

# Evaluation et impacts des transferts de micropolluants par les réseaux de drainage urbains

Jean-Marie Mouchel<sup>1\*</sup>, Marie Jeanne Teil<sup>1,2</sup>, Martine Blanchard<sup>1,2</sup>, Fabrice Alliot<sup>1,2</sup>, Catherine Bourges<sup>1,2</sup>, Mathieu Cladière<sup>4</sup>, Annie Desportes<sup>1,2</sup>, Tuc Quoc Dinh<sup>1,2</sup>, Johnny Gaspéri<sup>4</sup>, Sara Karolak<sup>5</sup>, Pierre Labadie<sup>1,2,3</sup>, Yves Levi<sup>5</sup>, Catherine Lorgeoux<sup>4</sup>, Cécile Miège<sup>6</sup>, Elodie Moreau-Guigon<sup>1,2</sup>, Lucie Oziol<sup>5</sup>, Khawla Tlili<sup>1,2</sup>, Bich Chau Tran<sup>1,2</sup>, et Marc Chevreuil<sup>1,2</sup>.

1 : UMR 7619 Sisyphe, CNRS/UPMC, Tour 46/56 4<sup>ème</sup> ét.,

2 : EPHE, Laboratoire Hydrologie Environnement, UMR 7619 Sisyphe, CNRS/UPMC/EPHE  
Tour 46/56 4<sup>ème</sup> ét., 4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05

3 : adresse actuelle : Laboratoire de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC), UMR 5805 EPOC, CNRS-Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération 33405 Talence

4 : LEESU (Ex-Cereve), Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech, 61 avenue du Gal de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

5 : UMR 8079 - Laboratoire Santé Publique Environnement (LSPE) - Faculté de Pharmacie - Université Paris-Sud 11.

6 : Laboratoire des micropolluants organiques - Unité de recherche Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions (MAEP) - CEMAGREF - Lyon1

\*Contact : jean-marie.mouchel@upmc.fr

## 1 Impact des épisodes de temps de pluie sur la contamination et évaluation des flux transférés en Marne et en Seine

Deux campagnes ont été organisées pour évaluer l'impact de rejets urbains de l'agglomération parisienne sur les teneurs en micro-contaminants en Seine. La première, en 2008, concernait un important point de rejet du réseau parisien unitaire, situé à Clichy. La deuxième, un an plus tard a eu lieu en Marne, à la traversée de la banlieue parisienne, dans un secteur essentiellement séparatif. Dans les deux cas, nous nous sommes intéressés à la fois aux métaux trace et à une série de contaminants organiques, perturbateurs endocriniens potentiels pour la plupart.

Les objectifs généraux des deux campagnes étaient les mêmes, à savoir mettre en évidence l'ordre de grandeur des niveaux de contamination atteints en Seine au cours d'événements pluvieux et la cas échéant mettre en évidence des processus autre que le mélange des masses d'eau affectant le devenir des contaminants et susceptibles de modifier leurs concentrations.

### 1.1 Rappels sur la campagne 2008 à Clichy

La campagne de 2008, à l'aval du point de déversement de Clichy a eu lieu le 7 août, à la suite du plus gros déversement de l'année, en volume. Le volume rejeté à Clichy était de 577000 m<sup>3</sup> en 6 heures, avec un débit de pointe d'environ 40 m<sup>3</sup>/s. D'autres déversements ont eu lieu au cours de cette pluie d'une forte intensité sur l'agglomération parisienne. Le débit de la Seine à Austerlitz, mesuré en continu par le DRIEE par des courantomètres à ultrasons est passé de 157 m<sup>3</sup>/s à 6:00 à 356 m<sup>3</sup>/s à 9:00, ce qui témoigne de l'importance des apports d'eau par ruissellement rapide au sein de l'agglomération parisienne. La pluie cumulée tombée sur l'agglomération parisienne au cours de cet événement était de 20 mm entre 2:00 et 6:00. Les détails du déversement en débit et en qualité ont été présentés dans notre rapport de l'année 2008 (Mouchel et al., 2009).

Brièvement, les masses d'eau issues du rejet ont pu être suivies en bateau en utilisant l'oxygène dissous et la conductivité comme traceurs. En effet le déversement provoque une chute d'oxygène dissous parfaitement mesurable et les eaux déversées, chargées en eaux de ruissellement, ont une conductivité beaucoup plus faible que les eaux de la Seine, et ce deuxième traceur peut également être utilisé. Par la suite, la conductivité, traceur conservatif, permet aussi d'évaluer avec une bonne précision la quantité d'eau issue du

rejet présente dans les échantillons, et donc d'évaluer l'intensité de processus de transformation des contaminants qui affectent leurs concentrations.

Le suivi des métaux dissous a permis de mettre en évidence des phénomènes de perte ou production de concentration dissoute par rapport à ce que donnerait une simple dilution des eaux du rejet avec les eaux de Seine. On a ainsi observé une « production » pour le nickel (équivalente à environ 2 µg/L en plus dans le rejet par rapport une concentration initiale dans le rejet de 1.2 µg/L), une production de vanadium (de 0.6 µg/L pour 1.4 µg/L dans le rejet) et une « perte » pour le cuivre (environ 4 µg/L pour 8 µg/L dans le rejet) et le plomb (de 4 µg/L pour 6 µg/L dans le rejet). Il était important de valider ces évolutions de la fraction dissoute par des évolutions réciproques dans la fraction particulaire. Comme trois sources de particules sont plausibles en Seine par temps de pluie (les particules apportées par le rejet, les particules déjà présentes en Seine et les sédiments resuspendus), le modèle de mélange est donc un peu plus compliqué. Les éléments majeurs contenus dans les particules ont été utilisés pour estimer le pourcentage de chaque source dans les échantillons. Le plomb a été ajouté aux éléments majeurs pour établir le fractionnement. En effet, bien que non conservatif dans la fraction dissoute, ce métal a un coefficient de distribution ( $K_D$ )<sup>1</sup> très élevé, et la perte de concentration dissoute n'est pas susceptible de modifier fortement la concentration particulaire, le plomb est donc un bon indicateur des particules du rejet. La figure 1 montre les résultats obtenus. On obtient bien une légère augmentation des teneurs en cuivre sur les particules et une forte diminution des concentrations en nickel. Comme le  $K_D$  du nickel est particulièrement faible ( $\sim 10^4$ ), l'effet des variations dissoute est très sensible sur les particules, il l'est moins pour le cuivre dont le  $K_D$  est d'environ  $10^5$  en Seine. Il a donc bien désorption du forte fraction du nickel fixé sur les particules au moment du mélange du rejet en Seine. Il est difficile de dire à partir de quelles particules la désorption a lieu (du rejet, de la Seine ou des sédiments) car les concentrations dissoutes entre le rejet et la Seine sont très proches. Pour le cuivre, il est probable que les particules initialement présentes en Seine capturent le cuivre dissous qui était en plus forte concentration dans le rejet.

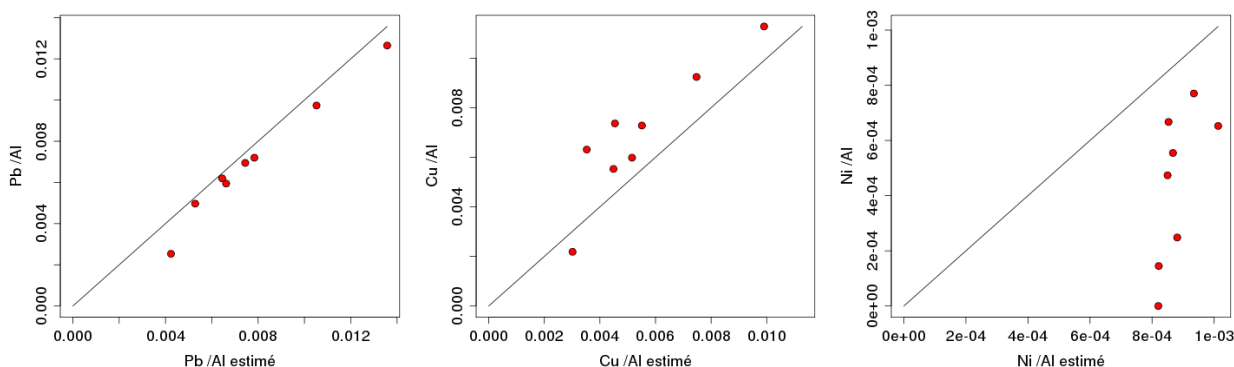


Figure 1: Concentration métalliques mesurées dans les particules comparées aux concentrations obtenues dans le modèle de mélange. Nous ne disposons pas de données pour le vanadium sur les particules.

Les teneurs de multiples contaminants organiques ont également été évaluées en Seine et dans le rejet (voir rapport de l'année 2008 (Mouchel et al., 2009), mais aucun mécanisme de partitionnement n'a pu être mis en évidence.

## 1.2 Campagne d'octobre 2009 sur la Marne.

Cette campagne avait pour objectif d'évaluer l'impact des rejets urbains de temps de pluie dans un secteur majoritairement drainé par un réseau séparatif. Le secteur urbanisé de la Marne a été choisi en de son fort secteur urbanisé en séparatif, alors que les stations d'épuration présentes sont de moindre importance qu'en Seine.

1 Le  $K_D$  est le rapport des concentrations particulaires sur les concentrations dissoutes. Dans la Seine il est d'environ  $10^6$ , c'est le  $K_D$  le plus élevé des métaux que nous avons analysés. Avec des teneurs en MES en Seine de 10 à 20 mg/L, la perte de la totalité du dissous ne ferait croître les teneurs en sur les MES que de 5 à 10%.

### 1.2.1 Déroulement de la campagne

La campagne de 2009 a eu lieu les 5 et 6 octobre, à la suite d'un événement pluvieux de moindre importance. 7 mm environ sont tombées sur la banlieue est de Paris entre 9:00 et 12:00 le 5 octobre, puis 5 mm de nouveau entre 6:00 et 9:00 le 6 octobre. A la différence de la situation précédente, le secteur étudié comporte de nombreux points de rejets dont certains sont des cours d'eau urbains pérennes très fortement impactés par le ruissellement sur les surfaces urbaines, et d'autres des rejets du réseau d'assainissement séparatif du secteur, qui souvent reprennent également les eaux d'anciens ruisseaux. Deux importantes usines de traitement des eaux usées sont situées sur le secteur d'étude, et déversent en Marne, celle de Saint Thibaut des Vignes, et celle de Marne-Aval. Toutes deux sont alimentées par un réseau d'eaux usées séparatif et sont peu affectées par les événements pluvieux.

Parmi ces points d'apports à la Marne, les trois cours d'eau ayant les plus grands bassins versants ont été spécifiquement suivis, il s'agit de la Beuvronne, de la Gondoire et du Morbras. Etant donné le nombre de points à suivre, et la difficulté d'y installer des équipements de prélèvement (sites complètement ouverts), la campagne a été organisée par des séries de rotations sur les sites et des prélèvements ponctuels, à la fois sur les affluents et sur la Marne. Les superficies des bassins versants échantillonnés sont de 166 km<sup>2</sup>, 49 km<sup>2</sup> et 52 km<sup>2</sup> respectivement pour la Beuvronne, la Gondoire et le Morbras, pour un bassin versant total de 590 km<sup>2</sup> entre Trilbardou et la confluence de la Marne avec la Seine. La bassin de la Marne à l'amont de Trilbardou couvre une superficie de plus de 12000 km<sup>2</sup>.

Etant donnée la complexité des rejets, dans le secteur il n'était pas possible de suivre une masse d'eau bien définie comme au cours de la campagne de 2008 à Clichy. Le plan d'échantillonnage adapté permettra cependant de décrire quantitativement la qualité des eaux de la Marne et de ses affluents en période de pluie, et la confrontation des volumes d'eau mis en jeux et des concentrations, bien qu'incomplètement connus, permettra un bilan approché. Les affluents ont été échantillonnés 5 à 6 fois depuis 12:00 le 5 octobre, jusqu'à 4:00 à 8:00 le 6 octobre en fonction des écoulements observés. La Marne a été échantillonnée en suivant autant que faire se peut le transit des masses d'eau contaminées, à partir d'une estimation des temps de transit de l'eau dans le secteur (voir figure 3).

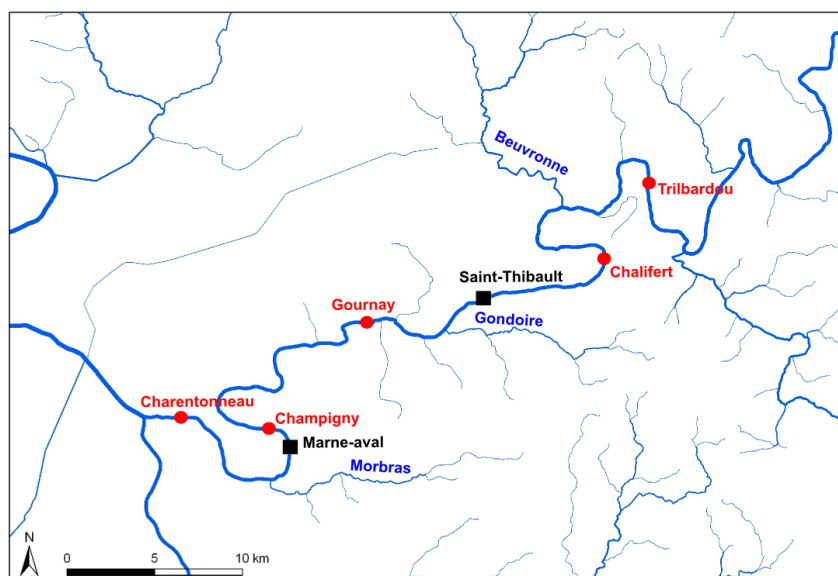


Figure 2 : Positionnement des points de mesure au sein du bassin versant urbanisé de la Marne. Les stations de mesure sont figurées par des points rouges. Les affluents suivis au niveau de leur exutoire dans la Marne sont nommés sur la carte. Les exutoires des deux stations d'épuration sont figurés par des carrés noirs.

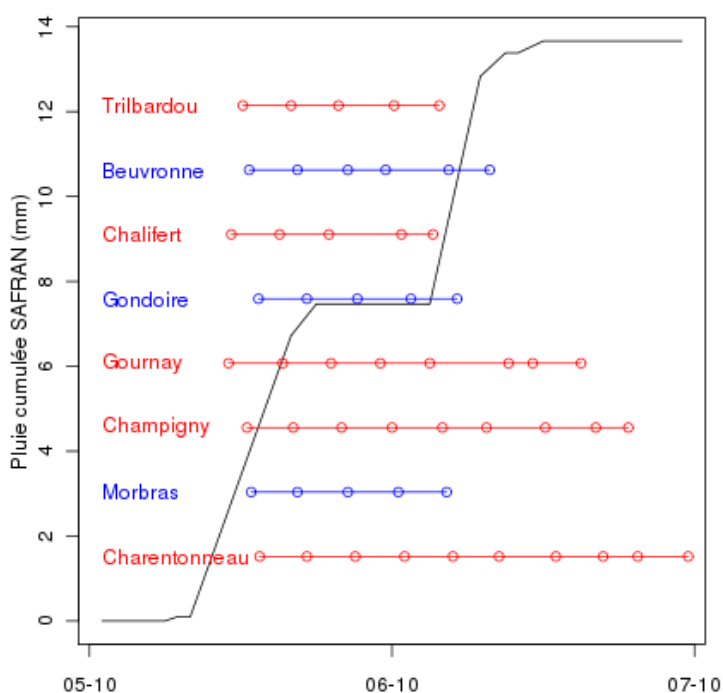


Figure 3 : Les périodes d'échantillonnage pour chacune des stations de mesure. Les affluents sont figurés en rouge, les points suivis en Marne en bleu. Chaque ligne horizontale représente la période et les instants d'échantillonnage.

La campagne en Marne de 2009 a été perturbée par un événement inattendu, à savoir la vidange de trois biefs de navigation à Meaux, Isle les Meldeuses et Saint Jean les deux Jumeaux. A partir de la superficie des biefs, et de l'évolution de la hauteur d'eau avant et après la vidange, le volume d'eau total qui a été vidangé est estimé à près de 3 millions de m<sup>3</sup>. La figure 4 représente les débits mesurés à Gournay (station fonctionnant sur la base d'un courantomètre à ultrasons depuis 2008) et les pluies estimées par l'analyse SAFRAN sur le secteur (Vidal et al., 2003, Quintana-Segui et al., 2008). Elle illustre à la fois la forte augmentation des débits survenue entre le 4 et le 7 octobre 2010, et la diminution des débits survenue entre le 15 et le 18 octobre au moment du remplissage des biefs amont. Les excès de volume dus à la fois au délestage et à la pluie (4 au 7 octobre), puis le déficit dû au remplissage des biefs (15 au 18 octobre) sont estimés à 5.87 millions de m<sup>3</sup> et 2.93 millions de m<sup>3</sup> respectivement. La deuxième valeur est tout à fait cohérente avec le volume estimé des biefs, et la première suggère par différence que l'excédent de volume due à la pluie était d'environ 2.93 millions de m<sup>3</sup>. Ce volume correspond à 41% du volume de pluie total (~12 mm) ramené au 590 km<sup>2</sup> du bassin versant local (Marne urbanisée dans l'agglomération parisienne), ce qui semble très excessif, car d'une part une partie significative du bassin versant est situé à l'aval de la station de Gournay, et d'autre part il est fort peu probable que le coefficient d'imperméabilisation dans ce secteur de banlieue parisienne dépasse 40%. L'examen des événements pluvieux estivaux isolés des 10 dernières années (figure 6a) montre que la lame d'eau de 7 mm puis de 5 mm des 5 et 6 octobre auraient pu occasionner des sur-débits de pointe de 10 et 20 m<sup>3</sup>/s, mais ces points sont trop brèves pour expliquer une augmentation moyenne de 14 m<sup>3</sup>/s sur plus de deux jours, le volume attendu n'étant que d'environ 400000 m<sup>3</sup> (figure 6b). Il est donc plausible que d'autres surfaces contributives ont fait croître les débits à Gournay durant la période du 4 au 6 octobre 2011. Elles n'ont cependant pas été clairement identifiées, le débit du Grand Morin notamment n'ayant que très faiblement augmenté entre le 4 et le 6 octobre (date de sa pointe de débit), de 2 m<sup>3</sup>/s à 2.25 m<sup>3</sup>/s.

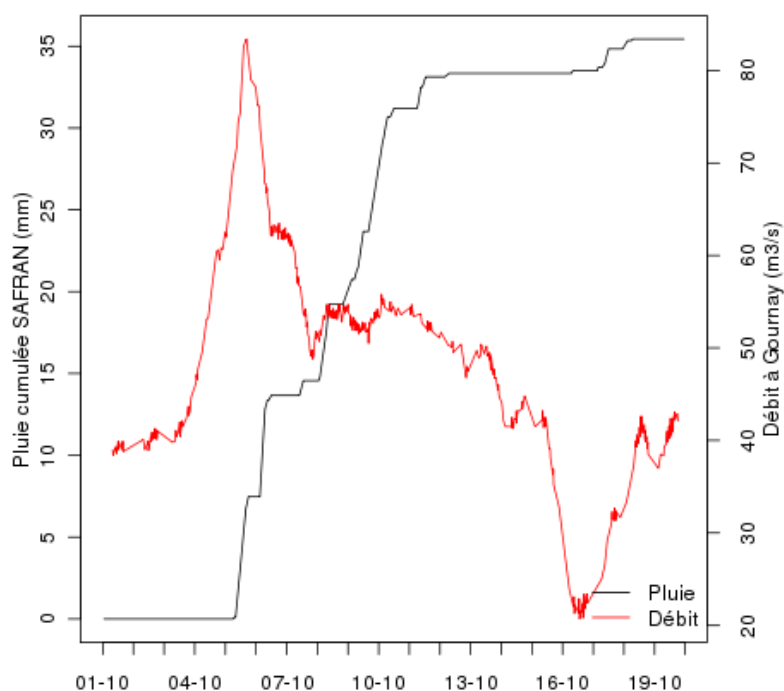


Figure 4 : Débit de la Marne à Gournay (données DIREN, station Ultrasons) et pluie estimée sur le bassin versant (analyse SAFRAN)

Le début d'impact de l'épisode pluvieux sur la qualité des eaux est bien visible sur les séries de données de conductivité au niveau de la prise de d'eau de l'usine de Neuilly sur Marne (données aimablement fournies par le SEDIF). Le volume d'eau total passé durant l'épisode de fort débit à partir du début d'impact de la pluie était de 13.4 millions de m<sup>3</sup>, et 9 millions de m<sup>3</sup> durant la période échantillonnée à Gournay. Sur cette base, le facteur de dilution des apports de temps de pluie était d'environ 5% à Gournay. Il a certainement augmenté dans les secteurs échantillonnés plus à l'aval en raison des apports supplémentaires d'eaux de ruissellement, mais nous n'avons aucune donnée pour le préciser.

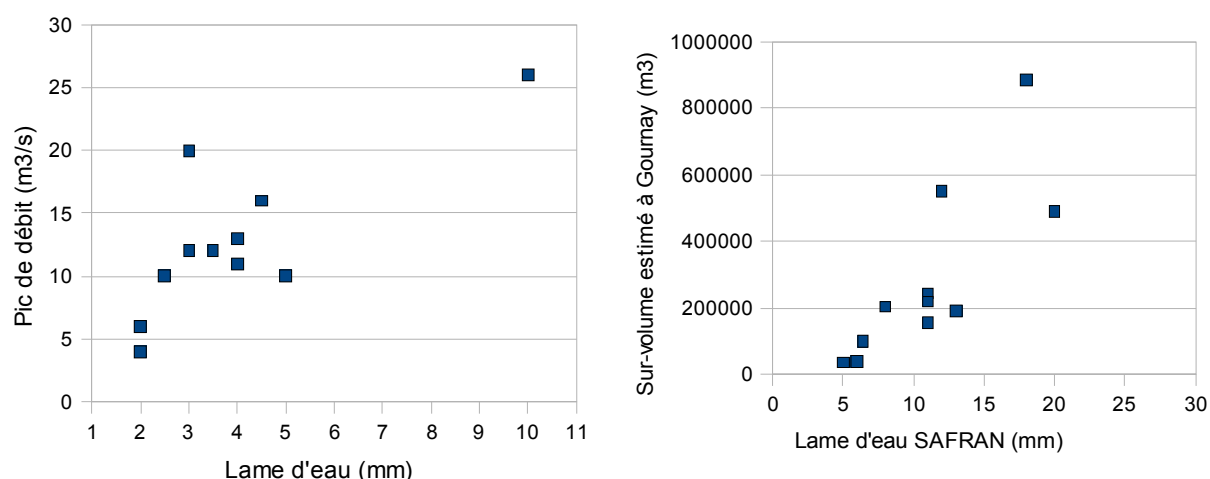


Figure 6 : Pointes de débit et volumes excédentaires mesurés à la station de Gournay pour des pluies estivales isolées au cours des dix dernières années. Les débits ont été mesurés par le DIREN Ile-de-France et les pluies ont été estimées par Météo-France grâce au système d'analyse SAFRAN. Nous avons utilisées les pluies estimées sur une superficie de 576 km<sup>2</sup> (9 mailles de 64 km<sup>2</sup>) recouvrant la zone d'étude.

### 1.2.2 Les concentrations obtenues en Marne en temps de pluie.

La tableau 1 donne les valeurs moyennes mesurées en Marne et dans ses principaux affluents urbains par temps sec et au cours de la période de pluie des 5 et 6 octobre 2009, pour les différentes familles de contaminants mesurées. En moyenne sur les trois cours d'eaux affluents, les augmentations sont très élevées pour les PBDE (facteur 6 pour le BDE-47 ou 9 pour le BDE-99). Nous n'avons hélas pas de données pour le BDE-209, le plus fortement particulière et le plus concentrée en général. Pour les HAP, l'augmentation dans les affluents est d'un facteur 5 à 6 en moyenne, comme pour le bisphénol-A. Pour d'autres familles comme les PCB ou les alkylphénols, l'augmentation est apparue plus modérée (facteur 2 à 3), sauf pour les nonylphénols monoéthoxylés (NP1EO), qui sont en principe plutôt traceur des eaux usées, ce qui suggérerait l'existence de branchements déficients. Les phatlates sont la famille dont les concentrations augmentent le moins dans les affluents par temps de pluie, seulement de 20 à 30 %.

Les observations faites dans la Marne, en moyenne pour toutes les stations, sont pour l'essentiel en bonne cohérence avec éléments acquis sur les affluents. En supposant les concentrations mesurées en temps de pluie dans les trois rivières urbaines et avec une dilution de 5 à 10%, les concentrations attendues en Marne ont été calculées (voir tableau 1). Nous nous sommes restreints aux produits ou familles de produits pour lesquels aucun problème de limite de détection ne venait perturber les évaluations. Pour la plupart des contaminants, les concentrations mesurées en Marne par temps de pluie sont en bon accord. Des différences notables apparaissent cependant pour les PCB dont le niveau en Marne en temps de pluie est très supérieur à ce qui était attendu. De fait les concentrations moyennes de PCB sont très influencées par une seule station, ce qui rend la moyenne peu représentative.

Tableau 1 : Teneur moyenne en Marne par temps sec 19.10.2010, pour les 5 stations échantillonnées. Teneur moyenne par temps pluie en Marne (5-6.10.2010) pour les 5 stations échantillonnées. Teneurs moyenne le 19.10.2010 et les 5 et 6 octobre 2010 dans la Beuvronne, la Gondoire et le Morbras. DEP : DiéthylPhthalate, DEHP : diéthylhexylphthalate, PBDE : PolyBromoDiphénylEther, BDE : BromoDiphénylEther, NP : Nonylphénol, NP1EO : Nonylphénol-1-éthoxylé, NP2EO : Nonylphénol-2-éthoxylé, NP1EC : Nonylphénol-1-carboxylé

	Marne sec	Marne Pluie	Affluents sec	Affluents pluie	Teneurs attendues en Marne**
<b>Phtalates</b>					
DEP	0.65	0.82	1.06	1.29	0.7 à 0.8
DEHP	0.63	0.73	0.79	1.02	0.65 à 0.75
$\Sigma$ 7 PCB	0.67	4.26	3.11	8.09	1 à 1.5
<b>PBDE</b>					
BDE 47	0.02	0.05	0.06	0.4	0.04 à 0.06
BDE 99	0.01	0.03	0.04	0.32	0.02 à 0.04
$\Sigma$ tri-hepta BDE	0.02	0.1	0.13	0.98	0.07 à 0.12
<b>HAP</b>					
Fluoranthène	6.07	15.19	12.49	72.21	10 à 13
Pyrène	4.3	15.2	12	79.2	8 à 12
Benzo(ghi)pérylène	2.2	4.3	6.6	51.8	5 à 7
$\Sigma$ 15 HAP	38.6	80.3	78.9	437	60 à 80
<b>Alkylphénols</b>					
NP	149.4	103.5	106.2	205.4	160 à 170
NP1EO+NP2EO	83.8	119.7	67.9	410.2	100 à 125
NP1EC	66.7	87.7	337	706.1	100 à 140
Bisphénol A*	27.3	44.7	42.2	328.4	45 à 60

\* Concentration dissoute uniquement, pas de données sur les particules

\*\* Pour des dilutions de 5 à 10%

Dans la Marne, des évolutions amont aval en temps de pluie sont particulièrement notable pour le bisphénol-A (dissous) qui passe de 24 ng/L à Trilbardou à 89 ng/L à Charentonneau. Les valeurs sont plus élevées que

par temps sec, restent nettement inférieures aux concentrations dans les cours d'eau très urbanisés, et l'évolution positive d'amont en aval peut être interprétée comme le signal cumulé des apports successifs des divers apports urbains. Le même phénomène est très visible également pour les 2 PBDE et les 3 HAP avec une légère différence à Charentonneau dont les concentrations de temps de pluie tendent à diminuer. Deux arguments militent en faveur d'un effet lié à une sédimentation des MES : d'une part l'effet n'existe pas pour le bisphénol-A qui est mesuré seulement sur la phase dissoute, et d'autre part il n'existe pas non plus sur la fraction dissoute des HAP et PBDE pour lesquelles Charentonneau est systématiquement plus élevée que Champigny. Pour ces composés également, teneurs de temps de pluie en Marne sont nettement plus élevées que les teneurs de temps sec et les teneurs dans affluents de temps de pluie sont les plus élevées de toute la série des données. Pour tous ces composés, les effets du temps de pluie sont extrêmement nets (bisphénol-A, HAP, PBDE).

Pour les deux phtalates retenus (DEP et DEHP) les différences entre temps sec et temps de pluie sont limitées également, les profils étant très semblables, mêmes ordres de grandeurs de concentrations et même tendance à l'augmentation d'amont en aval. Dans le cas des PCB, la forte moyenne de temps de pluie est due à une seule valeur très élevée à la station de Champigny, il est donc difficile de conclure.

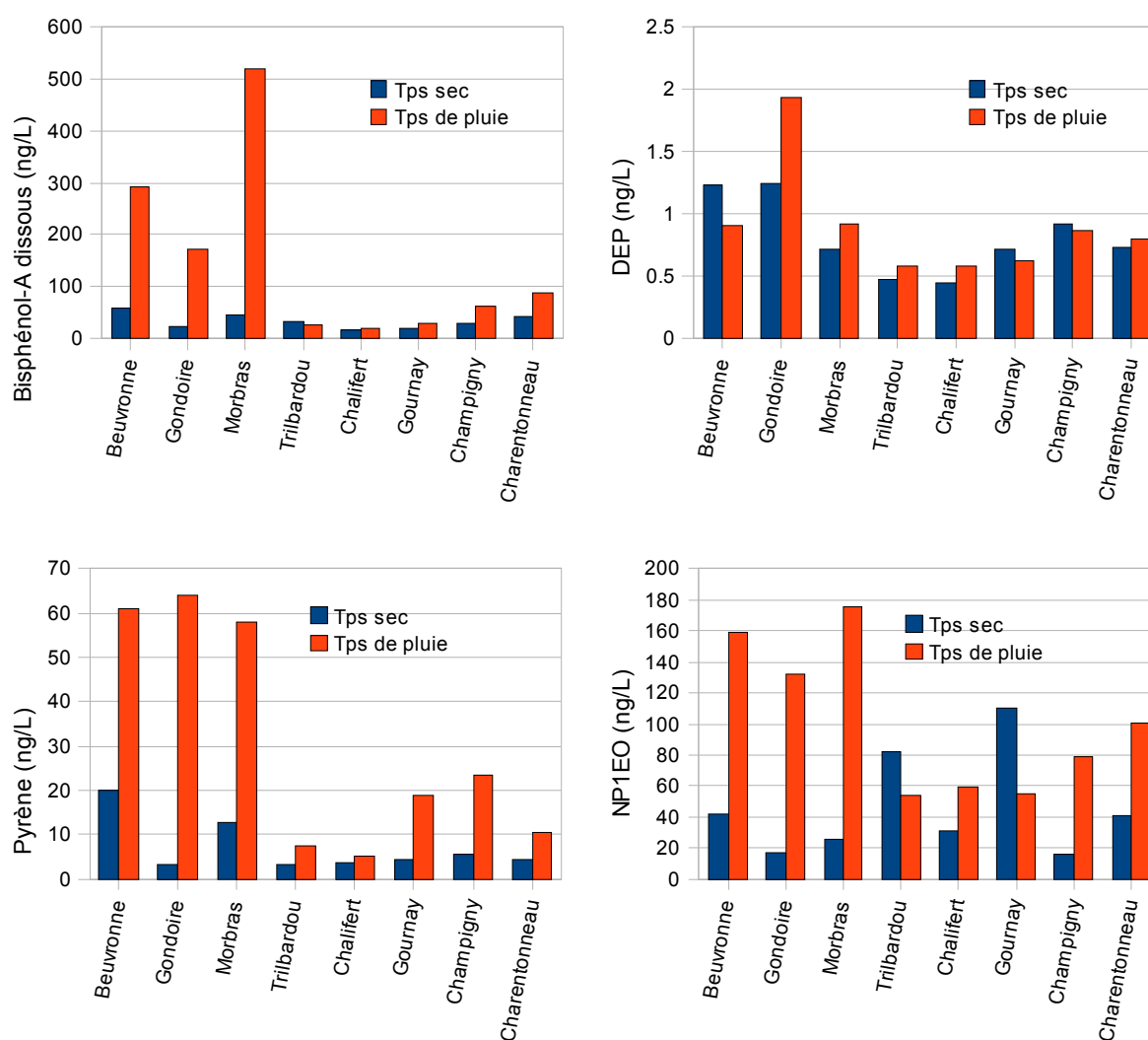


Figure 7 : Exemples de profils de concentration en temps sec (19.10.2010) et en temps de pluie (échantillons moyens de 5-6.10.2010) dans des affluents urbanisés de la Marne (Beuvronne, Gondoire, Morbras) et dans la Marne à la traversée de la banlieue parisienne (Trilbardou, Chalifert, Gournay, Champigny, Charentonneau).

En ce qui concerne la famille des alkylphénols, pour lesquels nous ne disposons sur des concentrations dissoutes, les résultats sont assez variables d'un composé à l'autre. Le NP2EO suit le schéma cohérent, avec un net effet des apports de temps de pluie, déjà observé pour le bisphénol-A, les HAP et les PBDE. Il en est sensiblement de même pour le NP1EC, avec cependant un déficit en Marne par rapport aux concentrations

attendues. Au contraire, pour le NP et le NP1EO, les différences entre le temps sec et le temps de pluie sont peu visibles et les tendances d'amont en aval trop peu marquées pour qu'on puisse conclure.

Les teneurs en métaux dissous et en métaux labiles ont fait l'objet d'un rapport préalable (Louis et al., 2010). Le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc et le plomb ont été suivis. Deux campagnes de temps sec avaient été organisées pour les métaux, les 23 et 29 septembre. Dans le secteur amont du tronçon étudié, par temps de pluie, les concentrations observées étaient presque identiques aux concentrations obtenues par temps sec. Nous nous intéresserons donc particulièrement à la station aval (Charentonneau) et aux apports par les trois cours d'eau (Beuvronne, Gondoire et Morbras). Les concentrations les plus élevées à Charentonneau ont été atteintes une vingtaine d'heures après le début de la pluie, nous prendrons cette période comme référence pour le temps de pluie. La tableau suivant résume les concentrations moyennes obtenues.

	Marne, Charentonneau, temps sec	Marne, Charentonneau, temps de pluie	Moyenne affluents, temps sec	Moyenne affluents, temps de pluie	Concentration attendue en Marne avec dilution de 10%
Co	0.15	0.3	0.3	1	0.25
Ni	1.1	1.5	2.1	2.6	1.4
Cu	0.8	1.8	1.9	4.8	1.3
Zn	3.2	5	7.8	17	4.9
Pb	0.9	1	0.3	1.1	1

Tableau 2 : Concentrations dissoutes en Marne à l'aval de la zone d'étude et dans ses affluents urbains par temps sec ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (23 et 29 septembre 2009) et par temps de pluie (5-6 octobre 2009)

Toutes les concentrations sont plus élevées en temps de pluie qu'en temps sec, mais les augmentations restent modérées, de l'ordre d'un facteur 2, même pour les affluents alors que des augmentations beaucoup plus fortes avaient été obtenues pour certains composés organiques. Egalement, en temps sec comme en temps de pluie, les concentrations sont plus fortes dans les affluents, d'un facteur deux également (mis à part le plomb). Enfin, le facteur de dilution de 10% s'applique également aux métaux. On note toutefois un excédent de concentration de cuivre dans la Marne par temps de pluie (de l'ordre de 40%).

## 2 Contamination et exportation de perturbateurs endocriniens par les eaux usées et les eaux de surface à l'exutoire du bassin de l'Orge

### 2.1 Introduction

Une quantité de substances émanant essentiellement des activités anthropiques toujours plus abondantes et diversifiées, sont aujourd'hui suspectées d'exercer des effets perturbateurs endocriniens (PE) dans les écosystèmes. En effet ces composés sont susceptibles par interférence au niveau des récepteurs spécifiques des hormones naturelles, de mimer ou au contraire de bloquer leur action (Brouwers et al. 2010). Sont concernés des produits de synthèse répandus dans notre environnement quotidien, revêtements, emballages, aliments, médicaments, cosmétiques, etc.... Ces micropolluants organiques présentent en effet des caractéristiques physico-chimiques (notamment des pressions de vapeur saturantes relativement élevées) avec comme conséquence leur propagation dans l'atmosphère et leur transfert subséquent dans les différents compartiments de l'environnement.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier plusieurs familles de contaminants PE : les polychlorobiphényles (PCB) encore rencontrés malgré leur interdiction depuis 30 années environ, les éthers de diphenyle bromés (PBDE) ignifugeants de nombreux équipements, les phtalates utilisés comme plastifiants dans les polymères, le bisphénol A présent dans les polycarbonates et les résines époxy, les alkylphénols, agents tensio-actifs et enfin, les HAP générés au cours de processus de combustion. L'étude a été réalisée sur le bassin versant de l'Orge représentatif d'une zone à prédominance agricole en tête de bassin et urbaine avec une forte pression anthropique à l'aval et qui reçoit une contamination de fond provenant des retombées atmosphériques, du ruissellement et des rejets de station d'épuration (STEP).

Plusieurs objectifs ont été suivis :



- appréhender la variabilité des niveaux de contamination sur 2 années, de novembre 2008 à novembre 2010, par les PE des différents groupes, à l'exutoire du bassin versant de l'Orge ainsi que dans les eaux usées.
- estimer la dynamique de la contamination des eaux de surface et des eaux usées par temps sec et temps de pluie.
- évaluer le potentiel PE de cette association de contaminants, par bio-analyses à partir de tests d'activation chimique de l'expression du gène de la luciférase (CALUX) pour les hormones estrogéniques et thyroïdiennes.

## 2.2 Matériels et méthodes

Notre étude a été réalisée de novembre 2008 à novembre 2010 sur l'Orge à l'exutoire du bassin versant au site de Viry-Châtillon (48°40' N ; 2°21' E), pour le recueil des eaux de surface et sur le collecteur d'Athis Mons (48°42' N ; 2°23' E) raccordé à la station d'épuration de Valenton, pour les eaux usées.

Plusieurs familles de composés ont été étudiées (Tableau 1):

- plastifiants : phtalates (Phta), bisphénol A (BPA)
- composés halogénés retardateurs de flamme, polychlorobiphényles (PCB) et polybromodiphényls éthers (PBDE)
- surfactants non-ioniques, alkylphénols (AP)
- hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Tableau 1 : Composés étudiés

Phta	di-methyl phthalate (DMP), di-ethyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), di-n-butyl phthalate (DnBP), butyl-benzyl phthalate (BBP), di-ethyl-hexyl phthalate (DEHP) and di-n-octyl phthalate (DnOP)
PCB	#18 #28 #33 #52 #44 #70 #101 #110 #77 #118 #153 #105 #138 #187 #128 #180 #170 #194 #195 #199 #206  7 norme CEE : $\Sigma$ #28 + #52+#101+#118+#138+#153+#180  Dioxine-like : $\Sigma$ # 28, #33, #70, #77, #105, #118, #170
PBDE	BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183, BDE 209
HAP	acénaphthylène (ACY), acénaphène (ACE), fluorène (FLU), phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FTH), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène* (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène* (BbF), benzo(k)fluoranthène* (BkF), benzo(a)pyrène* (BaP), dibenz(a,h)anthracène* (DahA), benzo(ghi)pérylène (BghiP) <sup>o</sup> , indéno(1,2,3,c-d)pyrène* (IcdP)  * HAP cancérogènes
AP	Nonylphénols (NP), Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO) Octylphénol (OP), Octylphénol monoéthoxylé (OP1EO), Octylphénol diéthoxylé (OP2EO)

Le protocole commun de traitement des échantillons pour les PCB, les PBDE, les HAP et les phtalates, mis au point au cours de la phase V du Piren a été utilisé (Figure 1).

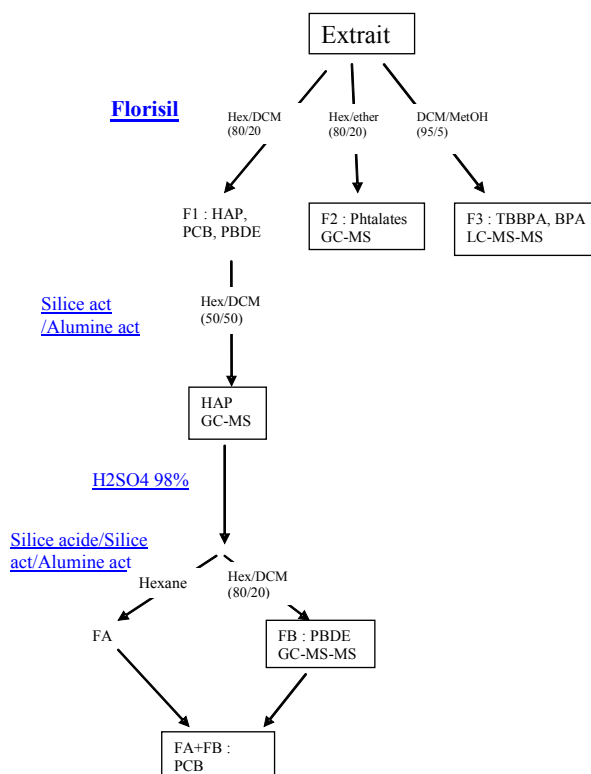


Figure 1 : Protocole analytique pour l'analyse multi-résidus (PBDE +PCB + HAP + Phta)

Pour les AP et le BPA, le protocole analytique est détaillé dans Cladière *et al.* (2010).

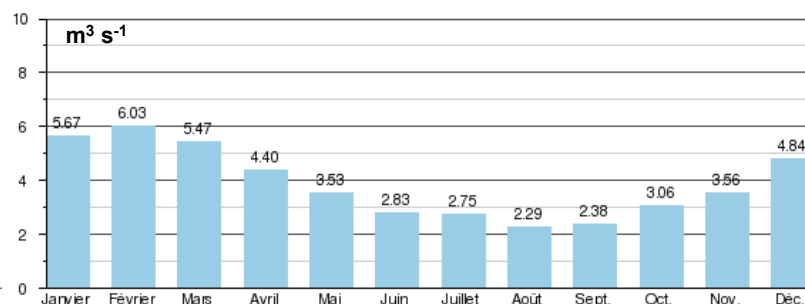
Le potentiel d'activité estrogénique de la phase dissoute des eaux de surface et des eaux usées, a été estimé par bio essais d'activation de l'expression du gène de la luciférase (CALUX). Le test a été réalisé sur des cultures de cellules de cancer mammaire humain génétiquement modifiées par transfection d'un gène rapporteur à la luciférase qui permet d'évaluer l'activité transcriptionnelle de l'isoforme  $\alpha$  du récepteur aux estrogènes (ER  $\alpha$ ). Cette technique a été décrite en détail par Oziol *et al.* (2010). Les résultats sont exprimés en concentrations de chacun des composés ayant induit une réponse agoniste de 50% de l'induction maximale. Les techniques mises en œuvre permettent d'une part de connaître le potentiel perturbateur estrogénique au niveau transcriptionnel des échantillons d'eau et d'autre part, leur niveau de concentration en estrogènes naturels déterminé par analyse chimique.

Tableau 2 : Rappel des différentes méthodes analytiques

	analyse	Volume échantillon	Phase analysée	méthode
	Phta	3.5 L	dissous+particulaire	GC_MS
	BPA	2 L	dissous+particulaire	LC_MS_MS
	AP	2 L	dissous+particulaire	LC_MS_MS
chimie	PBDE + TBBPA	3.5L	dissous+particulaire	GC_MS_MS
	PCB	3.5L	dissous+particulaire	GC_MS
	HAP	3.5L	dissous+particulaire	GC_MS
	estrogènes	1 L	dissous	GC_MS_MS
biologie	ER $\alpha$	1 L	dissous	MELN

Le débit de l'Orge est suivi à Morsang-sur-Orge, à peu de distance de sa confluence avec la Seine, depuis 1964, par la DIREN (Figure 2). Le bassin versant de la rivière y est de 922 km<sup>2</sup> sur un total de 952 km<sup>2</sup> pour l'ensemble du bassin. Le débit moyen interannuel à cette station est de 3,9 m<sup>3</sup>. s<sup>-1</sup>. Le débit moyen au cours de notre étude a été de 3.41 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. L'Orge présente des fluctuations saisonnières de débit, avec des hautes eaux d'hiver-printemps portant le débit mensuel moyen à un niveau de 4,45 à 6,02 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, de novembre à mai inclus (avec un maximum en janvier-février) et des basses eaux d'été, de juin à octobre, avec un minimum mensuel moyen de 2,29 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, en août.

Figure 2 : Débit moyen interannuel (en m<sup>3</sup>/s) mesuré à la station hydrologique de Morsang-sur-Orge - données calculées sur 42 ans



Les conditions hydrologiques : débit de l'Orge et pluviométrie au cours de la période d'étude sont indiquées sur la Figure 3.

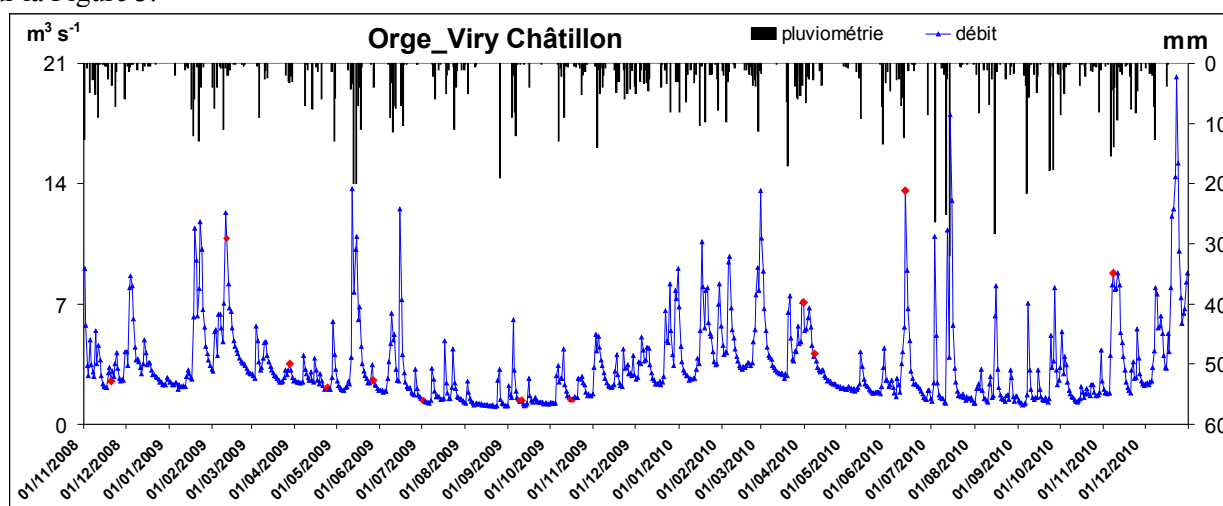


Figure 3 : Conditions hydrologiques au cours de la période d'étude (les prélèvements sont signalés par un losange rouge)

Les valeurs de débit du collecteur d'Athis Mons ont été estimées à partir des données de la station de relevage de Crosne, fournies par le SIAAP. Les valeurs de débit utilisées pour Viry-Châtillon sont les données de la station de mesure de Morsang-sur-Orge disponibles sur <http://www.hydro.eaufrance.fr>.

Au cours des périodes de temps de pluie, on observe une corrélation significative ( $p < 0.001$ ) entre le débit journalier de l'Orge et la hauteur des précipitations des 72 heures précédant la mesure de ce débit. Pour les eaux usées, collectées en réseau séparatif, la corrélation est moins importante et la pente de la droite plus faible. Ce résultat permet d'estimer les apports par ruissellement à l'Orge et au collecteur d'eaux usées. Cependant les apports aux eaux usées par temps de pluie restent faibles à raison de l'ordre de 0.9% par mm de pluie (Figure 4).

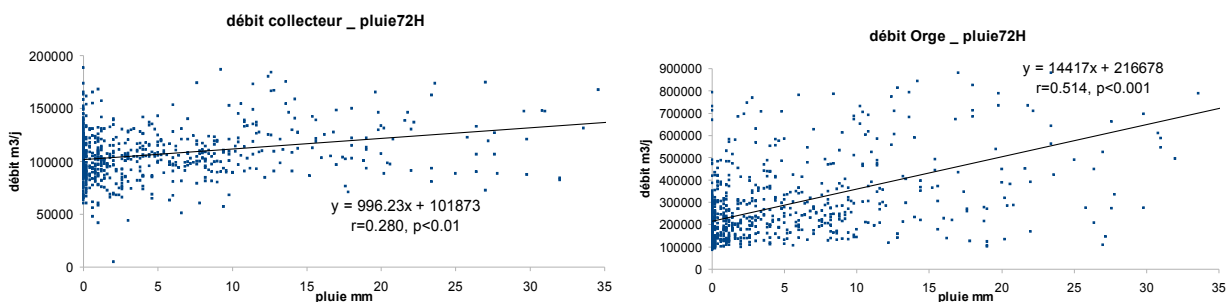


Figure 4 : Evolution du débit du collecteur d'eaux usées et du débit de l'Orge avec la pluie cumulée sur 72 heures précédant la mesure de débit

Pour définir les conditions de temps sec et de temps de pluie, 3 paramètres ont été pris en compte : la saison, le débit de l'Orge et la pluviométrie.

Les valeurs de débit ont été réparties en 4 conditions en fonction de la saison : hautes eaux de temps sec (pluviométrie nulle les 24h précédant le prélèvement) et de temps de pluie en hiver ; basses eaux de temps sec (pluviométrie nulle les 24h précédant le prélèvement) et de temps de pluie en été.

Pour les 2 conditions de temps de pluie, les valeurs de pluviométrie ont été considérées sur 3 périodes : sur les 24h, 48 h et 72 h précédant le prélèvement. Les valeurs seuils prises en compte ont été > 1 mm pour les 24 h > 1.4 mm pour les 48h et > 2.6 mm pour les 72h précédentes.

Ainsi ces 3 conditions réunies ont permis de déterminer pour chaque jour de la période d'étude l'appartenance à une des 2 séries : temps sec (183 jours), temps de pluie (574 jours).

Les flux annuels ont été calculés à partir de concentrations moyennes appliquées aux 2 séries.

## 2.3 Résultats - Discussion

### 2.3.1 Rappel des premières études sur l'Orge amont et la Prédecelle

Une première étude en début de phase V du Piren sur le bassin amont de l'Orge avait montré le rôle prépondérant du ruissellement dans les apports de contaminants en tête de bassin pour 3 familles de composés étudiés (HAP, PBDE et Phta) ainsi que l'impact d'une station d'épuration sur la qualité de l'eau de la Prédecelle pour les PBDE. Le niveau de contamination de ce sous-bassin était du même ordre de grandeur que celui de la Seine de Paris à Poses (Dargnat, 2008).

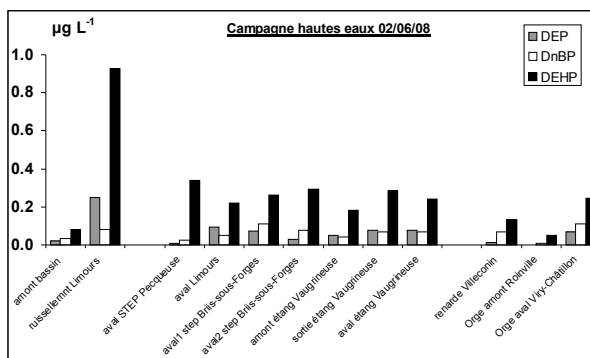


Figure 5 : Evolution du DEHP, du DEP et du DnBP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans la Prédecelle et l'Orge au cours de la campagne de hautes eaux du 02/06/08.

### 2.3.2 Variabilité des niveaux de contamination par temps sec et temps de pluie

La directive cadre sur l'eau du 16 décembre 2008 (2008/105/CE) établit de nouvelles dispositions concernant les substances retenues comme prioritaires avec des normes de qualité environnementale (NQE) en moyenne

annuelle admissible (MA) et des NQE en concentration maximale admissible (CMA) pour des concentrations totales dans l'échantillon entier. Les NQE ont été dépassées par temps de pluie pour le DEHP avec une moyenne de  $1.5 \mu\text{g.L}^{-1}$  ainsi que pour le NP  $0.37 \mu\text{g.L}^{-1}$  et pour le BghiP+IcdP  $0.015 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Tableau 3).

Tableau 3 : NQE pour les composés étudiés

composé	NQE MA $\mu\text{g.L}^{-1}$	NQE CMA $\mu\text{g.L}^{-1}$
DEHP	1.3	
BDE (28, 47, 99, 100, 153, 154)	0.0005	
NaP	0.05	
Ant	0.1	0.4
FTH	0.1	1
BaP	0.05	0.1
BbF		
BkF	$\Sigma = 0.03$	
BghiP		
IcdP	$\Sigma = 0.002$	
NP	0.3	2
OP	0.1	

Les concentrations des différentes familles de composés dans l'Orge et les eaux usées ainsi que leur répartition en phase particulaire dépendent de leurs caractéristiques moléculaires comme le poids moléculaire et le log de Kow (Tableau 4). Le BPA, les AP et les Phta avec des log Kow plus faibles sont moins présents en phase particulaire que les PCB, PBDE et HAP (Figure 6).

Tableau 4 : Caractéristiques moléculaires des différentes familles de contaminants

composé	PCB	PBDE	HAP	Phta	AP	BPA
masse moléculaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	189 - 499	407 - 959	128 - 276	194 - 391	OP 206 NP 220	228
log Kow	5.5 - 7.2	5.9 - 7	3.36 - 6.5	1.61 - 8.06	4.1 - 4.53	3.5

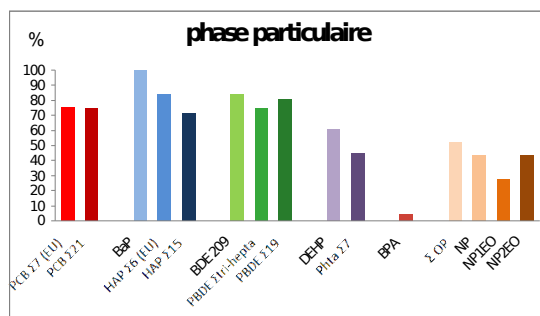


Figure 6 : Répartition des composés étudiés en phase particulaire

### Phtalates

Les phtalates dans l'Orge comme dans d'autres cours d'eau anthropisés, ont été les plus abondants, suivis des AP, des HAP et enfin des PCB et des PBDE (Figures 7, 8, 9, 10).

Concernant les eaux de surface, différentes études en Europe ont montré des valeurs cohérentes pour le DEHP:  $0,28$  à  $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ , en Italie (Vitali *et al.*, 1997) ;  $0,08$  à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  en Allemagne (Fromme *et al.*, 2002) ;  $0,3$  à  $1,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  en Suède (Thurén, 1986).

Par contre, en Amérique du Nord des niveaux de concentration en DEHP beaucoup plus faibles ont été mesurés: de  $0,01$  à  $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ , aux Etats-Unis (De Leon *et al.*, 1986) et de  $2 \cdot 10^{-4}$  à  $0,270 \mu\text{g.L}^{-1}$  au Canada

(Fromme *et al.*, 2002), ce qui pourrait être en relation avec de vastes zones inhabitées dans les bassins versants concernés.

Dans une étude réalisée au Pays-Bas, Peijnenburg *et al.* (2006) ont rapporté dans des zones anthropisées, des concentrations en DEHP (0,05 à 4,96  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de même ordre que notre étude. Des concentrations du même ordre de grandeur ont été rapportées par Peñalver *et al.* (2001), pour des eaux de l'Ebre (Espagne) de 1,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le DEHP.

Sous l'influence du temps de pluie, on observe des concentrations de Phta dans l'Orge 2 fois plus élevées que par temps sec (3272 contre 1557  $\text{ng.L}^{-1}$ ). Ces résultats illustrent les apports par ruissellement et dépôts atmosphériques en milieu urbain de ces composés.

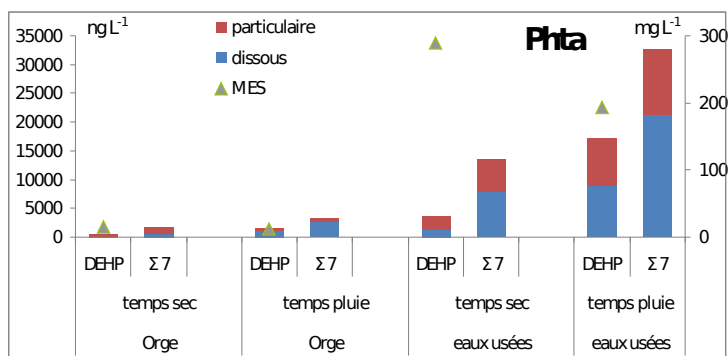


Figure 7 : Concentrations en Phta dans les eaux de l'Orge et les eaux usées par temps sec et par temps de pluie

Par temps de pluie les flux de Phta dans l'Orge et dans les eaux usées ont augmenté d'un facteur compris entre 2.4 et 4.7. Les apports ont été essentiellement par la phase dissoute en ce qui concerne l'Orge et par la phase particulaire pour les eaux usées (Tableau 5). Les quantités transportées par les eaux usées restent prépondérantes avec des apports importants par le ruissellement.

Tableau 5 : Flux de Phta dissous et particulaire (g/jour) par temps sec et temps de pluie dans l'Orge et les eaux usées

	g/jour	dissous		particulaire		Eau brute	
		DEHP	Σ7	DEHP	Σ7	DEHP	Σ7
Orge	tps sec	123	531	411	1028	534	1557
	tps pluie	1031	2683	488	590	1519	3273
Eaux Usées	tps sec	896	5329	1513	3710	2409	9039
	tps pluie	5838	14197	5641	7593	11479	21790
EU/Orge	tps sec	7	10	4	4	5	6
	tps pluie	6	5	12	13	8	7

### PCB\_PBDE

Concernant les PCB et les PBDE majoritairement liés aux particules, on observe une chute des concentrations par temps de pluie à la fois dans l'Orge et les eaux usées corrélée à l'évolution des MES (Figure 8).

Les concentrations en  $\Sigma$  tri-hepta BDE dans les eaux de l'Orge étaient comprises entre 110 et 320  $\text{pg L}^{-1}$  ce qui est comparable aux données de Chen et al (2010) dans la rivière Pearl en Chine. Du fait de leur caractère hydrophobe marqué ( $\log K_{ow}$  5 à 10 – Braekevelt et al., 2003), les PBDE présentent une forte affinité pour les matières en suspension (de Boer et al., 2003 ; Stapleton et Baker, 2003).

Les concentrations en PCB dans les eaux de l'Orge de 6 à 9  $\text{ng.L}^{-1}$  sont voisines de celles qui étaient observées à Marnay sur Seine en 1996 (Blanchard et al., 1999).

Les concentrations en PCB dans les eaux usées de 19 à 26  $\text{ng.L}^{-1}$  sont similaires à celles rapportées par Blanchard et al (2004) pour des eaux usées raccordées à la STEP Seine Aval.

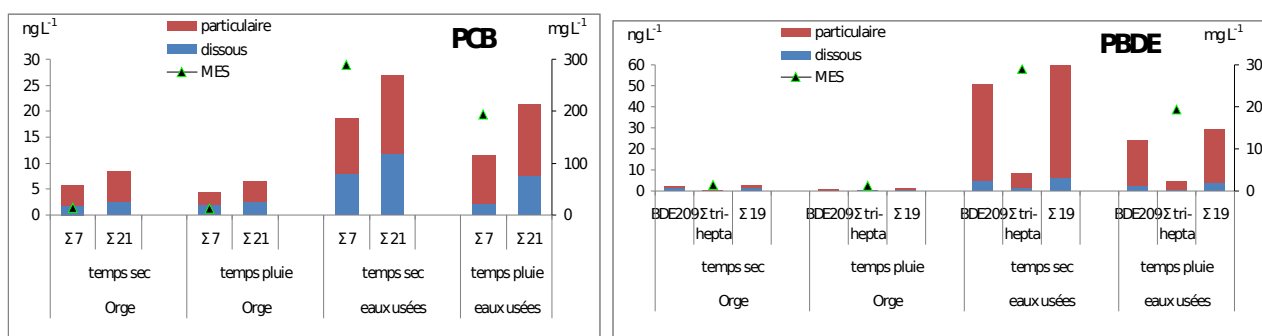


Figure 8 : Concentrations en PCB et PBDE dans les eaux de l'Orge et les eaux usées par temps sec et par temps de pluie

Tableau 6 : Flux de PBDE et PCB dissous et particulaire (g/jour) par temps sec et temps de pluie dans l'Orge et les eaux usées

		dissous			particulaire			eau brute		
		BDE 209	Σ tri-hepta	Σ 19	BDE 209	Σ tri-hepta	Σ 19	BDE 209	Σ tri-hepta	Σ 19
Orge	tps sec	0.20	0.02	0.22	0.17	0.04	0.21	0.37	0.06	0.43
	tps pluie		0.16	0.15	0.41	0.09	0.50	0.47	0.20	0.67
Eaux Usées	tps sec	0.61	0.14	0.75	5.07	0.76	5.83	8.11	1.23	9.34
	tps pluie	0.29	0.11	0.40	2.43	0.43	2.86	2.64	0.51	3.16
EU/Orge	tps sec	3.0	8.3	3.4	29.9	17.1	27.2	21.8	19.9	21.6
	tps pluie		0.7	2.7	5.9	5.0	5.7	5.7	2.5	4.7

		dissous		particulaire		eau brute	
		Σ 7 (EU)	Σ 21	Σ 7 (EU)	Σ 21	Σ 7 (EU)	Σ 21
Orge	tps sec	0.21	0.33	0.53	0.80	0.74	1.13
	tps pluie	0.89	1.17	1.04	1.74	1.71	2.61
Eaux Usées	tps sec	0.96	1.41	1.32	1.85	1.71	2.44
	tps pluie	0.20	0.63	1.03	1.56	1.23	2.19
EU/Orge	tps sec	4.65	4.31	2.49	2.31	2.32	2.17
	tps pluie	0.22	0.54	0.99	0.90	0.72	0.84

### HAP

Les concentrations en HAP dans les eaux brutes sont augmentées dans l'Orge par temps de pluie. Cette augmentation est liée à un enrichissement très net de la phase particulaire (x2) en relation avec un apport important par ruissellement sur les surfaces imperméables en milieu urbain (Figure 9).

Par temps de pluie, un enrichissement majeur des eaux de surface en HAP, en milieu urbain, via le ruissellement, a été rapporté par Motelay Massei (2003). Des études antérieures indiquaient des concentrations en HAP (Σ15) du même ordre de grandeur, de 12 à 230 ng.L<sup>-1</sup> dans la Seine à Paris et de 10 à 540 ng.L<sup>-1</sup> dans la Marne à Charenton le Pont (Garban et al., 2002).

Dans les eaux usées les concentrations de temps sec sont équivalentes à celles de l'Orge et le temps de pluie ne conduit qu'à une faible augmentation car nous sommes dans un réseau majoritairement séparatif bien que quelques apports par ruissellement aient lieu.

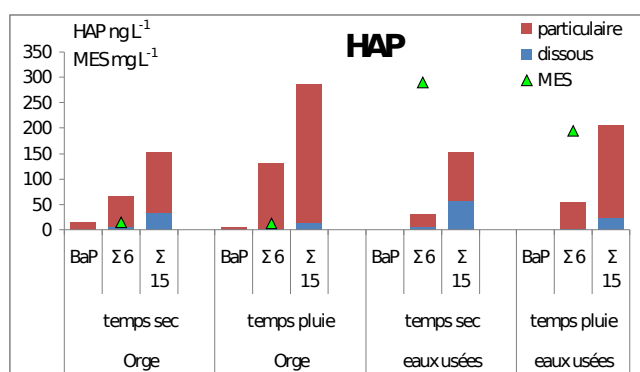


Figure 9 : Concentrations en HAP dans les eaux de l'Orge et les eaux usées par temps sec et par temps de pluie

Concernant les flux de HAP on observe des niveaux élevés pour la phase particulaire de temps de pluie dans l'Orge en relation avec l'intensité du ruissellement. Globalement les HAP sont préférentiellement transportés dans les eaux de surface par rapport aux eaux usées, les sources d'apport aux eaux usées étant très faibles pour cette famille de composés (Tableau 7).

Tableau 7 : Flux de HAP dissous et particulaire (g/jour) par temps sec et temps de pluie dans l'Orge et les eaux usées

g/j		dissous			particulaire			eau brute		
		BaP	Σ6	Σ15	BaP	Σ6	Σ15	BaP	Σ6	Σ15
Orge	tps sec	<LQ	0.91	4.67	1.91	8.19	15.97	1.91	9.10	20.64
	tps pluie	<LQ	0.59	2.94	17.23	62.57	133.63	0.97	4.85	12.67
Eaux Usées	tps sec	<LQ	0.50	4.50	<LQ	3.37	11.17	<LQ	3.87	15.67
	tps pluie	<LQ	0.29	2.57	<LQ	5.77	20.56	<LQ	1.80	8.93
EU/Orge	tps sec		0.55	0.96		0.41	0.70		0.43	0.76
	tps pluie		0.50	0.87		0.09	0.15		0.37	0.71

### Alkylphénols

Les concentrations, en AP et en BPA, retrouvées dans l'Orge par temps sec sont dominées par le NP avec  $125 \text{ ng.L}^{-1}$  (38%). Viennent ensuite ses dérivés éthoxylés à hauteur de 120 et  $47 \text{ ng.L}^{-1}$  pour les NP<sub>2</sub>EO et NP<sub>1</sub>EO (36 et 14%). Le BPA est présent avec une concentration n'excédant pas les  $36 \text{ ng.L}^{-1}$  (11%).

Les concentrations des composés dans l'Orge par temps sec et temps de pluie sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature (Tableau 8). La différence la plus notable entre les concentrations de temps sec et de temps de pluie est observée pour le BPA qui quintuple sa concentration par temps de pluie (passant de 36 à  $175 \text{ ng.L}^{-1}$  (de 10 à 39%). Cette évolution importante entre les deux conditions météorologiques indique que parmi les voies d'introduction de ce composé, essentiellement présent dans la phase dissoute, le ruissellement et les dépôts atmosphériques jouent un rôle prépondérant (Figure 10). Des concentrations de BPA de l'ordre de  $50 \text{ ng.L}^{-1}$  ont été mentionnées par Veethak et al (2005).

Pour les AP, les variations de concentration, entre temps sec et temps de pluie ne sont pas significatives et sont globalement du même ordre de grandeurs que les variations saisonnières.

Tableau 8 : Concentrations moyennes en phase dissoute des eaux de surfaces ( $\text{ng.L}^{-1}$ )

Rivières	BPA	Σ OP	NP	NP <sub>1</sub> EO	NP <sub>2</sub> EO	Références
Glatt River (Suisse)	9,4	2,4	64	18	9,4	(Jonkers et al. 2009)
Seine	50	18	200	19	52	(Cladiere et al. 2010)
Back River (USA)	-	24	300	580	750	(Loyo-Rosales et al. 2009)
Orge temps sec	36	16	125	47	120	Cette étude
Orge temps pluie	175	30	161	54	50	Cette étude

Les eaux usées sont caractérisées par une forte concentration en NP<sub>1</sub>EO, composé majoritaire en temps sec et en temps de pluie (respectivement  $1\ 667$  et  $3\ 710 \text{ ng.l}^{-1}$ ). Le second composé très présent dans les eaux usées prélevées à Athis-Mons est le BPA avec des concentrations supérieures à  $1\ 000 \text{ ng.l}^{-1}$  en temps sec et en temps de pluie (Tableau 9).



Il est à noter que les concentrations en AP et en BPA mesurées à travers l'Europe sont très variables, permettant d'inclure les eaux usées d'Athis-Mons dans la moyenne des eaux usées européennes (Tableau 9). Le pic de NP<sub>1</sub>EO observé par temps de pluie (x 2.5) pourrait témoigner soit d'apports extérieurs par ruissellement (bien que le réseau soit essentiellement séparatif), soit de la remise en suspension de dépôts anciens dans les collecteurs.

Tableau 9 : Concentrations moyennes en phase dissoute dans les eaux usées (ng.L<sup>-1</sup>)

Eaux usées	BPA	Σ OP	NP	NP <sub>1</sub> EO	NP <sub>2</sub> EO	Références
Suisse	414	19	473	1140	1890	(Jonkers et al. 2009)
Allemagne	1352	253	155	-	-	(Hohne et Puttmann 2008)
Hongrie	-	302	2933	9167	2300	(Clara et al. 2007)
EU temps sec	1188	291	965	1667	722	Cette étude
EU temps pluie	1326	500	1111	3710	1125	Cette étude

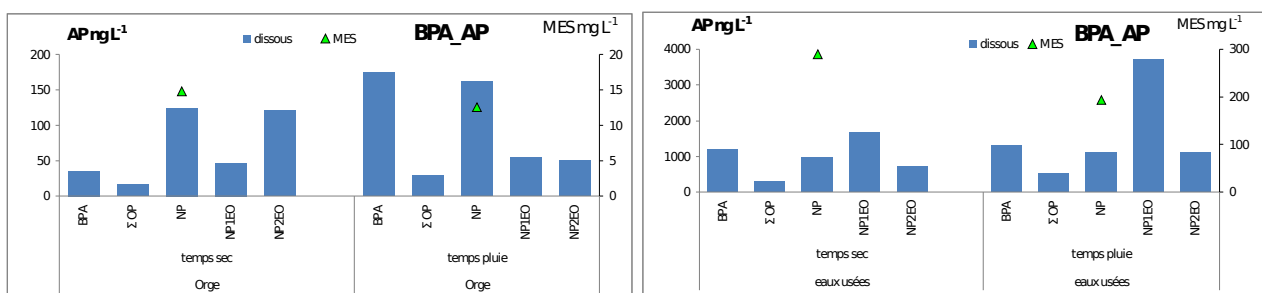


Figure 10 : Concentrations en AP dans la phase dissoute des eaux de l'Orge et les eaux usées par temps sec et par temps de pluie

Par temps de pluie, les flux journaliers d'AP dans l'Orge augmentent d'un facteur compris entre 1.7 pour le NP<sub>2</sub>EO à 4.2 pour le 4-NP soulignant l'existence de sources d'AP à l'Orge via des eaux de ruissellement et les apports atmosphériques.

Le flux de BPA dans l'Orge par temps de pluie est de l'ordre de 16 fois supérieur à celui du temps sec. Cette forte augmentation est à relier aux apports importants à l'Orge pour ce composé par lessivage des surfaces urbaines ou par l'atmosphère.

Concernant les eaux usées, seul le NP<sub>1</sub>EO présente une augmentation du flux par temps de pluie. Le BPA et le NP présentent un rapport charge eaux usées/charge eaux de surface de l'Orge diminué par 15 et par 3.7 respectivement, par temps de pluie. Pour le NP<sub>1</sub>EO marqueur des eaux usées, ce rapport ne change pas entre temps sec et temps de pluie. Globalement, les quantités transportées dans les eaux usées restent plus importantes que dans l'Orge quelles que soient les conditions hydrologiques.

Les rapports flux eaux usées/flux eau de surface par temps sec varient de 12,8 pour le 4-NP à plus de 39 pour le BPA (Tableau 10). Ainsi, les eaux usées dans le bassin versant de l'Orge sont le vecteur principal d'exportation d'AP et de BPA par temps sec, ce qui est en accord avec la littérature (Ying et al. 2002; Vandenberg et al. 2007)

Cependant par temps de pluie, les rapports flux eaux usées/flux Orge sont très diminués notamment pour le BPA et pour ce composé les flux dans l'Orge rejoignent ceux observés dans les eaux usées.

Tableau 10 : Flux journaliers d'AP dans les eaux usées et les eaux de surface de l'Orge par temps sec et temps de pluie

	Flux (g.j <sup>-1</sup> )	BPA	Σ OP	NP	NP <sub>1</sub> EO	NP <sub>2</sub> EO
eaux usées	tps sec	176	56,1	186	237	166
	tps pluie	192	90	178	773	155
Orge	tps sec	4,5	3,6	14,5	7,4	9,8
	tps pluie	75	15	52	26	17
EU/Orge	tps sec	39	15,5	12,8	32,2	16,9
	tps pluie	2,6	6,1	3,4	29,9	9,2

Le bilan annuel montre des quantités transportées dans l'orge et les eaux usées très variables selon les familles de composés en relation avec leur réglementation, leurs niveaux de production actuels, leurs sources et usages domestiques et industriels (Tableau 11). Les composés les plus abondants sont les Phta, suivis des AP ces 2 familles étant très utilisées dans de nombreuses applications industrielles. Viennent ensuite les HAP avec des sources diffuses permanentes et qui bien que très dégradés par photolyse sont abondants. Enfin les PCB et les PBDE sont présents en quantité plus faible bien que très rémanents du fait de la réglementation de leurs usages. De plus, Rodenburg et al (2010) ont rapporté l'existence d'une source persistante d'un congénère de PCB à 2 chlore (#11), lors de la fabrication industrielle d'un colorant alimentaire qui justifierait la prise en compte de ce composé dans les normes de qualité des eaux.

Notre complément d'étude en 2010 a permis de préciser le flux annuel des composés en complétant des échantillonnages de temps de pluie. Les flux dans l'orge par temps de temps avaient été sous estimés lors du précédent rapport où des concentrations obtenues lors de campagne de débit moyen avaient été appliquées aux périodes de hautes eaux (Teil et al 2010).

Les dépôts atmosphériques totaux sur le bassin de l'Orge (922 km<sup>2</sup>) pour les différents composés ont été estimés, à partir des données du le bassin de la Seine jusqu'à Poses (65000 km<sup>2</sup>) (Moreau Guigon et al., 2011), au prorata de la surface du bassin. Les valeurs sont cohérentes avec l'hypothèse du rôle non négligeable des dépôts atmosphériques dans la contamination des eaux de surface (Tableau 11).

Tableau 11 : Flux annuels en kg dans les dépôts atmosphériques, l'Orge et les eaux usées

	Dépôts atmosphériques totaux kg/an	Orge kg/an	eaux usées kg/an
DEHP		282	1680
Σ7 phtalates	241-681	720	4424
BPA		6.4	54
4-NP		16.7	115
NP2EO		8.1	81
NP1EO		3.7	170
Σ OP		3.7	31
BDE 209		0.14	2.48
Σ tri-hepta BDE		0.03	0.38
Σ 19 BDE	1.4	0.18	2.86
Σ 7 PCB (EU)	7	0.35	0.58
Σ 21 PCB		0.54	0.87
BaP		0.61	
Σ 6 HAP norme EU	28	2.95	1.23
Σ15 HAP		6.83	5.12

## 2.4 Activités biologiques

Les concentrations en estrogènes déterminées par analyse chimique ainsi que les EEQ biologiques estimés sur cultures cellulaires sont présentés dans le (Tableau 12).

Une étude en zone urbanisée aux Pays-Bas (Veetak et al, 2005) a montré des niveaux de concentrations dans les eaux de surface (2.8 ng L<sup>-1</sup>) comparables à nos résultats. Dans les eaux usées domestiques, leurs concentrations étaient 6 fois plus élevées (110 ng L<sup>-1</sup>).

On observe dans l'Orge des concentrations en hormone 2.7 fois plus élevées par temps de pluie que par temps sec qui pourraient s'expliquer par l'impact d'effluents de station d'épuration en amont non complètement traités. Par ailleurs, par temps sec, les concentrations en hormones de l'Orge sont 10 fois plus faibles que celles des eaux usées.

On observe dans les eaux usées de temps de pluie des concentrations plus faibles que par temps sec, évoquant un phénomène de dilution par des eaux de pluie, le réseau étant alors non totalement séparatif.

Ces derniers résultats confirment les travaux de 2009 sur les eaux de surface et les eaux usées du bassin de l'Orge qui avaient montré des effets PE estrogéniques aussi bien en eaux de surface qu'en eaux usées avec des valeurs supérieures pour ces dernières (Oziol et al, 2010).

Le potentiel estrogénique exprimé par l'activité biologique suit l'évolution des équivalents chimiques dans l'Orge et dans les eaux usées de temps sec, avec un rapport compris entre 0.78 et 1.87. Par contre, pour les eaux usées de temps de pluie, ce rapport est très faible et la présence seule des hormones ne rend pas compte de l'activité estrogénique. Cette observation suggère des effets liés à la présence de contaminants PE dans ce dernier cas.

Tableau 12 : Concentration en somme des estrogène, équivalents chimiques et équivalents biologiques dans la phase dissoute de l'Orge et les eaux usées, par temps sec et temps de pluie

	Orge		Eaux usées	
	temps sec	temps pluie	temps sec	temps pluie
Σ estrogènes (ng.L <sup>-1</sup> )	1.50	4.01	18.40	4.67
Σ EEQ chimie (ng.L <sup>-1</sup> )	0.28	2.26	2.02	0.19
EEQ biologie (ng.L <sup>-1</sup> )	0.37	1.61	1.08	5.36
EEQ estimés en chimie / EEQ mesurés en biologie	0.78	1.41	1.87	0.035

Des concentrations médianes déterminées à partir de nombreuses données de la littérature pour différents composés PE induisant 50% de l'activité transcriptionnelle estrogénique (EC50), sont indiquées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : EC50 en ng.L<sup>-1</sup> pour différents composés PE chez le Poisson et l'Homme (Dang et al., 2011)

Composé	Poisson ng.L <sup>-1</sup>	Homme ng.L <sup>-1</sup>
17β-estradiol	1,5 10 <sup>2</sup>	2,4
BPA	9,5 10 <sup>4</sup>	1,6 10 <sup>5</sup>
DEHP	1,2 10 <sup>5</sup>	1,2 10 <sup>5</sup>
DnBP	2,5 10 <sup>6</sup>	1,4 10 <sup>6</sup>
BBP	NE	1,6 10 <sup>6</sup>
4 NP	6,5 10 <sup>5</sup>	2,4 10 <sup>5</sup>

Parmi ces PE, le BPA possède le potentiel estrogénique le plus élevé, ce qui est cohérent avec son utilisation initiale comme estrogène de synthèse au début du XX<sup>ème</sup> siècle, suivi de 3 Phta et du 4NP (Tableau 13).

Il se trouve que parmi les différents composés étudiés, les augmentations de concentration observées dans les eaux usées de temps de pluie concernent les composés décrits comme ayant les potentiels estrogéniques les plus forts : BPA (12 %), DEHP (650%) et somme des phtalates (270%).

On ne peut exclure dans les eaux usées de temps de pluie, la présence d'autres composés PE non recherchés ni des interactions entre contaminants de familles différentes : effets de synergie, effets additifs ou antagonistes (Rogers et al., 2002 ; Ohtake et al., 2003).

Dans l'étude précitée aux Pays-Bas, Vethaak et al (2005) concluait à la prévalence des estrogènes naturels et des nonylphénols ethoxylates dans les effets observés.

## 2.5 Conclusions

Plusieurs familles de composés PE ont été identifiés et quantifiés dans les eaux de surface et les eaux usées du bassin versant de l'Orge et les NQE ont été dépassées pour le DEHP, le NP et 2 HAP par temps de pluie. Les Phta sont les plus abondants suivis des AP, des HAP puis des PCB et des PBDE.

Les niveaux de présence sont comparables à ceux rencontrés dans d'autres zones anthropisées et sont en accord avec les niveaux de production industrielle et les usages.

Par temps de pluie, des apports atmosphériques et par ruissellement ont lieu dans l'Orge pour les Phta, les AP et les HAP. Dans les eaux usées par temps de pluie, les PCB et les PBDE montrent une décroissance, parallèlement aux MES. Les Phta et les HAP suivent une évolution inverse en relation avec le ruissellement.

Bien que les flux journaliers dans l'Orge soient très augmentés par temps de pluie, le bilan annuel reste en faveur de quantités majoritairement transportées par les eaux usées.

Cette étude apporte des éléments d'identification des risques liés à l'exposition courante aux PE qui par ailleurs est peu documentée à l'heure actuelle. Les eaux usées et les eaux de surface de façon plus modérée, présentent une activité estrogénique. Les deux approches biologique et chimique ont permis la mise en évidence d'un effet PE lié à la présence simultanée de composés PE (notamment le BPA et les Ptha) dans les eaux usées par temps de pluie.

### 3 Bilan

Les teneurs en métaux se sont avérées très différentes entre le rejet du réseau unitaire parisien analysé et les 3 affluents de la Marne suivis en temps de pluie, ces trois affluents étant très fortement influencés par les eaux de ruissellement pluviale, comme en témoigne l'évolution leurs débits et hauteurs d'eau. En particulier, le zinc dissous était près de 9 fois plus élevé à Clichy qu'en moyenne dans les affluents urbains de la Marne, le plomb 4 fois plus élevé. Les concentrations de cuivre étaient sensiblement équivalentes, alors que les concentrations en nickel étaient au contraire près de deux fois plus élevés dans les eaux des affluents urbanisés de la Marne par temps de pluie.

Dans la Seine, une modification du fractionnement dissous/particulaire pour les métaux a pu être observée, ce qui n'a pas été le cas en Marne. Les difficultés techniques rencontrées en Marne (dilution élevée des rejets difficile à évaluer avec précision), et les plus faibles différences entre les teneurs en rivière et dans les apports, peuvent contribuer à y masquer le phénomène. Par ailleurs, il ne peut être exclu que les phénomènes d'échanges dissous-particulaire, évidents en Seine après rejet unitaire, se soient déjà produit dans les petites rivières urbaines elles-mêmes. Les NQE-MA sont largement dépassées en Seine pour le zinc à l'issue des rejets, elles sont atteints et dépassées pour le cuivre également. La NQE-MA a été atteinte en Marne pour le cuivre. On notera que les NQE-MA sont également dépassées pour de zinc et le cuivre par temps de pluie dans les affluents urbains de la Marne.

En Marne en temps de pluie, plusieurs familles de composés organiques ont nettement augmenté, en cohérence avec de fortes concentrations mesurées dans les affluents urbains de la Marne, il s'agit des HAP, des PBDE et du bisphénol-A. Le cas des PCB est plus difficile à interpréter en raison d'une valeur extrêmement élevée en une station en Marne en temps de pluie. Pour la famille des phtalates, les augmentations en Marne restent mesurables mais sont moins flagrantes, ce qui est cohérent avec des concentrations moins élevées dans les affluents par temps de pluie. Les alkylphénols ont en général des concentrations moins élevées en Marne que ce qu'on attendrait étant données les fortes augmentations de concentrations observées dans les affluents urbains.

En sortie du bassin de l'Orge, les différences de concentration entre le temps sec et le temps de pluie étaient peu marqués à la différence des petits affluents urbanisés de la Marne. Ceci est en grande partie du au fait que le temps de concentration est plus grand sur ce bassin versant, et que les échantillons instantanés que nous avons prélevés après les pluies sont moins directement impactés par le ruissellement. Ainsi, la plupart des composés ne montrent des concentrations « en temps de pluie » aussi nettement supérieures à ce qu'elles sont en temps sec que ce qui avait été obtenu pour les affluents de la Marne.

Nous sommes cependant en mesure de comparer à l'échelle annuelle, sur le bassin de l'Orge, les exportations dues à ce qu'on peut qualifier de contamination urbaine diffuse avec les exportation par les eaux usées destinées à être traitées en usine d'épuration. Bien que le bassin de l'Orge ne soit qu'en partie urbanisé, les surfaces urbaines sont clairement les plus ruisselantes. Pour certaines familles (HAP et PCB) les flux transitant dans l'Orge sont supérieurs ou sensiblement égaux aux flux transitant vers l'usine d'épuration, avant même que ceux-ci soient traités. Les rendements d'épuration étant très bon pour ces produits, il apparaît clairement que les sources diffuses sont très majoritaires dans les apports au cours d'eau pour ces contaminants dans un bassin versant tel que l'Orge, essentiellement séparatif. Pour d'autres contaminants au contraire, les flux transportés par le réseau d'assainissement dépassent largement les flux transitant par l'Orge. Le rapport de flux est nettement inférieur à 10 pour les phtalates, il atteint ou dépasse 10 pour les PBDE ou les alkylphénols. Pour ces composés, l'impact final sur le milieu dépend alors de l'efficacité du traitement d'épuration. Etant donné les rapports de flux obtenus pour les phtalates, il est plausible que les apports diffus soient dominants *in fine* dans le milieu. Pour les autres composés, des données précises sur les rendements épuratoires restent indispensables pour conclure.

## Remerciements

Nous tenons à remercier le SIAAP ainsi que le SIVOA pour l'organisation et la collecte des échantillons d'eaux usées. Nous remercions la DIREN Ile-de-France pour les données de débits et Météo-France pour les résultats d'analyse SAFRAN.

## Références bibliographiques

- Blanchard M, Teil MJ, Carru AM, Ollivon D, Garban B, Chesterikoff A and Chevreuil M (1999). PCB and PAH impacts upon cytochrome P-450 dependent oxidases in the Roach (*Rutilus rutilus*) from the Seine river (France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37, 242-250.
- Blanchard M., Teil MJ., Ollivon D., Legenti L. and Chevreuil M (2004). PAHs and PCBs in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environnemental Research*, 95: 184-197.
- Braekevelt E, Tittlemier SA, Tomy GT (2003). Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. *Chemosphere*, 51: 563-567.
- Brouwers M.M., Besselink H., Bretveld R.W., Anzion R., Scheepers P.T.J., Brouwer A., Roeleveld N. (2010). Estrogenic and androgenic activities in total plasma measured with reporter-gene bioassays: relevant exposure measures for endocrine disruptors in epidemiologic studies? *Environmental International*. In press.
- Chen MY, Mei Y, Luo XJ, Chen SJ, Mai BX (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: 29-35.
- Cladiere, M., J. Gasperi, S. Gilbert, C. Lorgeoux and B. Tassin (2010). "Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris". *Water Pollution X*, Wit Press. 135: 131-142.
- Clara, M., S. Scharf, C. Scheffknecht and O. Gans (2007). "Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage." *Water Research* 41: 4339-4348.
- Dang Z.C, Ru S., Wang W, Rorije E, Hakkert B., Vermeire T. (2011). Comparison of chemical-induced transcriptional activation of fish and human estrogen receptors: regulatory implications. *Toxicology*. In press.-Hohne, C. and W. Puttmann (2008). "Occurrence and temporal variations of the xenoestrogens bisphenol A, 4-tert-octylphenol, and tech. 4-nonylphenol in two German wastewater treatment plants." *Environmental Science and Pollution Research* 15: 405-416.
- Dargnat C (2008). Sources, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. thèse de doctorat, Géosciences et Ressources Naturelles de l'Université Pierre et Marie Curie, 314p.
- DeBoer J, Wester PG, van der Horst A, Leonards PEG (2003). Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental pollution*, 122: 63-74.
- DeLeon I, Byrne CJ, Peuler EA, Antoine SR, Schaeffer J, Murphy RC. Trace organic and heavy metal pollutants in the Mississippi river. *Chemosphere* 1986, 15: 795 - 805.
- Fromme H, Küchlert T, Otto T, Pilz K, Müller J, Wenzel A. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Res* 2002, 36: 1429 – 1438.
- Garban B, Ollivon D, Teil MJ, Blanchard M, Blanchoud H, Motelay-Massei A, Chesterikoff C, Hanselin L, Rolet J, Le Genti L, Chevreuil M : Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP). Rapport GDR PIREN-SEINE 1998-2001, février 2002, thème V, 34p.
- Jonkers, N., H. P. E. Kohler, A. Dammshäuser and W. Giger (2009). "Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions." *Environmental Pollution* 157: 714-723.
- Loyo-Rosales, J. E., C. P. Rice and A. Torrents (2009). "Fate and distribution of the octyl- and nonylphenol ethoxylates and some carboxylated transformation products in the Back River, Maryland." *J Environ Monit* 12: 614-21.
- 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

- Ohtake F., Takeyama K., Matsumoto T (2003). Modulation of estrogen receptor signalling by association with the activated dioxin receptor. *Nature* 423: 545-550.
- Oziol L, Miege C, Bados P, Bimbot M, Huteau V, Schiavone S, Karoloak S, Coquery M, Levi Y. Evaluation du potentiel perturbateur endocrinien des eaux de la Seine et en sortie du bassin versant de l'Orge: analyses chimiques et biologiques. Rapport GDR PIREN-SEINE 2009, février 2010, 11p.
- Peijnenburg WJGM, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicol Environ Safe* 2006, 63: 204 - 215.
- Peñalver A, Pocurull E, Borrull F, Marcé RM. Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water. *J Chromatogr A* 2001, 922: 377 - 384.
- Quintana-Seguí, P., P. Le Moigne, Y. Durand, E. Martin, F. Habets, M. Baillon, C. Canellas, L. Franchisteguy, and S. Morel, 2008: Analysis of Near-Surface Atmospheric Variables: Validation of the SAFRAN Analysis over France. *J. Appl. Meteor. Climatol.*, 47, 92-107.
- Rodenburg RA, Guo J, Du S, Cavallo GJ. Evidence for unique ubiquitous environmental sources of 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB11). *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 2816-2821.
- Rogers J.M., Denison M.S. (2002). Analysis of the antiestrogen activity of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in human ovarian carcinoma BG-1 cells. *Mol. Pharmacol.* 81: 1393-1403.
- Stapelton HM and Baker JE (2003). Comparing polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyl bioaccumulation in a food web in Grand Traverse Bay, lake Michigan. *Archives of Environmental Contamination and Technology*, 45: 227-234.
- Teil MJ., Alliot F., Blanchard M., Bourges C., Cladière M, Desportes A., Gasperi J., Labadie P., Lorgeoux C., Moreau-Guigon E., Tlili K., Chevreuil M. Transfert de composés perturbateurs endocriniens par le réseau d'assainissement et le réseau hydrographique à l'exutoire du bassin versant de l'Orge. Rapport GDR PIREN-SEINE 2009, février 2010, 10p.
- Thurén A, Larsson P. Phthalate esters in the swedish atmosphere. *Environ Sci Technol* 1990, 24: 554 - 559.
- Vandenberg, L. N., R. Hauser, M. Marcus, N. Olea and W. V. Welshons (2007). "Human exposure to bisphenol A (BPA)." *Reproductive Toxicology* 24: 139-177.
- Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AG, Rijs GBJ, Gerritsen A, de Boer J, Bulder AS, Grinwis GCM, Kuiper RV, Legler J, Murk TAJ, Peijnenburg W, Verhaar HJM, de Voogt P (2005). An integrated assessment of oestrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands. *Chemosphere*, 59: 511-524.
- Vidal J.-P., Martin E., Franchistéguy L., Baillon M. et Soubeyroux J.-M., A 50-year high-resolution atmospheric reanalysis over France with Safran system. *International Journal of Climatology*, DOI: 10.1002/joc.2003
- Vitali M, Guidotti M, Maclenti G, Cremisini C. Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources – A site study in Italy. *Environ Int* 1997, 23: 337 - 347.
- Ying, G.-G., B. Williams and R. Kookana (2002). "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review." *Environment International* 28: 215-226.