

Flux des alkylphénols et du bisphénol A sur le bassin de la Seine : Premières estimations en Île-de-France

Mathieu Cladière^{1*}, Johnny Gasperi¹, Catherine Lorgeoux¹, Céline Bonhomme¹,
Vincent Rocher², Bruno Tassin¹

¹LEESU, Université Paris-Est, UMR-MA102 - AgroParisTech, 61 avenue du Gal de
Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

² SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700
Colombes.

*personne à contacter : mathieu.cladiere@leesu.enpc.fr

1 Introduction

Les alkylphénols (AP), composés xénobiotiques, sont essentiellement utilisés dans la synthèse d'alkylphénols éthoxylés (APEO), majoritairement des nonylphénols éthoxylés NPEO (80%) et des octylphénols éthoxylés OPEO (20%) qui sont, eux, largement utilisés comme surfactants non ioniques dans de nombreuses applications industrielles et domestiques. La consommation mondiale de mélange d'alkylphénols éthoxylés s'élevait à 500 000 tonnes en 2002 (Ying *et al.* 2002).

Le bisphénol A (BPA) est, lui, principalement utilisé comme monomère dans la synthèse de résines époxydes (revêtement interne des cannettes de soda et boîtes de conserve) et dans les plastiques polycarbonates très utilisés comme matériau pour leur grande résistance (volets mécaniques, phares de voiture, etc.) et dans l'industrie alimentaire (contenants en plastique micro-ondables). En 2007, la production mondiale de BPA était évaluée à 3 000 000 tonnes et serait en progression continue (Vandenberg *et al.* 2007).

L'effet perturbateur endocrinien et la toxicité du BPA sur l'environnement aquatique sont aujourd'hui reconnus (Pickford *et al.* 2003; Wetherill *et al.* 2007). Les alkylphénols éthoxylés présentent, quant à eux, peu de danger direct pour l'environnement. Toutefois, ces composés peuvent être biodégradés par des processus tant anaérobies qui produisent les alkylphénols éthoxylés à courtes chaînes (nonylphénol mono et di éthoxylé NP_{1&2}EO), que des processus aérobies qui produisent des acides carboxyliques (acide nonylphénoxy acétique NP₁EC) (John et White 1998; Giger *et al.* 2009). Finalement les deux processus mènent à la production de 4-nonylphénol (4-NP) dont les activités endocriniennes sont avérées (Zhang *et al.* 2003; Bhattacharya *et al.* 2008).

Dans le cadre conjoint des phases V et VI du programme PIREN-Seine et du programme Observatoire des Polluants Urbain (OPUR phase 3), le LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains,) s'intéresse à la présence et aux flux des AP et du BPA dans la partie amont du bassin de la Seine. Les objectifs de cette étude sont doubles. Dans un premier temps, il s'agit d'étudier le poids des apports urbains à travers les rejets de station d'épuration et les rejets unitaires de temps de pluie (RUTP), par rapport au flux exporté par la Seine vers son bassin aval. Puis, afin d'élargir la question de la contamination du milieu par ces polluants, les premiers éléments sur les flux de retombées atmosphériques seront présentés.

2 Matériels et méthodes

2.1 Sites d'étude et campagnes d'échantillonnage

Dans le but de cerner au mieux l'influence de l'agglomération parisienne sur les flux de BPA et des dérivés de nonylphénols (4-NP+NP₁EC+NP₁EO+NP₂EO→ΣNP) exportés à l'exutoire de l'Île-de-France, différentes campagnes de prélèvement, et en milieu urbain ont été menées en 2010 et 2011.

Pour les eaux de surface, des campagnes de prélèvements mensuelles sur la Seine ont été menées entre février 2010 et février 2011 en trois points : Marnay, le site de référence amont (avant l'entrée en Île-de-France), Bougival situé juste en aval de Paris et Triel-sur-Seine situé après la majorité des rejets urbains d'Île-de-France (Gasperi et al. 2010). Parmi ces trois points de prélèvement sur la Seine, seul Triel sera considéré dans cette étude ; il peut être considéré comme intégrant les flux exportés d'IDF par la Seine (Cladière et al. 2009) (Figure 1).

L'objectif principal de ce travail étant d'évaluer la part des apports urbains aux flux en Seine à l'aval de l'agglomération, les sources liées à l'assainissement ont fait l'objet d'investigation, dans le cadre du programme de recherche OPUR. Par temps sec, les rejets des cinq plus grandes STEP de la région parisienne, gérées par le SIAAP, (Seine Amont : SAM ; Seine Centre : SEC ; Seine Aval : SAV ; Seine Grésillons : SEG et Marne Aval : MAV) ont été analysés mensuellement de janvier 2011 à novembre 2011 (Figure 1). Ces cinq STEP traitent quotidiennement les eaux usées produites par près de 8,5 millions d'habitants sur les 11,8 millions que compte l'Île-de-France (soit plus de 70% de la population).

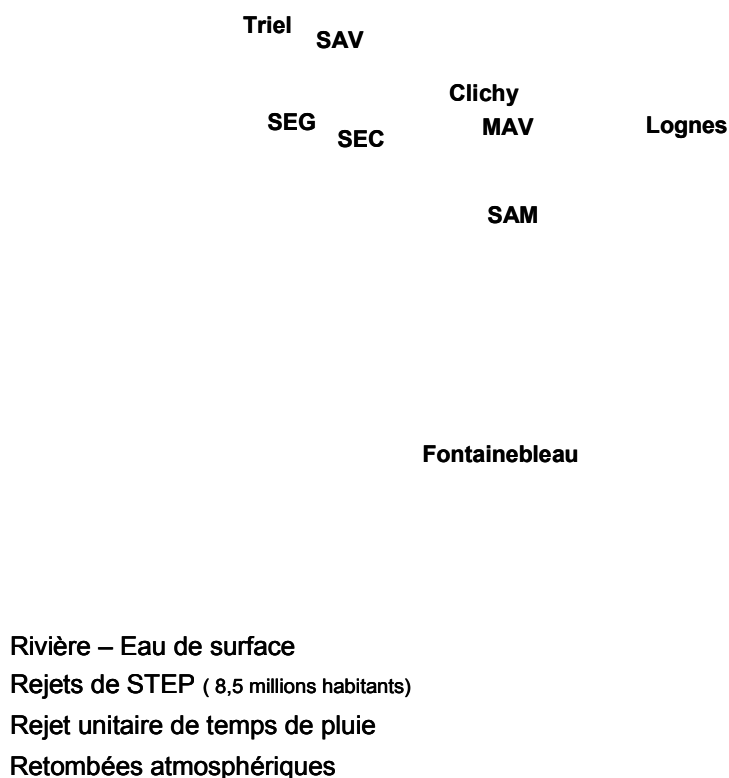


Figure 1 : Sites d'échantillonnage

En période pluvieuse, des rejets urbains de temps de pluie issus du ruissellement des eaux de pluie sur les surfaces urbaines imperméabilisées sont également déversés, souvent sans traitement, directement en Seine. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux rejets unitaires de temps de pluie composés d'un mélange d'eau usée et d'eau de ruissellement urbain. Afin d'étudier les flux de ces déversements, 8 campagnes ont été réalisées sur le déversoir de Clichy (géré par le SIAAP) qui est un des plus importants de

la région.

Enfin, les retombées atmosphériques totales (c.a.d sèches et humides sur une période d'une semaine) ont été analysées à Paris, Lognes et Fontainebleau dans le cadre du projet Endocrinair (projet national de recherche de perturbateurs endocriniens (PNRPE) (Figure 1).

2.2 Analyses

Afin d'analyser le BPA, les dérivés du nonylphénol et de l'octylphénol dans les phases dissoute et particulaire (matière en suspension ; MES) séparément, les échantillons d'eau ont été filtrés successivement sur deux filtres de verre de porosité égale à 2,7 (GF/D) et 0,7 (GF/F) μm (Whatmann). Ainsi, les phases dissoute et particulaire ont été analysées pour la grande majorité des échantillons (sauf l'eau de pluie par manque de matériel sur les filtres). Par conséquent, les flux déterminés dans ce rapport seront faits sur la phase totale, qui sera déterminée par la somme des phases dissoute et particulaire. Toutefois, les dérivés de l'octylphénol étant régulièrement en dessous de la limite de quantification dans les eaux naturelles, aucun flux n'a été déterminé pour ces derniers. Par conséquent, ces composés ont été écartés pour la suite de ce rapport.

2.2.1 Extraction de la phase dissoute

La phase dissoute est traitée dans les 24 h suivant la filtration. Des aliquotes de 250 ml (eau de surface, rejets de STEP, retombées atmosphériques) ou 100 ml (RUTP) d'eau filtrée sont stockés dans un flacon brun d'1 L puis dopés à l'aide d'une solution d'étalon interne d'extraction (BPA-d6, OP-d17 et NP₁EO-d2). Les échantillons sont ensuite stockés une nuit à 4°C pour équilibration. Le lendemain, les échantillons dopés sont extraits par solid phase extraction (SPE) (Autotrace SPE workstation, Caliper LifeScience) par passage sur des cartouches OASIS[®] HLB (200 mg / 6 ml). Les cartouches sont, dans un premier temps, conditionnées avec 10 ml de méthanol (MeOH) et 10 ml d'eau ultra pure (ELGA, 18,2 M Ω .cm⁻¹). Les échantillons sont ensuite chargés à un débit de 5 ml.min⁻¹. Enfin, les cartouches sont rincées avec 2 ml d'eau ultra pure avant d'être séchées sous flux d'azote et éluées avec 12 ml d'un mélange de méthanol (MeOH)/dichlorométhane (DCM)/ ethylacétate (EtAce) (40/40/20 ; v/v/v) qui permet de récupérer les AP et le BPA.

2.2.2 Extraction de la phase particulaire

Les filtres, préalablement lyophilisés, sont extraits par micro-onde (Multiwave 3000 ; Anton Paar). Les filtres sont placés dans des bombes en Téflon pour micro-onde puis dopés avec la solution d'étalon d'extraction avant ajout de 20 ml de mélange de solvant MeOH/DCM (60/40 v/v). Les échantillons sont ensuite extraits à 100°C sous une pression de 7 bars durant 30 min. Après extraction, les extraits sont purifiés par SPE sur une cartouche OASIS[®] HLB (200 mg / 6 ml). Après avoir conditionné les cartouches avec 3 ml de méthanol et 3 ml de mélange MeOH/eau (20/80 v/v), les échantillons, préalablement redissous dans 500 μL de mélange MeOH/eau (50/50 v/v), sont déposés sur le haut de la cartouche. Puis les cartouches sont rincées avec 3 ml d'eau ultrapure (Elga) avant élution avec 9 ml MeOH/DCM/EtAce (40/40/20 v/v/v).

2.2.3 Analyses par LC-MS-MS

Les extraits des phases dissoute et particulaire sont dopés à l'aide d'une solution d'étalon interne de quantification (BPA-d16, n-NP et n-NP₁EO) avant d'être à nouveau évaporés à sec sous flux d'azote et enfin repris dans 1 ml de phase mobile (eau ultrapure avec NH₄OH (4,5 mM) et MeOH avec NH₄OH (4,5 mM) 50/50, v/v).

L'analyse des Σ NP et du BPA est réalisée par LC-MS-MS à l'aide d'un appareil de chromatographie liquide à ultra haute performance UPLC (AQUITY UPLC, Waters[®]) couplé à un spectromètre de masse en tandem (AQUITY UPLC / TQD). Les AP et le BPA sont séparés sur une colonne AQUITY UPLC / BEH C₁₈ (1,7 μm particles size, 100 mm x 2,1 mm i.d., Waters[®]) chauffée à 40°C. La phase mobile utilisée dans l'analyse se compose d'eau ultra pure avec NH₄OH (4,5 mM) (A) et de méthanol avec NH₄OH (4,5 mM) (B). Ainsi l'équilibre, avant injection d'une aliquote de 10 μL d'échantillon, est établi avec 50% de B à 0,4 ml.min⁻¹.

Le spectromètre de masse en tandem est équipé d'une interface d'ionisation par électrospray utilisée en mode positif (ESI +) pour les NP₁EO et NP₂EO et en mode négatif (ESI -) pour tous les autres composés. Ces derniers sont déterminés et quantifiés à l'aide de deux transitions

$\left(\frac{\text{masse}(m)}{\text{charge}(z)} \text{ ion père} \Rightarrow \frac{\text{masse}(m)}{\text{charge}(z)} \text{ ion fils} \right)$, la première servant à la quantification et la seconde à l'identification du composé analysé (Tableau I).

Les paramètres du spectromètre de masse sont définis comme suit : tension du capillaire 2,8 kV en ESI - et 3,0 en ESI +, température de la source : 150 °C et débit du cône 10 l.h⁻¹, température et débit des gaz de dessolvatation : 380 °C et 800 l.h⁻¹ respectivement. Les tensions du cône et les énergies de collisions ont été optimisées pour chaque composé analysé (Tableau I).

Tableau I : Transition, énergie de collision et cône voltage pour l'analyse des AP et BPA par LC-MS-MS

Composés	M (g/mol)	ESI Mode	Tr (min)	Quantification		Qualification		Tension du cône (V)
				Transition (m/z)	Energie de collision (eV)	Transition (m/z)	Energie de collision (eV)	
BPA	228	ESI-	1,82	226,9 → 133,0	25	226,9 → 212,2	25	30
NP	220	ESI-	3,52	219,2 → 147,2	26	219,2 → 133,2	26	40
NP ₁ EO	264	ESI+	3,58	282,4 → 127,3	8	282,4 → 85,4	15	20
NP ₂ EO	308	ESI+	3,61	326,4 → 183,3	10	326,4 → 71,2	20	40
NP ₁ EC	278	ESI-	2,47	277,2 → 219,2	18	277,2 → 133,0	38	35

2.3 Méthodologie d'évaluation des flux de polluants

2.3.1 Détermination des volumes annuels en Île-de-France

Dans l'objectif de déterminer les flux annuels de BPA et des ΣNP à l'échelle de l'Île-de-France, il a été nécessaire de déterminer les flux d'eau annuels retrouvés dans chacune des matrices étudiées.

Les volumes d'eau de Seine transitant annuellement à Triel-sur-Seine proviennent de la Banque Hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>) à la station de mesure de Poissy dans les Yvelines qui est la station de mesure la plus proche de Triel-sur-Seine et aucun affluent majeur ne semble situé entre les deux points. Les volumes annuels ainsi retrouvés varient entre 9 400 10⁶ m³/an (2009) et 15 000 10⁶ m³/an (2008) (moyenne : 11 700 10⁶m³/an) (Tableau II).

Concernant les rejets urbains, les volumes déversés chaque année par les cinq STEP étudiées ont été obtenus auprès du SIAAP. Ainsi, entre les années 2005 et 2010, le volume total annuel rejeté par ces cinq STEP variait entre 848 10⁶ m³/an et 1 720 10⁶ m³/an, la moyenne étant de 926 10⁶m³/an. Ce volume d'eau traitée rejeté dans la Seine ou la Marne par les STEP du SIAAP représente en moyenne 8% du volume annuel transitant par Triel (Tableau II).

Pour évaluer le volume annuel moyen déversé par les RUTP, les données des rejets du SIAAP, de la Mairie de Paris et du département de la Seine Saint-Denis (CG 93) entre 2005 et 2011 ont été compilées. Les données fournies par ces trois sources représentent la majorité des RUTP présents en IDF et permettent d'évaluer le volume déversé chaque année compris entre 12 10⁶m³/an et 28 10⁶m³/an la moyenne de ces dernières années étant égale à 21 10⁶m³/an (Tableau II).

De par la difficulté d'estimer correctement les volumes annuels déversés en Seine par les réseaux séparatifs, nous prenons le parti de ne pas les présenter dans ce rapport, mais de les considérer pour de futurs travaux.

Tableau II : Volumes d'eau annuels des différentes sources naturelles et urbaines étudiées

Source	Volume annuel	% Triel-sur-Seine
	min – max (moyenne) (10 ⁶ m ³ /an)	(moyen)

Programme PIREN-Seine 2011 : Flux des alkylphénols et du bisphénol A sur le bassin de la Seine :
Premières estimations en Île-de-France

Seine (Triel-sur-Seine)	9 400 - 15 000 (11 700)	-
STEP (SIAAP)	848 - 1 720 (926)	8
RUTP	12 - 28 (21)	0,2

2.3.2 Calcul des flux de polluants

Grâce aux campagnes multiples, il a été possible de déterminer pour le BPA et les ΣNP des flux annuels exportés par la Seine ainsi que ceux apportés par les sources urbaines. Les flux annuels de polluants exportés par la Seine ont été déterminés en considérant les médianes des concentrations des composés retrouvées à Triel au cours des 11 campagnes mensuelles (Tableau III) et le volume annuel d'eau transitant par ce point. Bien que Triel ne soit pas exactement l'exutoire de l'IDF, Cladière et al. (2009) ont montré que les flux retrouvés à Triel et Poses sont très proches et peuvent être considérés comme identiques. Ainsi, les flux exportés à Triel peuvent être considérés comme représentatifs des flux exportés par la Seine vers la partie aval de son bassin.

Les flux des ΣNP et BPA des rejets de STEP d'IDF ont été estimés à partir des concentrations médianes (calculées sur 11 campagnes mensuelles) de chacune des 5 STEP étudiées (SAM, SEC, SAV, SEG, MAV ; Tableau III) et des volumes moyens annuels déversés par chacune d'entre elles. Bien que les 11 campagnes aient été réalisées par temps sec, Gilbert (2011) a montré que les concentrations retrouvées à Seine Centre et Seine Amont, respectivement représentatives des filières biofiltration et boues activées, ne varient pas ou très peu entre temps sec et temps de pluie. Par conséquent les valeurs médianes obtenues peuvent être considérées comme représentatives du temps sec et du temps de pluie. Finalement, les flux de l'ensemble des STEP étudiées sont obtenus par somme des flux individuels de ces 5 STEP.

Les flux des RUTP ont été estimés à partir de la valeur médiane des concentrations retrouvées au cours des 8 déversements mesurés à Clichy (Tableau III) et du volume déversé annuellement par les déversoirs du SIAAP, de la Mairie de Paris et du département de la Seine Saint-Denis (93). Dans ce cas, nous admettons que la qualité des RUTP est identique sur toute l'IDF et que les concentrations retrouvées à Clichy sont représentatives de l'ensemble de la région.

Tableau III : Concentrations totales médianes (ng/l) retrouvées dans les matrices étudiées

Composé	Triel	SAM	SEC	SAV	SEG	MAV	RUTP	Pluie*
n	10	11	11	11	11	11	8	14
BPA	70	57	48	76	70	57	1 410	72
4-NP	102	114	89	251	90	147	668	103
NP ₁ EC	124	536	272	877	512	632	251	15
ΣNP	329	780	510	1 921	709	919	1 768	143

* : pour l'eau de pluie, seules les concentrations dissoutes ont été analysées et donc présentées.

Bien que les concentrations retrouvées dans toutes les matrices étudiées présentent des variations, ces dernières ne seront pas prises en compte dans les premières évaluations des flux annuels calculés à Triel-sur-Seine, pour les rejets de STEP et pour les RUTP. Ainsi, seules les variations des flux d'eau annuels retrouvés pour chacun des points seront prises en compte afin de donner une fourchette d'estimation des flux annuels pour chacun des composés. Cependant, l'étude des variations de concentrations et leur couplage avec les variations de flux d'eau annuels est en cours au LEESU afin d'affiner au mieux les estimations des flux de polluants.

3 Résultats et discussions

3.1 Contribution des sources liées à l'assainissement au milieu récepteur

3.1.1 Cas du BPA

Les niveaux de concentrations de BPA retrouvés dans les phases dissoutes de la Seine et des sources urbaines, ainsi que l'impact des rejets urbains sur le flux exporté à Triel-sur-Seine ont fait l'objet d'une publication dans le magazine Techniques Sciences Méthodes de novembre 2011 (Cladière et al. 2011). Le Tableau IV reprend les éléments de la publication, mais les flux ici exprimés sont faits sur la phase totale (dissoute + particulaire). Ainsi, le flux exporté à Triel chaque année a été évalué entre 630 kg/an à plus de 1 000 kg/an de BPA, tandis que les rejets de STEP déversent entre 57 et 116 kg/an de BPA et de 17 à 39 kg/an pour les RUTP.

Tableau IV : Flux de BPA et contribution des sources urbaines au flux exporté à Triel-sur-Seine

Composé	Triel-sur-Seine		Rejets STEP		RUTP		Total urbain	
	Flux* (kg/an)		Flux* (kg/an)	% Triel	Flux* (kg/an)	% Triel	Flux* (kg/an)	% Triel
BPA	630 – 1005 (783)		57 – 116 (62)	7 - 15	17 – 39 (30)	2 - 5	69 – 145 (86)	9 - 20

* : les flux de polluants sont exprimés en min – max (moyenne).

Les contributions des rejets de STEP et des RUTP au flux transitant par Triel-sur-Seine ont été estimées à partir des flux min – max comparés au flux moyen retrouvé à Triel-sur-Seine. Par ce calcul, les rejets de STEP contribueraient, chaque année, entre 7 et 15% du flux de BPA transitant en Seine par Triel-sur-Seine. Les RUTP sont eux plus faibles avec une contribution allant de 2 à 5% seulement. Les faibles flux de BPA déversés par les rejets de STEP s'expliquent par la forte biodégradabilité de ce composé au cours des processus de traitement des eaux usées (Hohne et Puttmann 2008) alors que les faibles flux des RUTP sont essentiellement dus aux très faibles volumes déversés (seulement 0,2% de Triel ; Tableau II).

Par conséquent, les sources urbaines liées à l'assainissement ne représentent chaque année que 9 à 20% du flux de BPA transitant en Seine par Triel-sur-Seine. Ce résultat souligne la possible existence de sources autres que celles liées à l'assainissement urbain et que ces dernières pourraient jouer un rôle majeur dans la présence du BPA dans la Seine.

3.1.2 Cas du 4-NP

Le Tableau V rassemble les valeurs de flux concernant le 4-NP.

Tableau V : Flux de 4-NP et contribution des sources urbaines au flux exporté à Triel-sur-Seine

Composé	Triel-sur-Seine		Rejets STEP		RUTP		Total urbain	
	Flux* (kg/an)		Flux* (kg/an)	% Triel	Flux* (kg/an)	% Triel	Flux* (kg/an)	% Triel
4-NP	959 – 1 530 (1 193)		215 – 439 (235)	18 - 37	8 – 19 (14)	1 – 2	223 – 458 (249)	19 - 39

* : les flux de polluants sont exprimés en min – max (moyenne).

Les flux annuels de 4-NP transitant par Triel-sur-Seine ont été évalués entre 959 et 1 530 kg/an. Bien qu'il soit difficile de comparer les flux trouvés en Seine avec la littérature, les concentrations retrouvées en aval de l'agglomération parisienne (médiane : 124 ng/l) sont du même ordre de grandeur que des valeurs trouvées dans l'estuaire de la Seine (Cailleaud et al. 2007) et dans d'autres cours d'eau en Europe (Jonkers et al. 2009; Brix et al. 2010).

Concernant les sources urbaines, les flux annuels de 4-NP des rejets de STEP ont été évalués entre 215 et 439 kg/an (moyenne : 235 kg/an) alors que les flux des RUTP vont de 8 à 19 kg/an (moyenne : 14 kg/an), (Tableau V). Comme pour le BPA, les flux moyens des sources liées à l'assainissement urbain sont faibles en comparaison du flux moyen de 4-NP transitant par Triel-sur-Seine (STEP : 18 – 37% et RUTP : 1-2%). Toutefois, la contribution légèrement plus importante des rejets de STEP peut s'expliquer par une moindre dégradation du composé lors du traitement, voire par une production par la dégradation des nonylphénols

polyéthoxylés (Jonkers et al. 2001).

Une fois de plus, les résultats sur les flux annuels totaux de 4-NP soulignent la faible contribution des sources liées à l'assainissement urbain (entre 19 et 39% du flux transitant par Triel-sur-Seine) et soulèvent la possible présence de sources plus diffuses pouvant jouer un rôle important dans la contamination de la Seine.

3.1.3 Cas des Σ NP

Finalement, pour comprendre l'impact de l'agglomération parisienne dans la présence du 4-NP dans le milieu récepteur, cette étude s'intéresse à plusieurs de ces précurseurs. Le NP₁EC, issu de la dégradation oxydative des nonylphénols polyéthoxylés (détergent) mais aussi les NP₁EO et NP₂EO issus de la dégradation non oxydative. Ces trois composés étant susceptibles de se transformer en 4-NP dans le milieu récepteur (Giger et al. 2009). Ainsi, l'ensemble des dérivés du 4-NP (4-NP + NP₁EC + NP₁EO + NP₂EO) a été regroupé pour donner les Σ NP dont les flux sont indiqués dans le Tableau VI.

Tableau VI : Flux des Σ NP et contribution des sources urbaines aux flux exportés à Triel

Composés	Triel-sur-Seine	Rejets STEP		RUTP		Total	
	Flux* (kg/an)	Flux* (kg/an)	% Triel	Flux* (kg/an)	% Triel	Flux* (kg/an)	% Triel
4-NP	959 – 1 530 (1 193)	215 – 439 (235)	18 - 37	8 – 19 (14)	1 – 2	223 – 458 (249)	19 - 39
NP ₁ EC	1 166 – 1 860 (1 451)	659 – 1 343 (720)	45 - 93	3 – 7 (5)	< 1	662 – 1350 (725)	45 – 93
NP ₁ EO	545 – 870 (679)	118 – 240 (129)	17 - 35	7 – 17 (13)	1 - 2	125 – 257 (141)	18 – 38
NP ₂ EO	432 – 690 (538)	106 – 216 (116)	20 - 40	3 – 7 (5)	1 - 1	109 – 223 (121)	21 - 41
Σ NP	3 102 – 4 950 (3861)	1 098 – 2239 (1 199)	28 - 58	21 – 49 (37)	1 - 1	1 119 – 2 289 (1236)	29 - 59

* : les flux de polluants sont exprimés en min – max (moyenne).

Les résultats montrent que chaque année entre 3 102 et 4 950 kg/an des Σ NP transitent par Triel-sur-Seine. La majorité des flux des Σ NP exportés par la Seine se fait sous forme de NP₁EC (1 166 à 1860 kg/an) ou de 4-NP (959 à 1 530 kg/an). Ces deux composés sont reconnus pour être les formes majoritaires de dérivés nonylphénoliques dans l'environnement (Ahel et al. 1994).

Parmi les 3 861 kg/an des Σ NP retrouvés, en moyenne, à Triel-sur-Seine, entre 1 098 et 2 239 kg/an, proviennent des rejets de STEP. Ces derniers représenteraient entre 28 et 58% du flux transitant par Triel-sur-Seine. La forme majoritaire des Σ NP retrouvée dans les rejets de STEP est le NP₁EC (659 à 1 343 kg/an) en raison des processus de traitement biologique des eaux usées majoritairement aérobies (Jonkers et al. 2001). D'après le Tableau VI, le NP₁EC retrouvé à Triel-sur-Seine semble majoritairement provenir des rejets de STEP (entre 45 et 93%), ce résultat étant cohérent avec la littérature (Jonkers et al. 2009).

Les RUTP sont, eux, extrêmement minoritaires (de 21 à 49 kg/an des Σ NP) et ne représenteraient que 1% du flux transitant en Seine par Triel-sur-Seine.

Il est difficile de comparer les flux retrouvés en IDF avec la littérature, mais les niveaux de concentrations retrouvées dans chacune des matrices sont cohérents avec des données acquises en Europe (Vethaak et al. 2005 ; Jonkers et al. 2009).

Les résultats retrouvés sur les précurseurs du 4-NP montrent que les sources urbaines liées à l'assainissement sont plus importantes que dans le cas du 4-NP seul (de 29 à 59% au lieu de 19 à 39%). Toutefois, les rejets de STEP et les RUTP ne permettent toujours pas d'expliquer l'intégralité des Σ NP retrouvés à Triel-sur-Seine.

3.2 Première estimation des flux de dépôts atmosphériques

Dans ce rapport, les premières estimations des flux des dépôts atmosphériques sur les surfaces non urbanisées d'Île-de-France ont été évaluées. Ces premières estimations permettront de commencer à appréhender l'existence des sources de BPA et Σ NP non liées à l'assainissement urbain.

Les flux de dépôts atmosphériques ont été estimés grâce à la hauteur d'eau de pluie retombant chaque année en Île-de-France et à la superficie des surfaces non urbanisées de la région. Ainsi, entre 2005 et 2010, la hauteur d'eau de pluie retombant en IDF variait entre 536 et 660 mm/an. La superficie des sols non urbanisés en IDF (terre agricole, forêt, jardin public) était évaluée en 2008 à 9 924 km² par l'Institut

d'Aménagement et d'Urbanisme d'IDF ("L'occupation du sol en 2008" 2011). Finalement, le volume d'eau de pluie retombant chaque année sur les surfaces non urbanisées d'IDF peut être évalué entre 5 320 et 6 550 10⁶ m³/an. En parallèle, les flux des dépositions retombant directement dans le milieu aquatique d'IDF (rivière, lac, étang) ont été évalués (surface : 155 km² soit entre 80 et 100 10⁶ m³/an). Toutefois, les valeurs des flux déposés sur les surfaces urbanisées ne seront pas traitées dans ce rapport. Ces dépôts finissant dans les réseaux d'assainissement sont liés aux réseaux unitaires et séparatifs. Au même titre que les flux rejetés par les réseaux séparatifs, ces dépôts seront considérés dans des études futures.

Le Tableau III regroupe les concentrations dissoutes retrouvées dans l'eau de pluie (BPA : 72, 4-NP : 103, ΣNP : 143 ng/L). Ces valeurs ont été directement utilisées pour déterminer les flux annuels de polluants déposés sur les surfaces non urbanisées d'IDF (Tableau VII).

Tableau VII : Flux des dépositions atmosphériques sur les surfaces non urbanisées d'IDF

Composés	Surface non urbanisée	Milieu aquatique
	min – max (médiane)	min – max (médiane)
Eau (10 ⁶ m ³ /an)	5 320 – 6 550 (5 870)	80 – 100 (92)
BPA (kg/an)	277 – 341 (306)	4 – 5 (5)
4-NP (kg/an)	410 – 505 (453)	6 – 8 (7)
ΣNP (kg/an)	614 – 755 (678)	10 – 12 (11)

3.2.1 BPA

Les flux de dépositions atmosphériques de BPA sur les surfaces non urbanisées d'IDF sont indiqués dans le Tableau VII. Les premières estimations révèlent que des flux allant de 277 kg/an à 341 kg/an de BPA sont déposés sur les surfaces non urbanisées (soit un dépôt allant de 28 à 34 µg/m²/an). Dans le même temps, les flux de BPA retombant dans les milieux aquatiques d'IDF sont de 4 kg/an à 5 kg/an. Il existe peu de publications traitant de la présence du BPA dans les dépôts atmosphériques et aucune d'entre elles ne détermine de flux. Toutefois, les niveaux de concentration retrouvés en Hollande sont du même ordre de grandeur que cette étude (environ 50 – 100 ng/l) (Vethaak et al. 2005; Peters et al. 2008).

Les premières estimations des flux des dépositions atmosphériques ne peuvent pas être directement comparées au flux transitant en Seine par Triel-sur-Seine. En effet, le devenir de l'eau de pluie et des polluants qu'elle contient, une fois déposée sur un sol non urbanisé, est très mal connu. Toutefois, ces dépôts, estimés entre 277 et 341 kg/an, ne sont pas négligeables devant le flux transitant à Triel-sur-Seine (630 – 1 005 kg/an). Par conséquent, il est possible de supposer que les flux de dépositions atmosphériques puissent jouer un rôle important dans la contamination de la Seine par le BPA.

3.2.2 4-NP

Comme pour le BPA, les flux des dépositions atmosphériques de 4-NP sur les surfaces non urbanisées d'IDF ont été évalués entre 410 kg/an et 505 kg/an soit entre 41 et 51 µg/m²/an. Ces premières estimations sont cohérentes avec les valeurs retrouvées par Bressy et al. (2011) également en IDF (de 44 à 84 µg/m²/an). La forte présence du 4-NP dans le compartiment atmosphérique provient de la combinaison d'une bonne volatilité (constante de Henry évaluée entre 0,43 et 11 Pa.m³/mol (Tissier et al. 2005; Hildebrandt et al. 2007)) et de sa persistance importante dans l'environnement (Ahel et al. 1994). Les premières estimations des flux de 4-NP des dépositions atmosphériques atteignant directement les milieux aquatiques d'IDF ont été estimés entre 6 kg/an et 8 kg/an.

Les estimations des dépositions atmosphériques sur les surfaces non urbanisées (410 – 505 kg/an) ne sont pas négligeables par rapport au flux transitant en Seine par Triel-sur-Seine (959 – 1 530 kg/an). Bien que les deux flux ne soient pas directement comparables, il reste possible de supposer que les dépositions atmosphériques puissent, une fois de plus, jouer un rôle important dans la contamination de la Seine par le 4-NP.

3.2.3 Σ NP

Les premières évaluations des flux de dépôts atmosphériques de Σ NP au niveau des sols non urbanisés de l'IDF sont comprises entre 614 kg/an et 755 kg/an soit entre 62 et 76 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$. Ces dépôts sont dominés par le 4-NP (410 à 505 kg/an, environ 67% des Σ NP) en raison de sa bonne volatilité. A notre connaissance, aucune étude ne traite des propriétés physico-chimiques des composés éthoxylés (NP_1EO et NP_2EO) et du NP_1EC permettant d'expliquer d'une part leur présence dans les dépôts atmosphériques, mais aussi la prépondérance du 4-NP.

Comme précédemment, les flux des dépôts atmosphériques des Σ NP au niveau des sols non urbanisés d'IDF sont non négligeables comparés au flux transitant en Seine par Triel-sur-Seine. Toutefois, contrairement au 4-NP seul et au BPA, ces apports ne semblent pas pouvoir jouer un rôle prépondérant dans la contamination de l'axe Seine par les Σ NP. Ceci peut s'expliquer par une contribution des sources liées à l'assainissement nettement plus importantes que pour le 4-NP ou le BPA.

4 Conclusions et perspectives

Le travail réalisé pendant les années 2010 et 2011 a permis de mettre en évidence le poids des sources urbaines liées à l'assainissement sur les flux annuels de polluants exportés par la Seine à Triel-sur-Seine. Les premiers résultats montrent que les rejets de STEP et les RUTP ne semblent pas représenter des sources majeures pour le BPA et le 4-NP, respectivement entre 7-15% et 19-39% des flux retrouvés à Triel. Par ce biais l'existence de sources non liées à l'assainissement urbain de BPA et de 4-NP a été soulignée et en partie confirmée avec les flux des dépôts atmosphériques annuels sur les sols non urbanisés (277-341 kg/an pour le BPA et 410-505 kg/an pour le 4-NP). Il faut donc envisager une pollution plus globale du bassin amont de la Seine par le BPA et le 4-NP afin d'en comprendre au mieux les flux exportés. Toutefois, en regardant les précurseurs du 4-NP, il s'avère que les sources liées à l'assainissement jouent un rôle plus important (29-59% des flux de Triel-sur-Seine).

Ce travail représente les premières investigations du LEESU sur la contamination de l'Île-de-France par les alkylphénols et le bisphénol A. Les valeurs, ici présentées, nécessitent d'être complétées au cours des années à venir notamment par l'ajout des flux de polluants rejetés chaque année par les réseaux séparatifs de l'agglomération parisienne. A l'heure actuelle une étude est en cours sur le bassin de Sucy-en-Brie (94) avec le projet ANR INOGEV (innovation pour la gestion de l'eau en ville). Il est également important de définir une stratégie correcte pour estimer les volumes rejetés directement en Seine par les réseaux séparatifs de l'agglomération parisienne. En outre, il est nécessaire d'évaluer correctement toutes les incertitudes sur les flux calculés. A titre d'exemple, ce rapport ne tient pas compte des variations de concentrations retrouvées pour un même site. Il est donc important de trouver comment en tenir compte pour les études futures.

Une fois ces flux correctement évalués, il sera possible d'évaluer avec plus de précision l'impact réel de l'agglomération parisienne sur les flux annuels exportés par la Seine vers son bassin aval. Enfin, avec l'ensemble des données acquises sur l'Île-de-France depuis 2009, nous tenterons de dresser un premier bilan des flux des alkylphénols et du bisphénol A sur la région.

5 Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier le SIAAP, et en particulier Céline Briand, Daniel Duparc et Jean Daste-Blanc, pour leur participation active à la mise en œuvre des campagnes d'échantillonnage sur les stations d'épuration et sur le déversoir d'orage de Clichy. Nous souhaiterions également remercier l'équipe technique OPUR, plus précisément Florent Leroy et Mohammed Saad pour leur aide dans l'installation des préleveurs automatiques et l'échantillonnage des eaux du déversoir de Clichy.

6 Bibliographie