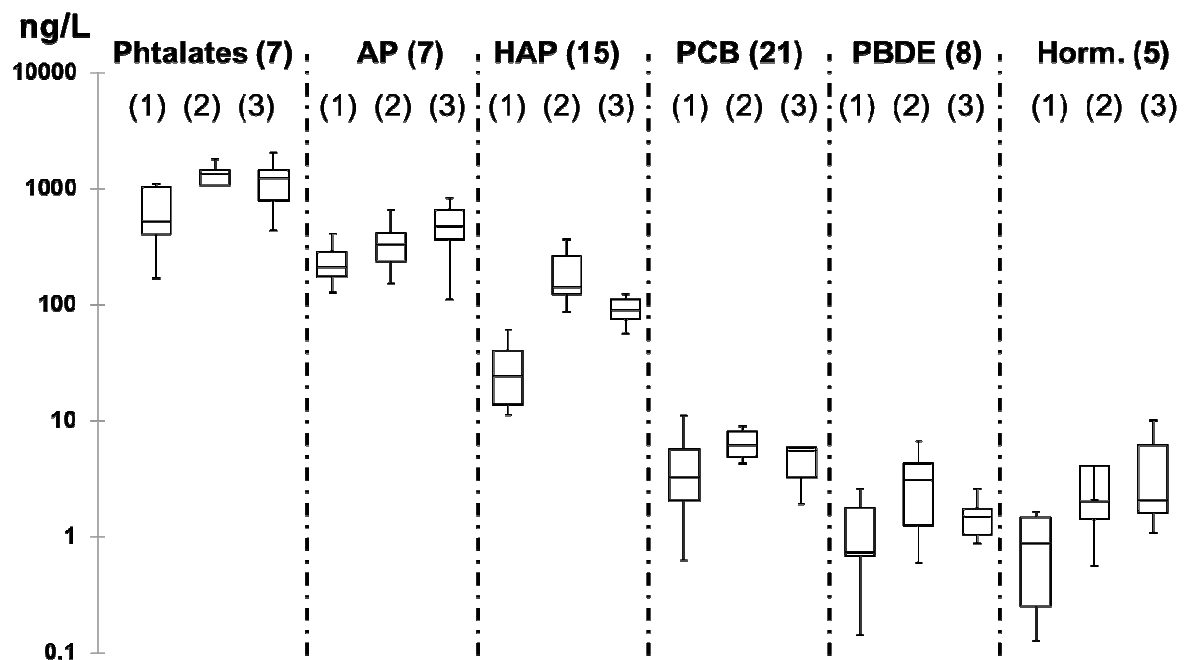


Figure 6 : Concentrations (ng/L) des polluants étudiés sur Marnay-sur-Seine (1), Bougival (2) et Triel-sur-Seine (3) (somme des substances mesurées par famille), suivi réalisé entre février et novembre 2010 (selon famille de polluants, n = 6 – 9)

Au regard de la Directive Cadre Européenne et des normes de qualité environnementales définies, aucun dépassement des NQE-MA n'est observé pour les alkylphénols (nonylphénol et octylphénol), le DEHP et l'antracène. Si les concentrations observées pour l'antracène et l'octylphénol demeurent largement inférieures aux NQE-MA (ratio NQE-MA / Conc médiane = 27 et 9, respectivement), les concentrations en nonylphénol et DEHP s'avèrent plus proches des valeurs seuils (ratio NQE-MA / Conc médiane = 3). Sur les campagnes réalisées sur l'axe fluvial Seine, un seul dépassement a été observé pour les BDE (BDE 28, 47, 100, 99, 154 et 153), le fluoranthène et le benzo(a)pyrène. Ces dépassements sont tous observés pour la même campagne du 08/09/2010 sur le site de Bougival. Pour cette campagne, réalisée en période de temps de pluie, les concentrations importantes observées pour les PBDE, les HAP et les PCB totaux sont très probablement imputables aux déversements des rejets urbains de temps de pluie aux niveaux des déversoirs de Clichy et La Briche. Selon le SIAAP, le volume déversé à l'échelle de ces deux déversoirs a été estimé à 290 000 m³. L'heure de prélèvement (proche de 11h) coïncide avec le panache de ces déversements qui ont eu lieu entre minuit et 5h du matin. Enfin, des dépassements systématiques sont observés pour la somme benzo(ghi)perylène et indéno(cd)pyrène fixée à 2 ng/L. De manière générale, les concentrations pour ces composés sont de 2 à 4 fois supérieures à la valeur seuil.

Les potentiels perturbateur oestrogénique des eaux de surface sur chacun des trois sites, Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine, sont représentés sur la Figure 7A et correspondent aux potentiels globaux pour l'ensemble des campagnes réalisées. Globalement, chaque site présente un potentiel oestrogénomimétique (effet agoniste vis-à-vis de l'activité transcriptionnelle de ER α) significatif ($p < 0,01$ par rapport au blanc d'expérience par test de t de Student). Les activités EEQ correspondantes sont illustrées sur la Figure 7A. La répartition de ces activités entre les sites suit les mêmes tendances que celles des concentrations en contaminants, avec une activité oestrogénique croissante entre le site le moins impacté par les activités anthropiques (Marnay-sur-Seine) et le plus impacté (Triel-sur-Seine). Les activités oestrogéniques retrouvées sont similaires à celles déjà observées lors de précédents travaux sur des sites du bassin parisien (Miège *et al.*, 2009b, Oziol *et al.*, 2010).

Concernant le potentiel des eaux de surface à perturber l'activité oestrogénique de β E2, aucun effet antagoniste vis-à-vis de cette activité n'a été observé. A l'inverse, des effets de synergie d'action, ou potentiels surinducteurs, vis-à-vis de l'activité de β E2 ont pu être observés. Les activités globales EEQ résultant de ces effets pour l'ensemble des campagnes sur les trois sites étudiés figurent dans la Figure

7B. Là encore, ces effets sont de même tendance entre sites, étant non significatifs pour Marnay-sur-Seine, et de significativité croissante entre Bougival et Triel-sur-Seine (ns, $p < 0,05$ et $p < 0,01$ respectivement par rapport au blanc d'expérience par test de t de Student).

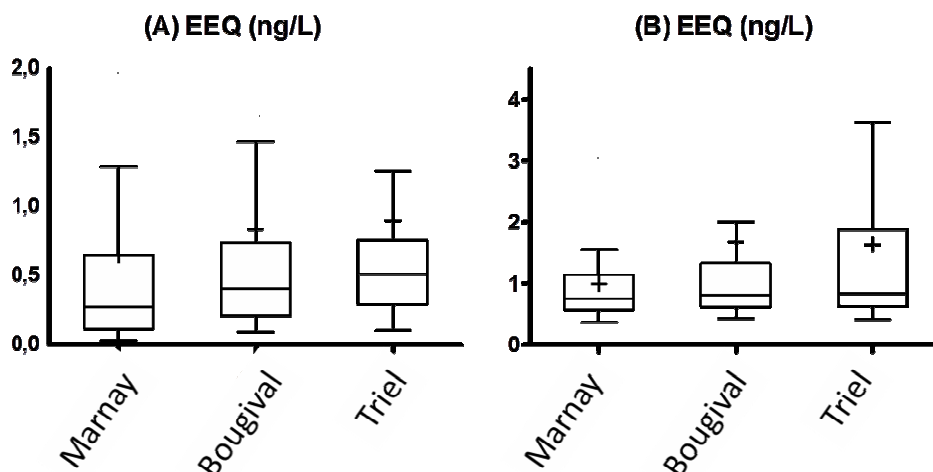


Figure 7 : Variabilité spatio-temporelle des potentiels perturbateur oestrogénique des eaux de surface (EEQ en ng/L) (A) Potentiel oestrogénomimétique (B) Potentiel surinducteur vis-à-vis de l'activité de $\beta E2$, suivi réalisé entre février et novembre 2010 (n = 2 – 3 expériences)

➤ Evolution de la contamination selon les conditions hydriques

L'évolution temporelle des concentrations (ng/L) des différents polluants étudiés sur les sites de Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine est illustrée sur la Figure 8. Selon la famille de polluants considérée, des tendances différentes sont observées.

Dans le cas des PBDE, des concentrations variables en Seine sont observées. Ces variations semblent être particulièrement influencées par les variations de concentrations en MES, elles-mêmes directement liées à des variations de débit journalier. Selon Ollivon *et al.* (2005), des relations de forme $MES = a \times \text{Débit}_{\text{Seine}}$ ($R^2 = 0,79$) lors de la montée du débit et une relation linéaire ($R^2 = 0,72$) en régime permanent peut expliquer les variations de MES. Les concentrations moyennes des tri-hepta BDE dans l'eau brute de la Seine prélevé sur Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine atteignent respectivement $0,12 \pm 0,09$ ng/L, $0,22 \pm 0,16$ ng/L et $0,21 \pm 0,08$ ng/L. Pour le BDE-209, les concentrations moyennes des eaux de surface à Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine sont respectivement égales à $1,23 \pm 1,23$ ng/L, $3,01 \pm 2,34$ ng/L et $1,30 \pm 0,59$ ng/L. Les résultats obtenus sur Marnay-sur-Seine sont similaires aux concentrations rapportées par Chen *et al.* (2011) ($\Sigma 8$ PBDE = $0,10$ ng/L). De même, la moyenne des concentrations du BDE-209 (phase particulaire + dissoute) déterminée dans cette étude est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Chen *et al.* (2011) en période de basses eaux ($1,62$ ng/L).

Concernant les phtalates, une grande variabilité des concentrations est observée sur les 3 sites. Les concentrations totales en phtalates ($\Sigma 7$) ont été respectivement estimées à 574 ± 363 ng/L, $1\ 156 \pm 481$ ng/L et à $1\ 680 \pm 1\ 986$ pour les sites de Marnay, Bougival et Triel. Pour le DEHP, des concentrations égales à 131 ± 73 ng/L, 484 ± 251 ng/L et 665 ± 864 ng/L ont été observées. Les différences de contamination ne sont pas significatives entre les 3 sites du fait des écarts types élevés. Ces valeurs sont supérieures à celles observées en 2005 et 2006 dans la Seine à Paris et à Poses (Dargnat, 2008). De plus, ces résultats confirment l'observation de Dargnat (2008) qui n'avait pas enregistré d'augmentation significative du DEHP (composé majoritaire) en aval du rejet des effluents de la station Seine-Aval à Triel. Les intervalles de concentrations sont de 216 à 1 103 ng/L à Marnay-sur-Seine, de 813 à 1 793 ng/L à Bougival et de 807 à 2 040 ng/L à Triel-sur-Seine. Les 3 composés majoritaires ont été le DEHP, le DiBP et le DEP aux 3 sites. Aucune tendance de relation avec les saisons ou avec l'évolution des concentrations en MES ne se dégage. L'augmentation des flux de phtalates à Triel-sur-Seine avec le débit de la Seine suggère que les sources diffuses sont les principales sources d'apports dans la Seine.

Pour les PCB, les concentrations moyennes en Σ 21 PCB varient de $4,3 \pm 3,2$ à Marnay-sur-Seine à $8,7 \pm 8,1$ à Bougival et $7,9 \pm 9,7$ ng/L à Triel-sur-Seine. Le PCB majoritaire sur les trois sites est le PCB-52. Selon le site, les autres PCB majoritaires peuvent fluctuer. Ainsi, Marnay-sur-Seine est également caractérisé par une abondance importante de PCB 101 et 33, alors que Bougival se distingue par la prédominance de PCB 101, 110 et 153. On peut remarquer l'augmentation de la concentration en PCB 153 entre Marnay-sur-Seine et Triel-Sur Seine, indiquant des sources de PCB en région parisienne liées à d'anciennes utilisations. Aucune variation saisonnière ne se dégage sauf pour le prélèvement du mois de septembre qui correspond à un temps de pluie en période de basses eaux. Au niveau du site de Bougival, ce prélèvement confirme l'importance des rejets de temps de pluie sur la qualité de la Seine pour les PCB. Depuis 1991, les concentrations en PCB dans la Seine ont fortement chuté. Actuellement le niveau de contamination de Triel-sur-Seine correspond à celui du site le moins contaminé en 1991 : Marnay-sur-Seine (Blanchard *et al.*, 1999).

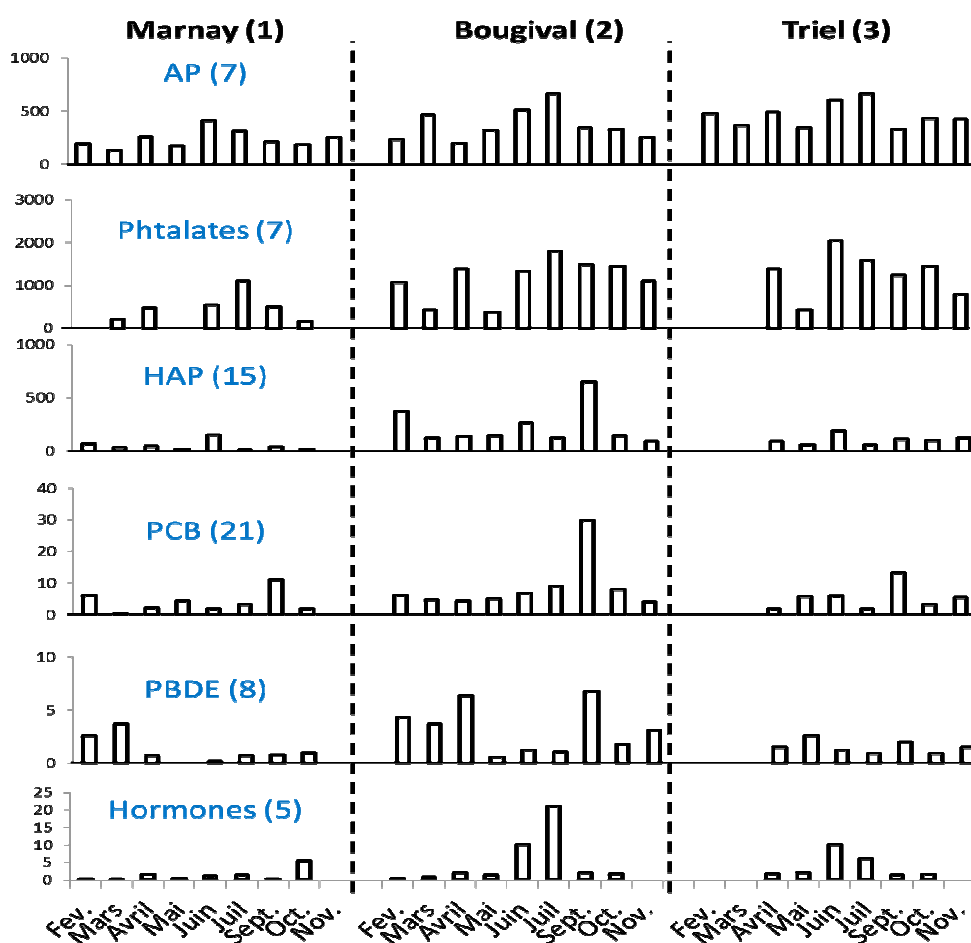


Figure 8 : Evolution des concentrations (ng/L) à Marnay, Bougival et Triel-sur-Seine (somme des substances mesurées par famille), suivi réalisé entre février et novembre 2010

A l'instar des PCB, les concentrations moyennes en Σ 15 HAP sont variables pour les trois sites. Le site de Marnay-sur-Seine est peu contaminé avec une concentration de $39,1 \pm 42,6$ ng/L, le site de Bougival est comme pour les PCB le plus contaminé avec $226,7 \pm 181,2$ ng/L et enfin les concentrations diminuent à Triel-sur-Seine avec $77,1 \pm 47,4$ ng/L. Les résultats ne présentent pas de variations saisonnières mais de même que pour les PCB, un pic de contamination est observé en septembre sur le site de Bougival uniquement. La présence de déversoirs d'orages et du port de Gennevilliers en amont de Bougival, peuvent expliquer ce pic de concentrations en HAP. Le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène sont prédominants sur les trois sites mais à des concentrations différentes selon les sites. Les différents ratios de HAP utilisés pour déterminer les sources de contamination montrent que la contamination en Seine est essentiellement d'origine pyrolytique, liée aux émissions lors de la combustion ou de l'utilisation de combustibles fossiles

(trafic automobile, chauffage). A l'image des phtalates et des PCB, l'augmentation des flux de HAP à Triel-sur-Seine avec le débit de la Seine suggère l'importance des sources diffuses de pollution (ruissellement, eaux de pluie, etc.).

Parmi les 5 hormones recherchées, seules les hormones 17β -oestradiol et estrone, ont été systématiquement détectées. Sur l'ensemble des campagnes, l'hormone estriol n'a été détectée qu'une seule fois sur le site de Marnay-sur-Seine (≈ 3 ng/L). Pour la majeure partie des campagnes, l'estrone est prédominante et représente plus de 80 % des hormones totales dosées. Globalement, une diminution des débits s'accompagne d'une augmentation des concentrations en hormones (concentrations totales en hormones dissoutes $\Sigma 5$). Ce constat est confirmé en considérant les périodes de hautes eaux et celles de basses eaux (juin et juillet essentiellement) sur les sites de Bougival et Triel-sur-Seine. Sur ces deux sites, des concentrations totales importantes sont en effet observées en période de basses eaux (10 – 21 ng/L pour Bougival et 6 – 10 ng/L pour Triel-sur-Seine) comparativement aux concentrations observées pour des débits plus importants (0,5 – 2,1 ng/L). Sur le site de Marnay-sur-Seine, une tendance similaire mais moins marquée est observée. Alors que les concentrations en période hautes eaux avoisinent 0,5 ng/L, des concentrations proches de 1,5 ng/L sont observées pour les campagnes de juin et juillet ($12 - 15$ m³/s).

Ces résultats peuvent être mis en parallèle de ceux présentant la caractérisation biologique de l'évolution de contamination selon ces mêmes conditions hydriques. En effet, afin de mieux caractériser le potentiel oestrogénomimétique des eaux de surface, les résultats des tests biologiques (EEQ bio) ont été comparés aux résultats des analyses chimiques des hormones, selon la méthodologie appliquée par Miège *et al.* (2009b) et Oziol *et al.* (2010). Ainsi, les concentrations en œstrogènes (ng/L) pour chaque échantillon ont été pondérées par leur potentiel d'activité transcriptionnelle relatif à β E2 (potentiel de transactivation relatif) établi sur test MELN, afin d'exprimer ces résultats également en ng/L d'équivalent β E2 (EEQ chimie). Pour E1, E3 et EE2, les potentiels de transactivation relatifs à celui de β E2 sont respectivement de 0,04, 0,11 et 1,79.

La comparaison des EEQ bio mesurés avec les EEQ chimie estimés est illustrée sur la Figure 9. Cette figure montre des profils d'activité oestrogénique avec des évolutions parallèles. Une bonne corrélation entre ces EEQ sur le site de Bougival est observée (régression linéaire, $R^2 = 0,96$), mais apparaît moins bonne pour les 2 autres sites, même en excluant une valeur hors gamme pour chaque site ($R^2 = 0,72$ pour Marnay-sur-Seine en excluant la campagne d'octobre, $R^2 = 0,82$ pour Triel-sur-Seine en excluant la campagne d'avril). Sans compter ces deux valeurs hors gamme, la corrélation globale entre EEQ pour l'ensemble des campagnes et des sites est bonne ($R^2 = 0,93$). Par ailleurs, les variations de ces profils d'activité œstrogénique en fonction des conditions hydriques sont en accord avec celles des profils de contamination par les œstrogènes (Figure 8), avec notamment de fortes activités en période de basses eaux (juin et juillet essentiellement) sur les sites de Bougival et Triel-sur-Seine. Même si d'autres contaminants peuvent être à l'origine du potentiel oestrogénique observé dans les eaux, notamment au niveau des sites les plus impactés par la pollution tel Triel-sur-Seine, les œstrogènes semblent être responsables en grande partie, des effets biologiques mesurés, comme cela a pu être déjà observé lors de travaux antérieurs (Miège *et al.*, 2009b).

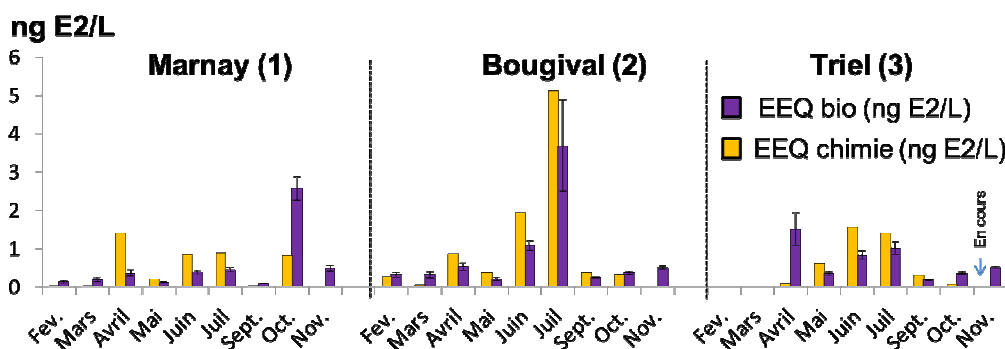


Figure 9 : Comparaison des potentiels oestrogénomimétiques mesurés par test biologique (EEQ bio) et estimés par l'analyse chimique des œstrogènes (EEQ chimie), suivi réalisé entre février et novembre 2010

Dans le cadre du suivi annuel, en plus des 7 composés déjà étudiés pour les profils longitudinaux (BPA, NP, NP1-2EO, OP, OP1-2EO), l'acide nonylphénoxy acétique (NP1EC) a été également analysé. Ce composé, issu de la biodégradation des alkylphénols éthoxylés en milieu aérobie, est majoritairement présent dans les effluents des stations d'épuration (Loos *et al.*, 2007). Les distributions des AP et du BPA, sur les trois stations sont dominées par les composés nonylphénoliques. La station amont (Marnay-sur-Seine) est fortement impactée par le NP (médiane 105 ng/L). Ce composé représente à lui seul la moitié des composés mesurés pour cette station. Plus en aval, à Triel-sur-Seine, le NP1EC devient le composé majoritaire avec une médiane de 123 ng/L devant le NP (médiane 97 ng/L). Le BPA, de l'amont à l'aval demeure minoritaire avec des médianes respectives de 14 et 54 ng/L à Marnay-sur-Seine et Triel-sur-Seine. Les concentrations retrouvées dans la Seine, au cours du suivi annuel, sont en accord avec celles rapportées dans la littérature en Europe (Cailleaud *et al.*, 2007, Jonkers *et al.*, 2009, Loos *et al.*, 2010). Au cours des neuf campagnes réalisées aucune variation saisonnière nette n'a été mise en évidence pour les AP et le BPA. A l'instar des hormones, seules deux campagnes (juin et juillet 2010) présentent des niveaux de contamination plus importants pour tous les composés. Cette forte contamination est à relier aux faibles débits retrouvés pour ces deux campagnes (106 m³/s à Paris en Juin et 86 m³/s en juillet). La distribution globale des AP et du BPA présente une évolution entre les sites amont – aval (

Figure 10). Selon les composés, deux évolutions distinctes sont observées. Dans le cas du NP et de ses congénères éthoxylés (NP1EO et NP2EO), aucune évolution des concentrations n'est visible entre le site amont (Marnay-sur-Seine) et le site aval (Triel-sur-Seine). Les concentrations médianes en NP (105 - 113 ng/L), NP1EO (33 - 39 ng/L) et NP2EO (38 - 40 ng/L) sont relativement stables. Une tendance similaire a également été soulignée pour la rivière Glatt, un affluent suisse du Rhin par (Jonkers *et al.*, 2009). Cette non-évolution des concentrations semble révéler une contamination globale du bassin de la Seine par les nonylphénols, rendant l'influence locale de l'agglomération parisienne moins importante voire inexistante. La forte contamination en amont par ces composés peut être liée à (i) à la contamination des sols agricoles par épandage de boues de STEP ou par les résidus de certains pesticides, (ii) par les apports atmosphériques (Moreau-Guigon *et al.*, 2011) ou encore par la contamination des nappes phréatiques qui alimentent la Seine.

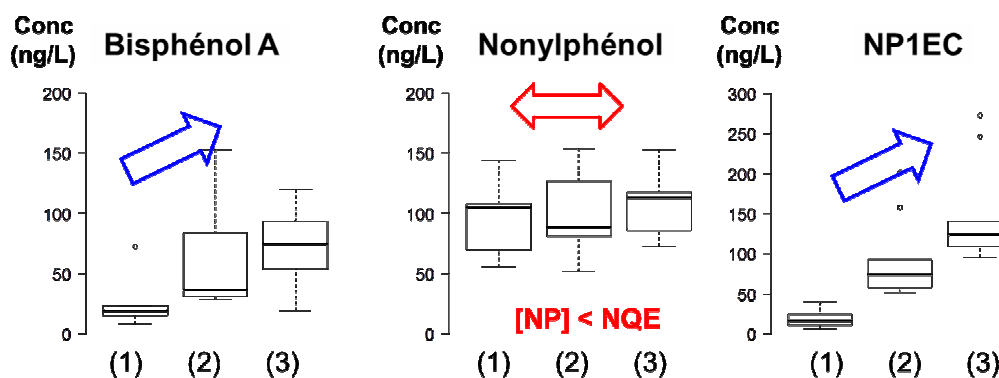


Figure 10 : Evolution des concentrations en BPA, NP et NP1EC de la Seine sur Marnay-sur-Seine (1), Bougival (2) et Triel-sur-Seine (3), suivi réalisé entre février et novembre 2010 (n = 9)

Pour le BPA et le NP1EC, une évolution des concentrations médianes entre les sites amont et aval est observable (

Figure 10). Une tendance similaire pour l'OP est notée. A titre d'exemple, la concentration de NP1EC passe de 17 ng/L à Marnay-sur-Seine à 123 ng/L à Triel-sur-Seine, où ce dernier devient prépondérant.. Sur la rivière Glatt, Jonkers *et al.* (2009) retrouvent cette forte évolution de NP1EC dans le cours d'eau à l'aval d'une zone fortement urbanisée. En outre, ils démontrent que les apports de NP1EC sont entièrement attribuables aux rejets de STEP par temps sec et à la combinaison des rejets de STEP et des rejets urbains de temps de pluie (RUTP) lors d'événement pluvieux. Dans notre étude, l'évolution très marquée des concentrations entre amont et aval révèle l'impact de

l'agglomération parisienne. Le NP1EC pourrait donc être considéré comme un traceur des rejets de STEP dans le cours d'eau. Les évolutions des concentrations du NP1EC, du BPA et de l'OP entre Marnay-sur-Seine et Triel-sur-Seine sont fortement corrélées entre elles (R^2 allant de 0,75 à 0,90). Cette forte corrélation des trois composés évoque des sources communes. Au même titre que le NP1EC, des sources urbaines (STEP + RUTP) de BPA sont reconnues (Musolff *et al.*, 2010).

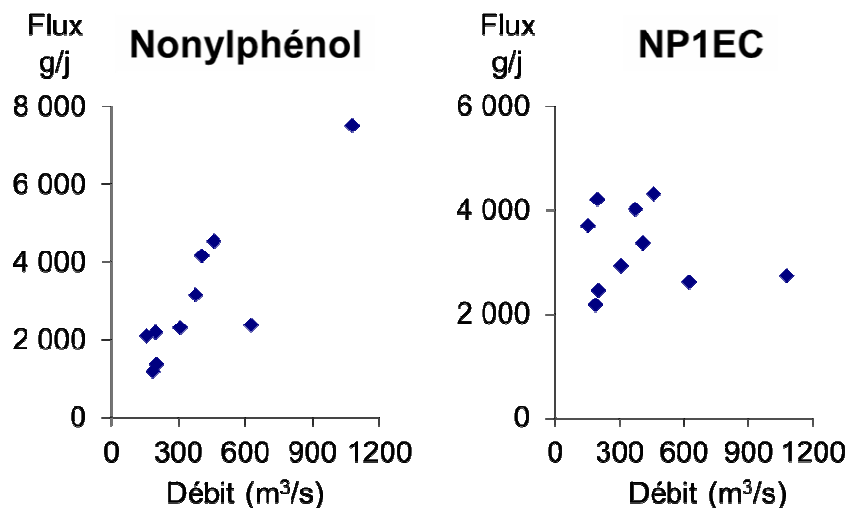


Figure 11 : Variations des flux de NP et NP1EC en fonction des débits à Triel-sur-Seine, suivi réalisé entre février et novembre 2010 (n = 9) et intégration de la campagne de décembre

L'évolution des flux de polluants en fonction du débit de la Seine peut nous renseigner sur les sources des différents composés (Figure 11). Il apparaît nettement que les flux de NP1EC restent relativement constants que le débit soit inférieur à 200 ou supérieur à 1 000 m³/s. L'indépendance des flux du NP1EC par rapport au débit indique que ce composé est majoritairement issu de sources ponctuelles uniquement et que ces sources sont ensuite diluées par la Seine. Cette observation confirme que le NP1EC est majoritairement issu de rejets de STEP et peut servir de traceur de pollutions urbaines dues à l'assainissement. Dans le cas du NP, de ses congénères éthoxylés et du BPA, une variation du flux en fonction des débits est constatée (Figure 11). La corrélation importante entre flux de NP et débit de la Seine ($R^2 = 0,76$) soulignerait l'importance des sources diffuses de ce composé dans la Seine. Dans les cas des NP1-2EO et du BPA, la corrélation entre flux et débits est plus faible ($R^2 = 0,40$) permettant de supposer que ces composés sont issus à la fois de sources ponctuelles et diffuses.

➤ Répartition globale des polluants entre les phases dissoute et particulaire

La répartition entre les phases dissoute et particulaire est très variable d'une famille de composés à une autre mais également au sein d'une même famille (Tableau 6). Les alkylphénols et les phtalates (dont le DEHP) sont majoritairement associés à la phase dissoute. A l'inverse, et en raison de leur caractère très hydrophobe ($\log K_{OW} = 5 - 10$, Braekevelt *et al.*, 2003), les PBDE sont préférentiellement associés aux particules. Plus de 70 % de Σ tri-déca PBDE se trouvent dans la phase particulaire. Les HAP ($\Sigma 15 = 60$ % particulaire) et les PCB ($\Sigma 21 = 65$ % particulaire) présentent un comportement intermédiaire. En dépit de leur hydrophobicité, la fraction dissoute en Seine peut représenter de 30 à 50 %. Pour les HAP, la disparité entre les composés légers (2 - 3 cycles benzéniques) et les composés lourds (de 4 à 6 cycles benzénique) est importante. Les composés légers tels que le fluorène est principalement sous forme dissoute (82 %) alors que le benzo(a)pyrène est sous forme particulaire (95 %). Les composés intermédiaires se répartissent entre ces deux extrêmes.

Tableau 6 : Répartition des polluants entre les phases dissoute et particulaire tous sites confondus

Supérieur à 80 % dissous	De 80 à 50 % dissous	De 50 à 20 % dissous	Inférieur à 20 % dissous
Alkylphénols (80/20)	Phtalates (75 /25) DEHP (45/25)	PCB (40 / 60) HAP (35 / 65)	PBDE (90 / 10) BDE-209 (95 / 5)

(dissous / particulaire)

La forte affinité des PBDE pour les particules a été également soulignée par plusieurs études (de Boer *et al.*, 2003, Luo *et al.*, 2008). Cependant, Luo *et al.* (2008) ont montré que la répartition des PBDE entre les deux phases de l'eau dépendait des caractéristiques biogéochimiques du milieu tels que la salinité, la concentration en MES ou en COD. En effet, ils ont observé au mois de mai, lorsque les niveaux de MES étaient 2 à 3 fois plus importantes qu'en octobre, que la majorité des PBDE était associée aux particules (53 à 82 %), ce qui n'était pas le cas en octobre où seulement 19 à 36 % des PBDE se trouvaient dans la phase particulaire de l'eau prélevée de l'estuaire de la rivière Zhujiang en Chine (Luo *et al.*, 2008).

4.2.2 Suivi des PBDE et des composés perfluorés durant un cycle de crue de la Seine

Pour cette approche, les PBDE et les composés perfluorés ont été suivis. Il existe actuellement très peu de données sur la présence des composés perfluorés dans les eaux de surface françaises. La présence de différents acides perfluorés dans l'estuaire de la Seine et celui de la Loire a néanmoins été mise en évidence par d'autres équipes, à des niveaux de l'ordre du ng/L (McLachlan *et al.*, 2007). Des résultats préliminaires obtenus en 2009 dans le cadre du PIREN-Seine ont également permis de détecter différents acides et sulfonates perfluorés dans la Seine à Paris (au niveau du Quai d'Austerlitz), à des niveaux compris entre 0,2 et 28 ng/L (Labadie, 2010).

Dans ce contexte, les travaux réalisés en 2010 avaient pour principal objectif d'étudier la dynamique biogéochimique des CPF et des PBDE dans la Seine, en proposant (i) un suivi hebdomadaire des concentrations dans la colonne d'eau (phases dissoute et particulaire) et (ii) une estimation du flux transportés par le fleuve au niveau du centre de Paris, sur une période de 4 mois incluant un ou plusieurs épisodes de crue.

➤ Evolution des concentrations en CPF et PBDE durant un cycle de crue de la Seine

Les variations temporelles de la concentration totale (dissous + particulaire) en CPF et en PBDE détectés dans la Seine sont représentées sur la Figure 12.

La Σ 12 CPF varie entre 31 et 91 ng/L, avec une concentration moyenne de 55 ng/L et une concentration médiane de 47 ng/L. Ces concentrations sont voisines de celles observées dans le cadre de l'étude préliminaire réalisée en 2010 : Σ CPF = 60 ng/L (débit < 200 m³/s). Elles sont en accord avec celles déterminées par McLachlan *et al.* (2007) dans la Seine à l'aval de Paris. Ces valeurs sont également comparables à la moyenne des valeurs déterminées par Loos *et al.* (2009) dans 122 cours d'eau européens. Une corrélation négative est observée entre la concentration totale en CPF dans l'eau de Seine et le débit du fleuve, ce qui tendrait à suggérer une dilution des apports lorsque le débit augmente et donc que les sources de CPF sont ponctuelles.

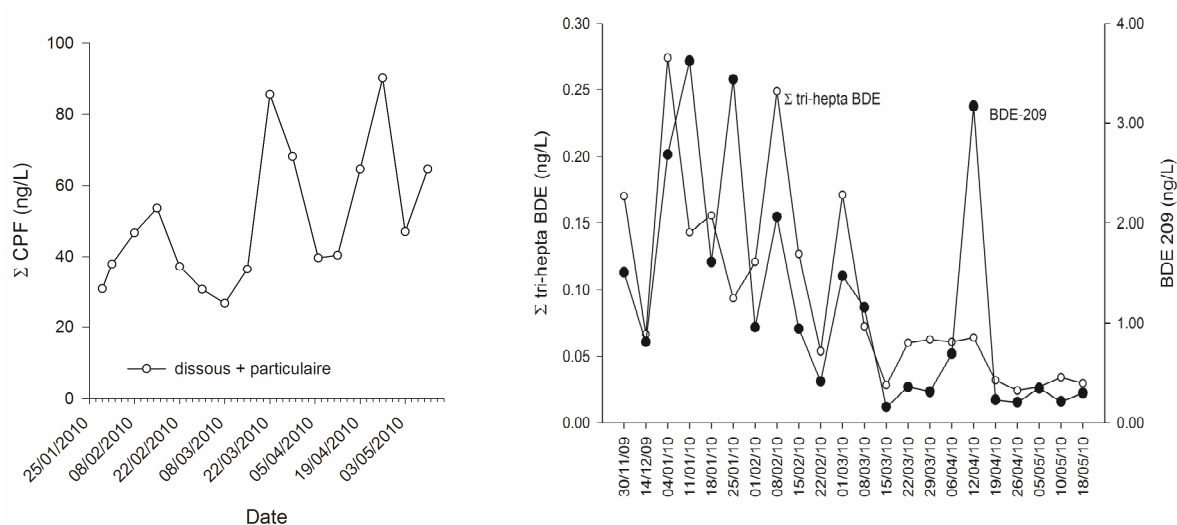


Figure 12 : Variation temporelle de la concentration en CPF (Σ 12 composés) et en PBDE (Σ tri-hepta et BDE-209) dans la Seine

Douze PBDE ont pu être quantifiés dans la Seine, il s'agit des BDE 17, 28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 153, 154, 183 et 209. Sur la période considérée, la Σ tri-hepta BDE varie entre 0,02 et 0,27 ng/L (moyenne : 0,09, médiane : 0,06), tandis que la concentration en BDE-209 variait entre 0,16 et 3,62 ng/L (moyenne : 1,2, médiane : 0,81). Ces concentrations sont du même ordre de grandeur mais néanmoins plus faibles que celles déterminées dans la Prédécelle, un affluent de la Rémarde choisi comme site atelier du PIREN-Seine durant la phase V (Labadie *et al.*, 2010). Dans ce cours d'eau, les concentrations totales en PBDE mesurées en juin 2008 variaient entre 2,3 et 4,3 ng/L (> 90 % de BDE-209). Ces concentrations sont comparables à celles observées sur la station de Bougival, à l'aval de l'agglomération mais sont environ 2-3 fois plus élevées que celles observées sur le site de référence de Marnay-sur-Seine.

Récemment, le comportement biogéochimique des PBDE a été étudié dans l'estuaire de la rivière Pearl (Chine), un écosystème soumis à une très forte pression anthropique (Chen *et al.*, 2011). Leurs travaux ont mis en évidence des concentrations en BDE tri- à hepta bromés comprises entre 0,03 et 0,10 ng/L (Σ congénères, dissous + particulaire), qui sont du même ordre de grandeur que celles observées dans notre étude. De même, les concentrations en BDE-209 déterminées par Chen *et al.* (2011) sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la Seine au niveau du Quai d'Austerlitz (1,6 ng/L).

➤ Evolution des flux en CPF et PBDE durant le cycle de crue de la Seine

La variation temporelle du flux hebdomadaire de Σ CPF est représentée sur la Figure 13. Ce flux varie entre 4,1 et 15,3 kg/semaine (médiane : 8,1). Le flux total, cumulé sur l'ensemble de la période (~ 15 semaines), a été estimé à environ 140 kg. Extrapolé à une période d'un an, ce flux est de l'ordre de 485 kg. Cette valeur est voisine de celle estimée pour les HAP en 2004 (462 kg, Ollivon *et al.*, 2005), mais inférieure à celle déterminée pour les PCB en 1998 sur la même station (\approx 900 kg, Teil *et al.*, 1998).

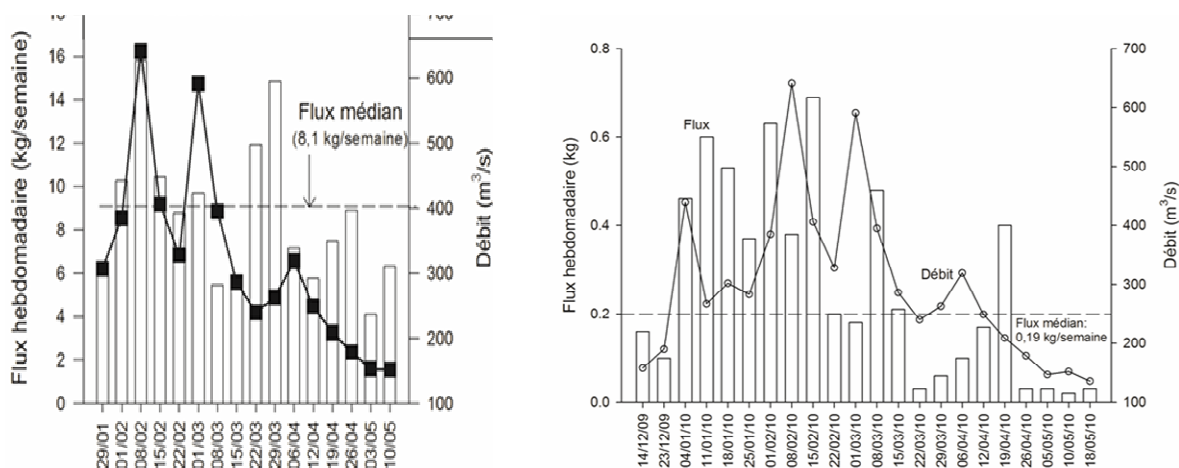


Figure 13 : Variation temporelle des flux hebdomadaires de CPF et des PBDE

La **Figure 13** présente également la variation temporelle du flux de Σ BDE (phase particulaire + dissoute) et du débit journalier de la Seine. L'apport en PBDE aux eaux de surface se fait par plusieurs voies (Muresan *et al.*, 2011). La contamination des eaux en milieu urbain résulte des apports atmosphériques de temps de pluie et de la reprise des dépôts de temps sec. Il est admis que les pluies peuvent constituer un apport en micropolluants semi-volatils par lessivage de l'atmosphère. Ter Schure *et al.* (2004) ont démontré que les précipitations constituaient le principal mode d'élimination des PBDE présents dans l'atmosphère. Les précipitations peuvent ainsi constituer une voie de contamination des milieux récepteurs tels que les réseaux hydrographiques. Ceci est confirmé par la concentration élevée de la Σ 8 PBDE dans les dépôts atmosphériques totaux, de l'ordre de 200 ng/L contre quelques ng/L pour l'eau brute de la Seine (Tlili *et al.*, 2009a). Les particules contaminées par les PBDE résultant de l'érosion constituent un autre mode d'apport de ces composés des sols vers les eaux de surface en période de crue (Muresan *et al.*, 2011). Sur la période d'étude, le flux estimé des PBDE dans l'eau de la Seine a varié de 0,02 à 0,69 kg/semaine.

La masse de PBDE transportés par la Seine sur l'ensemble de la période d'échantillonnage est

égale à 6 kg, soit légèrement moins que le flux de PCB déterminé pour la même période sur la station du Quai d'Austerlitz (7,2 kg). Environ 40 % de cette charge est apportée en janvier, mois le plus humide de notre étude avec une pluviométrie de 67,4 mm. Si l'on extrapole à une année entière, ce flux est de l'ordre de 12 kg, ce qui est presque 50 fois plus faible que pour les CPF.

5 Conclusion et perspectives

Les travaux de la phase V du PIREN-Seine avaient pour objectifs de dresser un état des lieux précis du niveau d'imprégnation de la Seine par les polluants organiques, d'étudier la variabilité spatio-temporelle de cette contamination et de déterminer la dynamique des polluants selon les conditions hydriques du milieu. Globalement, les différents travaux de recherche entrepris au cours de cette phase ont répondu à ces objectifs et ont permis une avancée significative sur la connaissance de la contamination de la Seine par de nombreux polluants organiques.

Ainsi, la phase V a permis de confirmer la présence de nombreux perturbateurs endocriniens dans les eaux de surface de la Seine, et cela même dans les zones amont soumises à des pressions anthropiques beaucoup plus faibles. Selon les familles de polluants, les niveaux rencontrés fluctuent typiquement du ng/L pour les PBDE, les PCB et les hormones, à plusieurs dizaines (cas des HAP) voir centaines de ng/L pour les phtalates et les alkylphénols. Le suivi spatio-temporel de la contamination révèle un impact de l'agglomération parisienne sur les concentrations mesurées dans les eaux de surface. Sur la base des concentrations médianes, les plus grandes différences de concentrations entre les sites amont et aval sont observées pour les HAP, suivi des phtalates, des alkylphénols et des hormones, puis des PBDE et finalement des PCB. En dépit de ce gradient, les zones amont, au regard de la pression anthropique à laquelle elles sont soumises, apparaissent relativement contaminées. Ce constat est particulièrement avéré pour les HAP, les PCB, les PBDE et les AP. La confrontation des tests biologiques pour évaluer le potentiel oestrogénomimétique des eaux de surface avec les analyses des œstrogènes suggère que les œstrogènes pourraient être responsables en grande partie des effets biologiques mesurés. L'effet d'autres contaminants reconnus comme perturbateur endocrinien (nonylphénol, bisphénol A, etc.) au niveau des sites les plus impactés par la pollution (cas de Triel-sur-Seine) n'est cependant pas à négliger.

L'étude la variabilité spatio-temporelle et de la dynamique des polluants selon les conditions hydriques met en évidence des comportements différents selon les polluants. Une diminution des débits s'accompagne d'une augmentation des concentrations en hormones, en NPIEC et en composés perfluorés, témoignant que ces composés proviennent en partie de sources ponctuelles. Ces sources correspondent très probablement aux rejets de station d'épuration. L'augmentation des flux de polluants à Triel-sur-Seine pour les alkylphénols, le bisphénol A, les PBDE et les phtalates en fonction des débits du fleuve indique que ces polluants résultent à la fois de sources ponctuelles et diffuses. Dans le cas des PBDE, les variations de concentrations semblent être particulièrement influencées par les variations de concentrations en MES, elles-mêmes directement liées à des variations de débit journalier.

Si les différents travaux de recherche ont permis une avancée significative sur la connaissance de la contamination de la Seine par certains polluants organiques, de nouvelles questions émergent. La première est relative à la contamination bien réelle des zones amont. Il convient aujourd'hui de s'interroger sur l'origine de cette contamination amont. Elle pourrait résulter des apports atmosphériques, de la remobilisation de stocks existants ou encore d'autres apports diffus (ruissellement à la parcelle, épandage de boues de station d'épuration, etc.). La seconde question sous-jacente à ces travaux est le lien entre la contamination chimique du milieu et les effets toxiques associés. Pour cela, la première perspective est d'améliorer les mesures chimiques en tenant compte de la biodisponibilité des polluants pour la caractérisation du risque dans le milieu aquatique. Une seconde perspective pourrait consister à rechercher les liens entre les pressions chimiques et les modes de contamination des organismes, étape préliminaire à la perturbation de leur fonctionnement. Ces questions, si elles sont jugées pertinentes, pourront être abordées au cours de la phase VI du PIREN-Seine.

6 Bibliographie

- Balaguer P., Francois F., Comunale F., Fenet H., Boussioux A.M., Pons M., Nicolas J.C. et Casellas C. (1999) Reporter cell lines to study the estrogenic effects of xenoestrogens. *Sci Total Environ.* 233 (1-3), 47-56.
- Banque Hydro. <http://www.hydro.eaufrance.fr/>.
- Blanchard M., Teil A.M., Carru A.M., Ollivon D., Garban B., Chesterikoff A. et Chevreuil M. (1999) PCB and PAH impacts on cytochrome P-450-dependent oxidases in roach (*Rutilus rutilus*) from the Seine River (France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* 37 (2), 242-250.
- Braekvelt E., Tittlemier S.A. et Tomy G.T. (2003) Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. *Chemosphere.* 51 (7), 563-7.
- Cailleaud K., Forget-Leray J., Souissi S., Lardy S., Augagneur S. et 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* (Calanoïd, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates. *Chemosphere.* 70 (2), 281-287.
- Chen M.-Y., Yu M., Luo X.-J., Chen S.-J. et Mai B.-X. (2011) The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China. *Marine Pollution Bulletin.* 62 (1), 29-35.
- Cladiere M., Gasperi J., Gilbert S., Lorgeoux C. et Tassin B. (2010) Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris. *Water Pollution X.* 135, 131-142.
- Dargnat C. (2008) Sources et transfert des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse: Géosciences et Ressources naturelles. Université Pierre et Marie Curie, Paris, 320 p.
- De Boer J., Wester P.G., Van Der Horst A. et Leonards P.E. (2003) Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environ Pollut.* 122 (1), 63-74.
- Jonkers N., Kohler H.P.E., Dammshausen A. et Giger W. (2009) Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. *Environmental Pollution.* 157 (3), 714-723.
- Labadie P. (2010) Acides et sulfonates perfluorés dans les eaux de surface : exemple de la Seine à Paris Rapport d'activité du programme PIREN-Seine 2009, Paris, 5 p.
- Labadie P., Blanchard M., Dargnat C., Desportes A., Teil M.-J., Tlili K. et Chevreuil M. (2009) Bioaccumulation des phtalates et des éthers de biphényles polybromés par le gardon et le goujon. Rapport d'activité du programme PIREN-Seine 2008, Paris, 6 p.
- Labadie P. et Chevreuil M. (2010) Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environmental Pollution.* 159 (391-397).
- Labadie P., Moreau-Guigon E., Dargnat C., Teil M.J., Blanchard M., Desportes A., Bourges C. et Chevreuil M. (2008) Caractérisation de la contamination de l'Orge et de la Seine par les retardateurs de flamme et les plastifiants. Rapport d'activité du programme PIREN-Seine 2007, Paris, 16 p.
- Labadie P., Tlili K., Alliot F., Bourges C., Desportes A. et Chevreuil M. (2010) Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment. *Analytical And Bioanalytical Chemistry.* 396 (2), 865-875.

- Loos R., Gawlik B.M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S. et Bidoglio G. (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ Pollut.* 157 (2), 561-8.
- Loos R., Hanke G., Umlauf G. et Eisenreich S.J. (2007) LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters. *Chemosphere.* 66 (4), 690-699.
- Loos R., Locoro G. et Contini S. (2010) Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. *Water Research.* 44 (7), 2325-2335.
- Luo X., Yu M., Mai B. et Chen S. (2008) Distribution and Partition of Polybrominated Diphenyl Ethers (Pbdes) in Water of the Zhujiang River Estuary. *Chinese Science Bulletin.* 53 (4), 493-500.
- Mclachlan M.S., Holmstrom K.E., Reth M. et Berger U. (2007) Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent. *Environ Sci Technol.* 41 (21), 7260-5.
- Miège C., Bados P., Brosse C. et Coquery M. (2009a) Method validation for the analysis of estrogens (including conjugated compounds) in aqueous matrices. *Trac-Trends in Analytical Chemistry.* 28 (2), 237-244.
- Miège C., S Karolak S., Gabet V., Jugan M.L., Oziol L., Chevreuil M., Levi Y. et Coquery M. (2009b) Evaluation of estrogenic disrupting potency in aquatic environments and urban wastewaters: combination of chemical and biological analysis. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 28 (2) 186-195.
- Moreau-Guigon E., Labadie P., Gaspéri J., Blanchard M., Cladière M., Teil M.-J., Tlili K., Desportes A., Bourges C., Alliot F., Lorgeoux C. et Chevreuil M. (2011) Diffusion de perturbateurs endocriniens par le compartiment atmosphérique et les amendements agricoles, contamination des sols et transferts hydriques : exemple des PCB, HAP, PBDE, alkylphénols, phtalates et du BPA. Rapport d'activité du programme PIREN-Seine 2010, Paris.
- Mouchel J.-M., Teil M.J., Blanchard M., Alliot F., Bourges C., Cladière M., Desportes A., Dinh T.Q., Gaspéri J., Karolak S., Labadie P., Levi Y., Lorgeoux C., Miège C., Moreau-Guigon E., Oziol L., Tlili K., Tran B.C. et Chevreuil M. (2011) Transfert de micropolluants par le ruissellement et le réseau d'assainissement. Rapport d'activité du programme PIREN-Seine 2010, Paris.
- Muresan B., Lorgeoux C., Gasperi J. et Moilleron R. (2011) Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: case of Paris (France). *Water Sci Technol.* 62 (4), 822-8.
- Musolff A., Leschik S., Reinstorf F., Strauch G. et Schirmer M. (2010) Micropollutant Loads in the Urban Water Cycle. *Environmental Science & Technology.* 44 (13), 4877-4883.
- Ollivon D., Garban B., Larcher-Tiphagne K., Desportes A. et Chevreuil M. (2005) Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : eaux de surface et cycle de crue. Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2004, Paris, 14 p.
- Oziol L., Miegé C., Bados P., Bimbot M., Huteau V., Schiavone S., Karolak S., Coquery M. et Y. Levi. (2010) Evaluation du potentiel perturbateur endocrinien des eaux de la Seine et en sortie du bassin versant de l'Orge : analyses chimiques et biologiques Rapport d'activité du programme PIREN-Seine 2009, Paris, 11 p.
- Teil M.-J., Alliot F., Blanchard M., Bourges C., Cladière M., Desportes A., Gasperi J., Labadie P., Lorgeoux C., Moreau-Guigon E., Tlili K. et Chevreuil M. (2010) Transfert de composés perturbateurs endocriniens par le réseau d'assainissement et le réseau hydrographique à l'exutoire du bassin versant de l'Orge Rapport d'activité du programme PIREN-Seine 2009, Paris, 10 p.
- Teil M.-J., Alliot F., Blanchard M., Bourges C., Dargnat C., Desportes A., Gasperi J., Labadie P., Lorgeoux C., Moilleron R., Moreau-Guigon E., Tlili K. et Chevreuil M. (2009) Contamination de l'Orge et de la Seine par des micropolluants organiques : PBDE, phtalates, alkylphénols et HAP sous différentes conditions hydrologiques. Rapport d'activité du programme PIREN-Seine 2008,

Paris, 24 p.

- Teil M.J., Blanchard M., Chesterikoff A. et Chevreuil M. (1998) Transport mechanisms and fate of polychlorinated biphenyls in the Seine river (France). *Science of the Total Environment*. 218 (2-3), 103-112.
- Ter Schure A.F., Larsson P., Agrell C. et Boon J.P. (2004) Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic Sea. *Environ Sci Technol*. 38 (5), 1282-7.
- Tlili K., Alliot F., Blanchard M., Bourges C., Chevreuil M., Dargnat C., Desportes A., Moreau-Guigon E., Teil M.-J. et Labadie P. (2009) Développements méthodologiques pour l'analyse de PBDE, HAP et phtalates dans l'air ambiant (intérieur et extérieur) et les retombées atmosphériques à Paris. Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2008, Paris, 13 p.
- Tlili K., Alliot F., Blanchard M., Bourges C., Chevreuil M., Desportes A., Teil M.-J., Labadie P., Geffard O. et Tutundjian R. (2010a) Utilisation de *Gammarus pulex* (crustacé, amphipode) comme indicateur de la contamination en xénobiotiques hydrophobes et de l'impact reprotoxique du bassin versant de l'Orge Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2009, Paris, 14 p.
- Tlili K., Labadie P., Blanchard M., Teil M.-J., Desportes A., Bourges C., Alliot F. et Chevreuil M. (2010b) Présence des phtalates et des PBDE dans l'air, les retombées atmosphériques et les boues urbaines en Ile-de-France Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2009, Paris, 15 p.
- Wang F., Xia X. et Sha Y. (2008) Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China. *J Hazard Mater*. 154 (1-3), 317-24.