

# Contamination de l'environnement francilien par les Ethers de biphényle polybromés (PBDE)

Khawla TLILI\*<sup>1,2</sup>, Pierre Labadie<sup>3</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>, Annite Desportes<sup>1,2</sup>, Marc Chevreuil<sup>1,2</sup>

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

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

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

\* khaoula.tlili@upmc.fr

## 1 . Objectifs scientifiques

Les progrès technologiques des dernières décennies ont rendu les sociétés humaines fortement consommatrices de nouveaux produits industriels. De nombreux composés chimiques de synthèse sont ainsi introduits dans l'environnement et peuvent induire des effets néfastes sur les écosystèmes réceptacles de cette contamination.

Parmi ces composés xénobiotiques, les retardateurs de flamme bromés (RFB) ont suscité depuis le début des années 2000 un fort intérêt scientifique et sociétal. Ajoutés aux produits de grande consommation (équipements électriques et électroniques, textiles...), ils permettent de ralentir la propagation du feu en cas d'incendie. Ces RFB comportent plusieurs familles, dont la principale regroupe les éthers de biphényles polybromés (PBDE), qui sont commercialisés sous trois formulations : penta-BDE, octa-BDE et deca-BDE, dont la demande mondiale a atteint, en 2001, 56100 tonnes (de Wit et al., 2010). C'est en raison de leurs propriétés "PBT" (persistance, aptitude à la bioaccumulation et toxicité) que les PBDE ont progressivement fait l'objet de restrictions d'usage au sein de l'Union Européenne (U.E.). Ils présentent une analogie structurale prononcée avec les hormones thyroïdiennes ; ils sont ainsi considérés comme des perturbateurs endocriniens agissant, entre autres cibles, sur la thyroïde mais également sur le système reproducteur des vertébrés.

Ter Schure et al. (2004) ont montré que les PBDE étaient préférentiellement associés aux particules et principalement éliminés de l'atmosphère par les précipitations. Ceci montre l'importance de la prise en considération du compartiment atmosphérique, qui constitue à la fois un vecteur de transfert et d'apport en PBDE.

Les eaux de surface constituent un réceptacle majeur des PBDE et elles peuvent également intervenir dans leur transport. Peu d'études ont rapporté leur présence dans les eaux de surface (Chen et al., 2010, Guan et al., 2009, Luo et al., 2008) et une seule (Carroll et al., 2008) a étudié leur dynamique géochimique en milieu fluvial. Cette dernière demeure donc encore largement mal connue ; par ailleurs, au niveau national, plusieurs questions concernant l'origine des PBDE et leurs niveaux dans les réseaux hydrographiques restent sans réponse.

Dans ce contexte, les travaux réalisés en 2011 avaient pour objectif principal la caractérisation des sources et du devenir des PBDE dans l'environnement en général, et en particulier de celui de l'Ile-de-France. Nous nous sommes ainsi fixés les objectifs suivants :

- Renseigner les niveaux de présence des PBDE dans l'atmosphère à Paris et la dynamique de ces composés dans l'air et les dépôts atmosphériques. Il s'agissait également de déterminer les paramètres influençant la variabilité saisonnière de ces niveaux et leur répartition entre les deux phases de l'air ambiant et les dépôts atmosphériques.

- Déterminer (i) les niveaux de contamination des eaux de surface dans des systèmes subissant des pressions anthropiques contrastées et (ii) l'importance relative des sources de contamination des

eaux de surface par les PBDE, en réalisant un bilan massique à l'échelle d'un bassin versant élémentaire. Les facteurs de contrôle de la dynamique biogéochimique des PBDE en milieu fluvial ont également été étudiés.

## 2 . Méthodologie

### 2.1 Sites et stratégie d'échantillonnage

#### 2.1.1 Echantillons d'air ambiant et des dépôts atmosphériques

Les prélèvements d'échantillons d'air et des dépôts atmosphériques (totaux et humides) ont été réalisés de mai 2008 à mai 2009 sur le site de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris centre, X : 601446, Y : 2427491). Le pas de temps retenu était de deux semaines, ce qui permettait d'échantillonner à la fois des quantités de PBDE détectables, tout en permettant d'avoir une fréquence d'échantillonnage suffisante pour répondre aux objectifs de l'étude.

#### 2.1.2 Echantillons d'eau de surface

##### 2.1.2.1 Impact des conditions hydriques sur les niveaux de contamination de la Seine par les PBDE : suivi d'un cycle de crue

Dans le but d'étudier la dynamique biogéochimique des PBDE dans la Seine lors d'un cycle hydrologique crue-décru, des échantillons d'eau ont été prélevés à Paris de novembre 2009 à mai 2010, au niveau du quai d'Austerlitz. Au niveau de cette station, le milieu est déjà soumis à l'apport de rejets de STEP et d'eaux pluviales de l'agglomération parisienne, qui peuvent constituer une source de PBDE. Des études de flux de micropolluants ont déjà été réalisées antérieurement sur cette même station (Teil et al. 1998 ; Ollivon et al. 2004).

Au début de l'étude, les prélèvements ont été réalisés de manière bimensuelle. Ce pas de temps a été réduit à une semaine en période de montée de débit, afin que notre échantillonnage prenne en compte la période correspondant aux plus forts débits.

Pour chaque prélèvement, 5 L d'eau de Seine (eau de sub-surface) ont été prélevés à l'aide d'un récipient en acier inoxydable et transférés en bouteilles en verre ambré, puis immédiatement filtrés sur un filtre GF/F, préalablement calcinés à 400°C durant 4h. Un volume de 4 L est utilisé pour l'analyse de la phase dissoute et de la phase particulaire.

##### 2.1.2.2 Gradient de contamination sur l'axe fluvial de la Seine

L'objectif était ici d'étudier la variation spatio-temporelle des niveaux de PBDE dans la Seine. Un suivi mensuel a ainsi été réalisé sur trois stations, représentatives de différents degrés d'urbanisation, en amont et en aval de l'agglomération parisienne : Marnay-sur-Seine, considéré comme un site rural peu impacté par les activités anthropiques, Bougival à l'aval des rejets de la station de Seine-Centre (le Syndicat Interdépartemental d'Assainissement de l'Agglomération Parisienne, SIAAP) et enfin Triel-sur-Seine, à l'aval de la station d'épuration Seine-Aval (Figure 1). Les campagnes se sont déroulées entre février et novembre 2010.

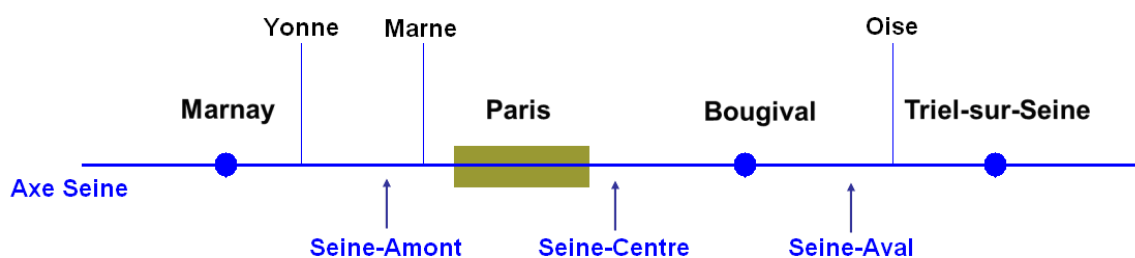


Figure 1 : Sites de prélèvement sur l'axe Seine

Durant cette campagne des pièges à particules en acier inoxydable (hauteur : 25 cm, Ø : 15 cm) ont été installés dans les trois sites sur l'axe Seine, afin d'intégrer la contamination des sédiments en suspension sur une période de trois mois.

#### 2.1.2.3 Exutoire de l'Orge : comparaison eaux usées / eaux de surface

Au niveau de cette campagne, nous avons pour objectif d'établir un bilan comparatif des transferts de PBDE par les eaux usées (collecteur Athis-Mons) et par les eaux de surface (Orge à Viry-Châtillon) à l'échelle du bassin versant de l'Orge. Douze échantillons ont été prélevés de novembre 2008 à novembre 2010 à l'exutoire du bassin versant de l'Orge, à Viry-Châtillon, (48°40' N ; 2°21' E), pour le recueil des eaux de surface et dans le collecteur d'Athis-Mons (48°42' N ; 2°23' E) raccordé à la station d'épuration de Valenton, pour les eaux usées. Un volume de 3,5 L d'eau de surface et d'eaux usées a été collecté à chaque date.

#### 2.1.2.4 Bilan d'apport en PBDE dans le Bassin versant de la Charmoise

L'objectif de la campagne « Charmoise » était d'identifier l'importance relative de chaque source d'apports en PBDE à l'échelle d'un bassin versant élémentaire périurbain, un bilan de flux a été réalisé au niveau du bassin de la Charmoise. Sur ce bassin, les échantillons suivants ont été prélevés avec un pas temps mensuel sur une période de trois mois (Novembre 2010 - janvier 2011) :

- amont du rejet de la STEP Fontenay-les-Briis
- aval du rejet de la station d'épuration
- aval éloigné du rejet de la station d'épuration
- entrée et sortie de la station d'épuration
- dépôt atmosphérique total (humide + sec)

Durant cette campagne, un échantillon de sol a également été prélevé à proximité de la rivière Charmoise, ainsi que des boues urbaines sèches produites par la STEP de Fontenay-les-Briis.

## 2.2 Traitement et analyse

Le protocole analytique utilisé pour l'analyse de ces échantillons a été détaillé dans le rapport PIREN (Labadie et al. 2009). En résumé, trois étapes d'analyse sont indispensables, la première étape de pré-traitement consiste à préparer l'échantillon avant l'analyse et elle dépend du type de matrice (liquide / gaz / solide). Cette étape est suivie par une étape d'extraction et de deux étapes de purification qui sont indispensables pour éliminer la majorité des interférents analytiques. L'analyse des échantillons d'eau de surface est réalisée par GC/MS/MS (impact électronique) tandis que celle des échantillons de l'atmosphère est faite moyennant GC/MS (impact chimique). On notera que la quantification des analytes est réalisée par étalonnage interne, à l'aide des étalons internes suivants : <sup>13</sup>C-BDE-47, <sup>13</sup>C-BDE-153, BDE-181 et <sup>13</sup>C-BDE-209 pour les PBDE.

## 3 Contamination de l'atmosphère par les PBDE

### 3.1 Concentration et variation temporelle en PBDE dans l'air

La concentration totale de  $\sum$  8 PBDE dans la phase particulaire de l'air obtenue pendant la période d'échantillonnage varie de 5 pg à 180 pg m<sup>-3</sup> avec une médiane de 12,5 pg m<sup>-3</sup> (n=27). Un résultat similaire a été trouvé en Royaume Uni par Wilford et al. (2007) dans un site semi rural où la médiane de 7 PBDE (BDE-47, -99, -100, -154, -153, -183 et -209) est égale à 12,90 pg m<sup>-3</sup> (n=28).

En revanche, Hayakawa et al. (2004) ont trouvé une médiane de 8 PBDE (mêmes congénères que notre étude) au Kyoto qui est égale à 3,74 pg m<sup>-3</sup> (n=5) dans la phase particulaire de l'air. En effet, durant l'étude de Hayakawa et al. (2004) le pas de temps d'échantillonnage est inférieur à celui de la présente étude (8 jours pour quatre échantillons et 3 jours pour le 5ème échantillon).

La concentration des PBDE associés aux aérosols solides présente des variations importantes (Figure

2) au cours de la période d'échantillonnage. Cette variation a été reportée par une étude (Mariani et al. 2008) faite en Italie (de quelques pg à plus que 15 pg m<sup>-3</sup> dans la phase particulaire de l'air). La variabilité saisonnière de la concentration de certains PBDE, à l'exception du BDE-209, pourrait être expliquée en partie par les variations de la température ambiante ( $r^2 = 0,56$  et  $p < 0,0001$ ). Cette dernière est, en effet, susceptible de déplacer l'équilibre entre les phases gazeuse et particulaire.

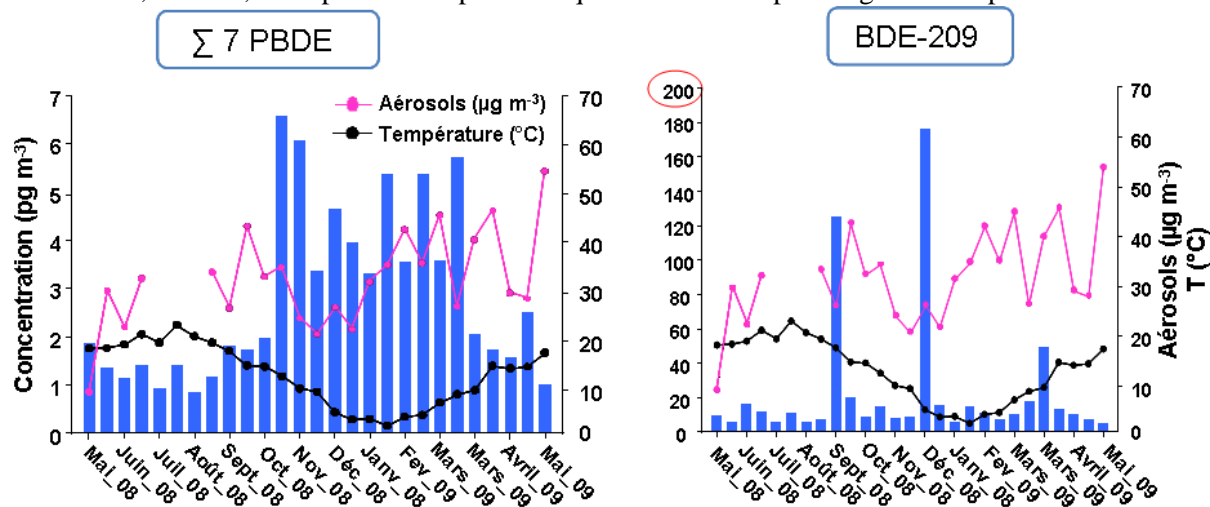


Figure 2 : Variation saisonnière de la concentration des PBDE dans la phase particulaire de l'air

Cependant, l'évolution temporelle des concentrations des PBDE dans la phase particulaire de l'air peut être influencée par la nature des particules présentes en période d'échantillonnage. Smith et al. (2000) ont reporté qu'outre que la température ambiante et de l'humidité relative, la nature et la disponibilité des aérosols dans l'air ambiant influence la proportion des composés organiques semi volatils (tels que les PBDE) associée aux particules atmosphériques.

La concentration totale en PBDE ( $\Sigma 8$  PBDE) dans l'air varie généralement 11 pg à 56 pg m<sup>-3</sup>, à l'exception de deux points où la concentration totale de  $\Sigma 8$  PBDE arrive à atteindre 150 et même 184 pg m<sup>-3</sup> (Figure 3). Gouin et al. (2006) ont observé de tels pics et les ont attribués à un transport important de particules provenant d'une source primaire.

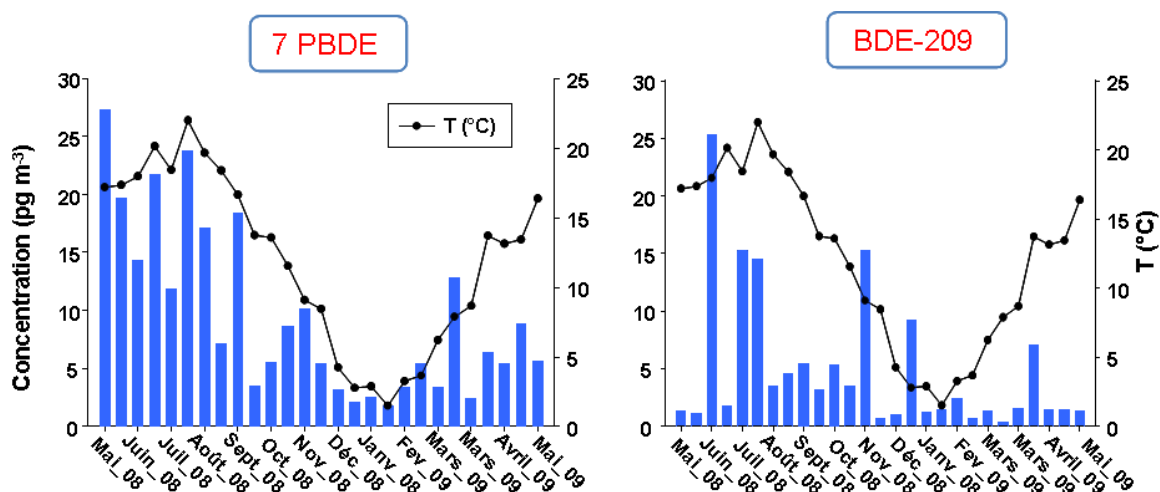


Figure 3: Variation saisonnière des PBDE dans la phase gazeuse de l'air

Les résultats obtenus au niveau de cette étude montrent que les  $\Sigma 7$ BDE les plus légers sont présents à  $77 \pm 13$  % dans la phase gazeuse de l'air, contrairement au BDE-209 présent à seulement  $23 \pm 13$  % dans cette même phase.

### 3.2 Etat de contamination des dépôts atmosphériques

La médiane du flux de  $\sum 8$  PBDE dans la phase particulaire du dépôt total est de  $12,3 \text{ ng m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  ( $n=25$ ). Ce résultat est en bon accord avec le flux déterminé par (Ter Schure et al. 2004), pour les mêmes congénères, dans la même phase et dans un site urbain en Suède ( $21,1 \text{ ng m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  avec  $n=12$ ). Tandis qu'il est moins important de ce qu'a déterminé Moon et al. (2007) sur un site urbain en Corée ( $135,9 \text{ ng m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ ,  $n=12$ ). En effet, un prélèvement intensif (pas de temps = un mois) a été réalisé par Moon en outre l'utilisation des PBDE en Corée ne font pas le sujet d'une restriction d'usage comme est le cas en Europe. Il est important de noter que ces auteurs ont uniquement considéré la phase particulaire du dépôt total et qu'ils ont analysé les mêmes congénères que notre étude.

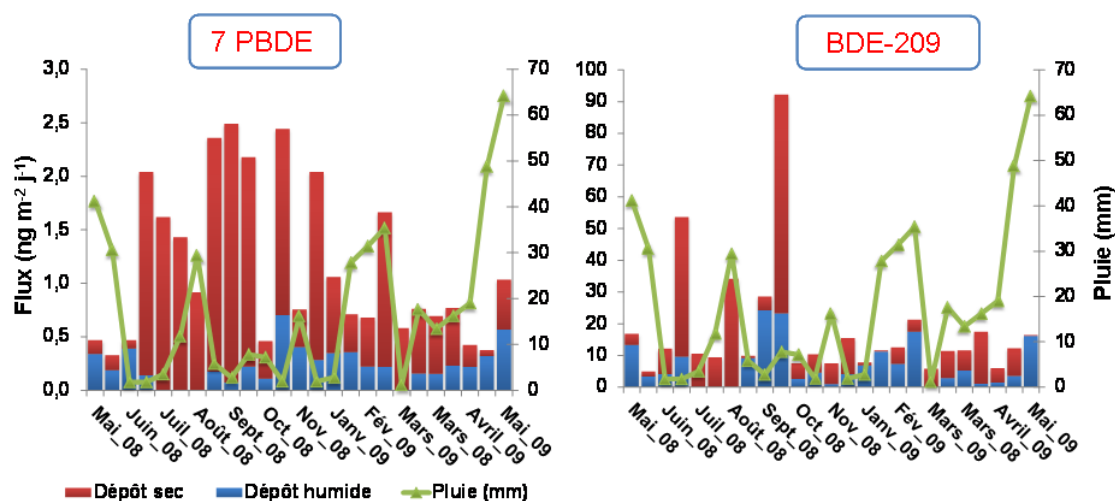


Figure 4 : Variation temporelle de flux des PBDE dans les dépôts atmosphériques (dépôt sec et dépôt humide)

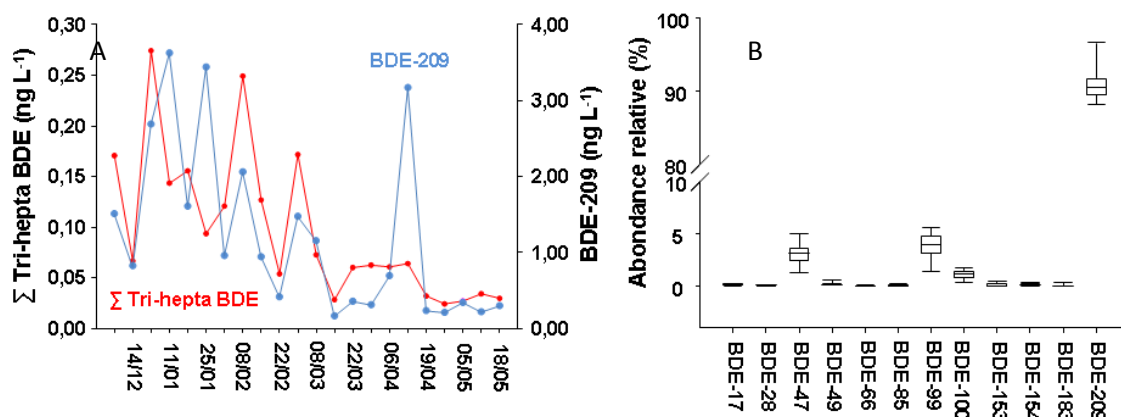
## 4 Contamination des eaux de surface par les PBDE

### 4.1 Hydrodynamique des PBDE en Seine à Paris

#### 4.1.1 Niveaux des PBDE dans la Seine à Paris

L'objectif était ici d'étudier la dynamique des PBDE dans la Seine, en s'intéressant plus particulièrement (i) à leur répartition entre les phases dissoutes et particulaires, (ii) à l'évolution de leur concentration en fonction des conditions hydrologiques et (iii) au flux de PBDE véhiculé par le fleuve. Pour ce faire, un suivi hebdomadaire a été réalisé au centre de Paris en aval du quai d'Austerlitz, sur une période de six mois.

Les résultats des analyses réalisées sur les échantillons ont montré que les PBDE étaient présents à des concentrations relativement faibles en Seine. La concentration moyenne de  $\sum$  tri-hepta BDE et BDE-209 dans l'eau de la Seine est respectivement de l'ordre de  $0,10 \text{ ng L}^{-1} \pm 0,07$  et de  $1,21 \text{ ng L}^{-1} \pm 1,09$ ,  $n = 22$  (Figure 5A). Ces concentrations varient respectivement de  $0,02$  à  $0,27 \text{ ng L}^{-1}$  et de  $0,16$  à  $3,62 \text{ ng L}^{-1}$ . Dans la phase dissoute de l'eau de Seine, seuls six congénères ont été détectés, et uniquement dans quatre échantillons. Les autres congénères n'ont pu être quantifiés dans la phase dissoute.



**Figure 5: Evolution temporelle de la concentration des PBDE dans la colonne d'eau de la Seine (A). Profil moléculaire des PBDE (B) dans l'eau de Seine (calcul basé sur la concentration totale : dissous + particulaire)**

Chen et al. (2010) ont trouvé que la concentration moyenne de  $\Sigma$ 8PBDE (BDE-47, -99, -100, -153, -154 et BDE-183) dans l'eau (dissous + particulaire) prélevée de l'estuaire de la rivière des perles en Chine au mois d'octobre ( $101,4 \text{ pg L}^{-1}$ ) est de même ordre de grandeur que celle déterminée par cette présente étude ( $96,4 \text{ pg L}^{-1}$ ). En revanche les valeurs du prélèvement de juillet sont moins élevées (moyenne de  $\Sigma$  8PBDE dans les deux phases =  $31,1 \text{ pg L}^{-1}$ ). Chen et al. (2010) ont expliqué cette différence par l'importance de la dilution par les eaux provenant de l'amont de la rivière en période de crue au mois de juillet.

D'autre part, la moyenne de la concentration du BDE-209 (dissous + particulaire) déterminée par notre étude ( $1214 \text{ pg L}^{-1}$ ) est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Chen et al. (2010) au mois d'octobre ( $1619 \text{ pg L}^{-1}$ ). Par ailleurs, les niveaux des PBDE dans l'eau de la Seine sont relativement faibles à ceux trouvés par d'autres études dans la littérature.

Les congénères prédominants (Figure 5B) dans la colonne d'eau sont le BDE-209 ( $91\% \pm 2,6$ ), suivi des BDE-99 ( $4\% \pm 1,3$ ), -47 ( $3\% \pm 1,1$ ) et -100 ( $1\% \pm 0,5$ ). Un profil moléculaire similaire a été mentionné par Cetin and Odabasi (2007) par contre Streets et al. (2006) ont rapporté des proportions différentes, avec la prédominance du BDE-47 dans les deux phases suivies par le BDE-99 et le BDE-100 (le BDE-209 n'étant pas analysé). Ceci est vraisemblablement la conséquence des restrictions d'usage imposées aux formulations commerciales penta et octa-bromées au sein de l'Union Européenne depuis 2004. Inversement, l'utilisation du déca-BDE a été interdite plus récemment en 2008 dans les équipements électriques et électroniques (BSEF 2009). Or, dans cette formule commerciale, le BDE-209 est le composé majoritaire ( $> 90\%$ ) (La Guardia et al. 2006).

#### 4.1.2 Flux de PBDE dans la Seine à Paris

Pour calculer le flux journalier des PBDE sur toute la période d'échantillonnage, un débit moyen journalier a été utilisé en faisant l'hypothèse que la concentration des PBDE restait constante entre deux prélèvements :  $F_{\text{PBDE}} = \Sigma C_{\Sigma\text{PBDE}j} \times F_i$  où  $C_{\Sigma\text{PBDE}j}$  est la concentration en PBDE dans la colonne d'eau déterminée le jour  $j$  et considérée comme constante jusqu'à l'échantillonnage suivant ( $j+7$ ) et  $F_i$  est le débit journalier de la Seine ( $\text{m}^3/\text{jour}$ ). Durant la période d'échantillonnage, le débit journalier de la Seine a varié de  $120 \text{ m}^3/\text{s}$  (décembre) avec quatre pointes de débit : (02/01/10 :  $Q=521 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 08/02/10 :  $Q=641 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 01/03/10 :  $Q=591 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 01/04/10 :  $Q = 408 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) dont une valeur maximale de  $641 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (08/02/10).

La Figure 6 présente la variation temporelle du flux de PBDE (somme de tous les PBDE dosés, phase particulaire + dissoute) et du débit journalier de la Seine.

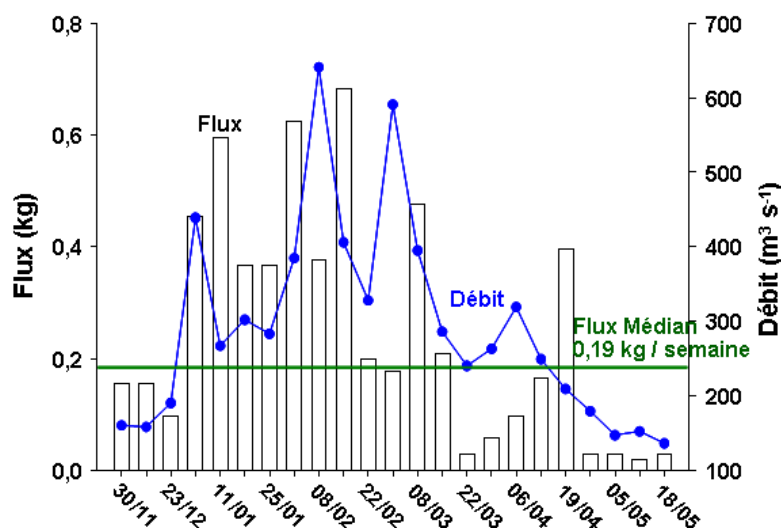


Figure 6 : Flux hebdomadaire de PBDE dans la Seine

L'apport en PBDE aux eaux de surface se fait par plusieurs voies, comme l'a mis en évidence l'étude du cycle géochimique des PBDE à Paris réalisée par Muresan et al. (2010). La contamination des eaux en milieu urbain résulte des apports atmosphériques de temps de pluie et de la reprise des dépôts de temps sec. Il est admis que les pluies peuvent constituer un apport en micropolluants semi-volatils par lessivage de l'atmosphère. Ter Schure et al. (2004) ont démontré que les précipitations constituaient le principal mode d'élimination des PBDE présents dans l'atmosphère. Les précipitations peuvent ainsi constituer une voie de contamination des milieux récepteurs tels que les réseaux hydrographiques. Ceci est confirmé par la concentration élevée de la  $\Sigma$  8PBDE dans les dépôts atmosphériques totaux, de l'ordre de 200 ng L<sup>-1</sup> contre quelques ng L<sup>-1</sup> pour l'eau brute de la Seine (Tili et al. 2009). Les particules contaminées par les PBDE résultant de l'érosion constituent un autre mode d'apport de ces composés des sols vers les eaux de surface en période de crue (Muresan et al., 2010). Sur la période d'étude, le flux estimé des PBDE dans l'eau de la Seine a varié de 0,02 à 0,69 kg/semaine.

La masse de PBDE transportés par la Seine sur l'ensemble de la période d'échantillonnage est égale à 6 kg, soit similaire au flux de PCB déterminé pour la même période sur la station du Quai d'Austerlitz (6,2 kg). Environ 40 % de cette charge est apportée en janvier, mois le plus humide de notre étude avec une pluviométrie de 67,4 mm. Si l'on extrapole à une année entière, ce flux est de l'ordre de 12 kg.

## 4.2 Gradient de contamination sur l'axe fluvial de la Seine

Il s'agit ici d'étudier la variabilité spatio-temporelle de la contamination de l'eau de la Seine par les micropolluants organiques tels que les PBDE. Les niveaux de PBDE ont été déterminés dans la Seine, sous différentes conditions hydrologiques. Le choix de différents sites à l'amont ou à l'aval de l'agglomération parisienne nous a permis, en outre, d'appréhender l'impact de l'urbanisation parisienne sur la qualité des milieux récepteurs.

### 4.2.1 Variation spatio-temporelle des niveaux de contamination

Les débits observés, ainsi que les concentrations en MES (mg L<sup>-1</sup>), sont illustrés pour ces campagnes sur la Figure 7.

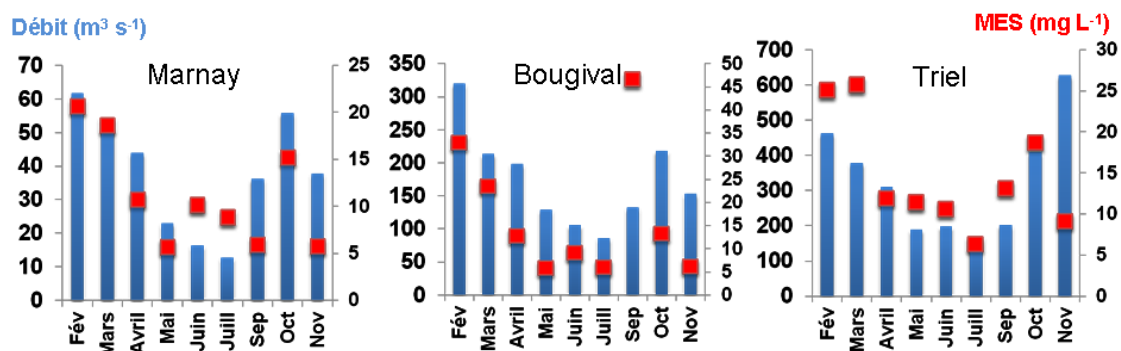


Figure 7 : Débit ( $m^3 s^{-1}$ ) et les MES ( $mg L^{-1}$ ) à Marnay, Bougival et Triel-sur-Seine

Le cycle hydrologique de la Seine est caractérisé par de forts débits en automne / hiver et des débits plus faibles au printemps / été. Sur le site de Triel-sur-Seine situé en aval des confluences de l'Yonne, de la Marne et de l'Oise, les débits de hautes eaux (février, mars, octobre et novembre) sont les plus élevés et varient entre 300 et 600  $m^3 s^{-1}$ . Pour la période de mi-avril à début septembre, des débits de l'ordre de 200  $m^3 s^{-1}$  ont été observés. Les débits les plus faibles sont notés pour les campagnes de juin et juillet (90 – 110  $m^3 s^{-1}$  à Bougival et 160 – 190  $m^3 s^{-1}$  à Triel-sur-Seine).

#### 4.2.2 Variation spatio-temporelle des niveaux de contamination

La Figure 8 illustre les concentrations de  $\Sigma$  tri-hepta BDE et BDE-209 ( $ng L^{-1}$ ) pour les sites de Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel sur-Seine.

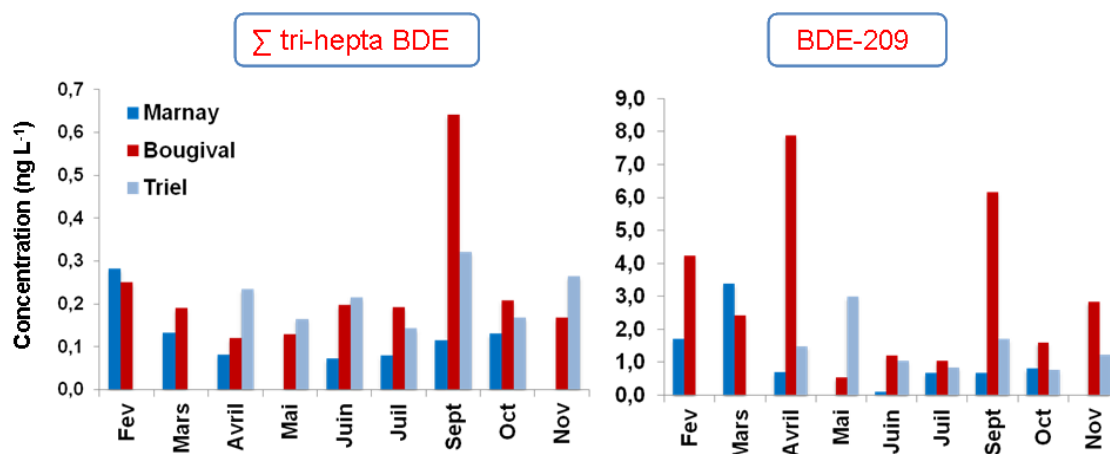


Figure 8 : Evolution spatio-temporelle de la concentration des PBDE dans l'eau brute de la Seine

La comparaison des concentrations entre les sites amont et les sites aval met en évidence un gradient de concentration marqué. Les concentrations moyennes de  $\Sigma$  tri-hepta BDE observées à Marnay-sur-Seine sont 2,7 fois inférieures à celles mesurées à Bougival-sur-Seine, tandis que ce rapport est égal à 1,8 dans le cas du BDE-209. Par ailleurs, des concentrations proches sont observées sur les deux sites aval. Les concentrations à Bougival-sur-Seine ( $\Sigma$  tri-hepta BDE :  $0,23 \pm 0,16 ng L^{-1}$  et BDE-209 :  $3,09 \pm 2,52 ng L^{-1}$ ) sont légèrement supérieures à celles observées sur Triel-sur-Seine ( $0,22 \pm 0,06 ng L^{-1}$  et  $1,43 \pm 0,77 ng L^{-1}$ ). Statistiquement cette différence, aussi bien pour la  $\Sigma$  tri-hepta BDE que le BDE-209, n'est pas significative ( $p > 0,05$ , Mann-Whitney). Ce résultat est probablement dû au nombre restreint des échantillons ( $n=9$ ). Par ailleurs, la supériorité des concentrations observées à Bougival-sur-Seine par rapport à celles de Triel-sur-Seine peuvent résulter des apports en PBDE associés à plusieurs sources locales proches de la station de Bougival, notamment le port de Gennevilliers, les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) de Clichy et de la Briche ainsi que la STEP Seine Centre. Des concentrations importantes ont été observées pour



l'ensemble des PBDE dans les échantillons des deux stations aval en septembre 2010. Un tel résultat est probablement lié aux apports associés aux RUTP (déversoirs de Clichy et de la Briche). Selon le SIAAP, le volume déversé à l'échelle de ces deux déversoirs a été estimé à 290 000 m<sup>3</sup> (08/09/2010) représente ainsi environ 2,5 % du volume de la Seine à Austerlitz (11 404 800 m<sup>3</sup>) ce jour là ce qui présente une proportion non négligeable.

Le gradient de concentration a été également observé pour les concentrations en PBDE dans les sédiments prélevés avec les pièges à particules (Figure 9). A Bougival, la teneur en PBDE est de 181 ng g<sup>-1</sup> normalisé par rapport au carbone organique (CO) pour  $\Sigma$  tri-hepta BDE et de 1741 ng g<sup>-1</sup> CO pour le BDE-209. Ces teneurs sont 5 fois plus importantes que celles déterminées à Triel ( $\Sigma$  tri-hepta BDE : 34 ng g<sup>-1</sup> CO et BDE-209 : 381 ng g<sup>-1</sup> CO) et 16 fois plus importantes que celles observées à Marnay-sur-Seine ( $\Sigma$  tri-hepta BDE : 11 ng g<sup>-1</sup> CO et BDE-209 : 89 ng g<sup>-1</sup> CO).

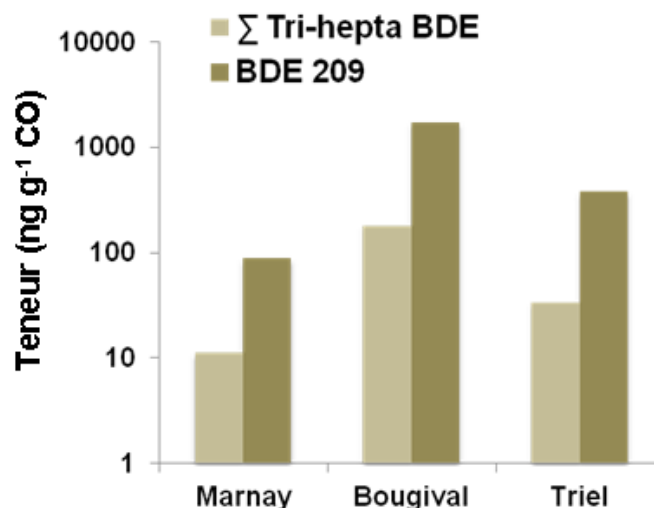


Figure 9 : Variation spatiale de la teneur en PBDE dans les sédiments prélevés à l'aide de pièges à particules

#### 4.2.3 Evolution de la contamination selon les conditions hydriques

L'évolution des flux de polluants en fonction du débit de la Seine peut nous renseigner sur l'impact des sources ponctuelles en PBDE (Figure 10).

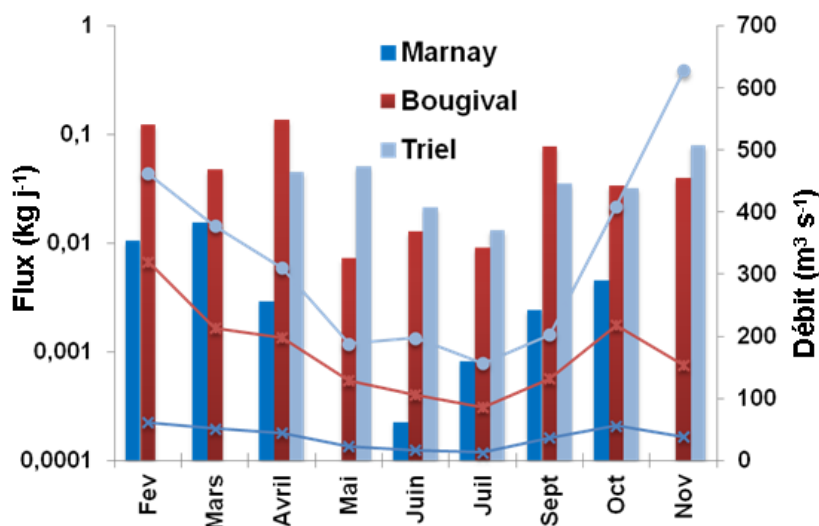


Figure 10: Variation temporelle des flux de PBDE (kg j<sup>-1</sup>) et du débit (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) à Marnay, Bougival et Triel-sur-Seine

Il apparaît nettement que les flux des PBDE à Bougival-sur-Seine sont les plus importants suivi par ceux déterminés à Triel et à Marnay-sur-Seine. L'apport en PBDE à Bougival-sur-Seine (0,49 kg) sur toute la période d'échantillonnage est environ 2 fois plus important que celui déterminé à

Triel-sur-Seine (0,28 kg) et environ 12 fois supérieur à celui observé à Marnay-sur-Seine (0,04 kg). Pour le site de Marnay-sur-Seine, la concentration en MES est corrélée au débit ( $R^2 = 0,60$  et  $p < 0,05$ ) contrairement aux deux autres sites (Bougival et Triel-sur-Seine). Ceci peut être dû à la présence des sources ponctuelles en MES à Bougival et Triel (rejets des STEP) contrairement à Marnay-sur-Seine où la variation en MES n'est dû qu'à l'évolution du débit. La variation des flux en MES contrôle celle des flux de PBDE ( $R^2 = 0,71$  et  $p < 0,05$ ) à Marnay-sur-Seine.

Par ailleurs, à Bougival-sur-Seine et Triel-sur-Seine aucune corrélation n'a été observée entre les concentrations en PBDE ( $\Sigma$  tri-hepta BDE et BDE-209) et le débit déterminé dans chaque station contrairement au résultat trouvé à la station de Marnay-sur-Seine. Cette indépendance par rapport au débit indique que ces composés sont issus à la fois de sources diffuses telles les apports atmosphériques et les eaux de ruissellement, mais également de sources ponctuelles (rejets de STEP et RUTP).

### 4.3 Bilan d'exportation

#### 4.3.1 Exutoire de l'Orge : comparaison eaux usées / eaux de surface

Une étude de la contamination des eaux de surface par les PBDE 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. Ce bassin est équipé dans sa partie aval (de Breuillet à Crosne) d'un réseau séparatif. On peut ainsi considérer que, conceptuellement, il existe deux exutoires pour ce bassin versant : la confluence Orge/Seine (eau de surface) et l'émissaire du collecteur qui achemine les eaux usées à la station d'épuration de Valenton.

L'objectif général de cette étude, était de réaliser un bilan comparatif des transferts de composés perturbateurs endocriniens, dont les PBDE, par les eaux usées (collecteur Athis-Mons) et par les eaux de surface (Orge à Viry-Châtillon) à l'échelle du bassin versant de l'Orge. Les flux de polluants véhiculés par les eaux usées et les eaux de surface ont ainsi été évalués à partir de campagnes d'échantillonnage réalisées par temps sec et par temps de pluie, sur une période de deux ans.

Les concentrations moyennes de  $\Sigma$  tri-deca BDE sont égales à  $1,8 \pm 0,6$  ng L<sup>-1</sup> dans l'eau de l'Orge et à  $51,3 \pm 39,5$  ng L<sup>-1</sup> dans les eaux usées (Figure 11). A titre de comparaison, les concentrations dans les eaux à l'entrée de cinq STEP en Russie ( $\Sigma$  7PBDE hors BDE-209 sont de 6,3–9,3 ng L<sup>-1</sup>, Vogelsang et al., 2006) et très inférieures à celles déterminées au niveau de ce travail. Elles sont cependant de même ordre de grandeur que celle déterminée dans des eaux usées à l'entrée d'une STEP en Espagne ( $\Sigma$  8PBDE=20 ng L<sup>-1</sup>, Sanchez-Avila et al., 2009). Par ailleurs, les concentrations dans les eaux de surface sont du même ordre de grandeur que celles déterminées dans l'eau de la Charmoise ( $1,3 \pm 0,5$  ng L<sup>-1</sup>, cf. § 4.3.2) et dans l'eau de la Seine ( $1,3 \pm 1,2$  ng L<sup>-1</sup> cf. § 2.1.2.1)

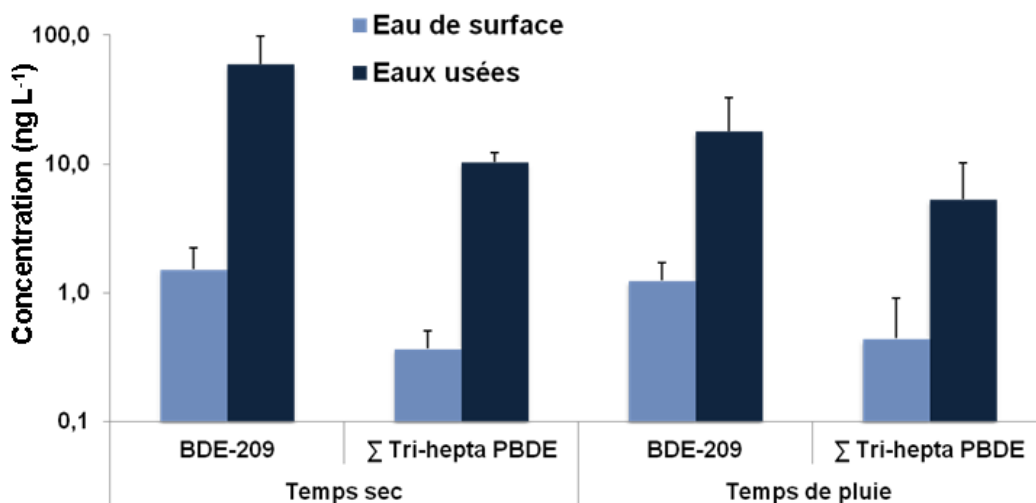


Figure 11 : Concentrations en PBDE dans les eaux de l'Orge et les eaux usées (EU,) par temps sec et par temps de pluie (moyenne  $\pm$  écart-type,  $n = 12$ )

Les concentrations moyennes en  $\Sigma$  tri-hepta BDE et en BDE-209 dans les eaux usées (dissous + particulaire) sont respectivement 19 et 31 fois plus importantes que dans les eaux de l'Orge. Ces rapports (62 fois pour  $\Sigma$  tri-hepta BDE et 40 fois pour le BDE-209) sont plus importants lorsqu'on compare les concentrations des PBDE dans l'eau de la Charmoise et les eaux usées à l'entrée de la STEP Fonteney-les-Briis.

Pour les eaux de l'Orge et les eaux usées, la différence entre les concentrations de  $\Sigma$  tri-hepta BDE et de BDE-209 observées par temps sec et par temps de pluie dans l'eau brute n'est pas significative ( $p > 0,05$ ; Mann Whitney). Ceci est probablement dû, d'une part, au faible nombre d'échantillons pris en compte ( $n= 12$ ) et, d'autre part, à l'apport simultané d'eau de ruissellement et d'eaux usées parasites, lié à des problèmes de raccordement ou de fonctionnement du réseau d'assainissement.

Les flux des PBDE ( $\text{g j}^{-1}$ ) dans les eaux usées et l'eau de l'Orge ont été également déterminés au cours de ce travail (Tableau 1).

**Tableau 1 : Flux moyens des PBDE dans l'eau brute (g/jour) de l'Orge et des eaux usées**

Flux $\Sigma$ tri-deca ( $\text{g j}^{-1}$ )	Eau brute	
	Temps sec	Temps de pluie
<b>Orge</b>	0,29 $\pm$ 0,12	0,93 $\pm$ 0,58
<b>Eau Usée</b>	5,64 $\pm$ 1,56	2,62 $\pm$ 2,10
<b>Eau Usée / Orge</b>	19,3	2,8

Bien que les concentrations en PBDE dans les eaux de l'Orge n'évoluent pas en fonction des conditions hydriques, le flux de PBDE par temps de pluie est trois fois plus important que celui déterminé par temps sec. L'augmentation du débit par temps de pluie est à l'origine de ce résultat.

Dans le cas des eaux usées, les flux des PBDE par temps sec (Tableau 1) sont environ 2 fois plus importants que ceux déterminés par temps de pluie. Cette diminution est vraisemblablement liée aux apports d'eaux pluviales dans le collecteur. En effet, les concentrations des PBDE dans les dépôts atmosphériques prélevés sur le site de Fontenay-les-Briis ( $\Sigma$  tri-deca-BDE : 8,1  $\pm$  11,2 ng L<sup>-1</sup>, cf. § 4.3.2.1), à quelques km du collecteur d'Athis-Mons, sont environ 7 fois moins importantes que celles déterminées dans les eaux usées ( $\Sigma$  tri-deca-BDE : 51,3  $\pm$  39,5 ng L<sup>-1</sup>). Des problèmes de fonctionnement du réseau d'assainissement ont été constatés sur cette même zone d'étude (Botta, 2010), avec pour conséquence le mélange des eaux usées avec des eaux pluviales parasites par temps de pluie. Tous ces éléments nous mènent à penser que la dilution des eaux usées par les eaux pluviales pourrait expliquer la baisse du flux par temps de pluie. La présence d'une corrélation faible mais significative ( $R^2 = 0,19$ ,  $p < 0,0001$ ) entre le débit des eaux usées et la pluviométrie sur les 72h qui précèdent la mesure de ce débit tendrait à confirmer cette constatation.

Les rapports flux eaux usées/flux eau de surface par temps sec pour  $\Sigma$  tri-deca-BDE sont de 7 fois plus importants que ceux déterminés par temps de pluie (Tableau 1). Ainsi, les eaux usées dans le bassin versant de l'Orge semblent être le vecteur principal d'exportation des PBDE par temps sec.

Les flux cumulés sur toute la période d'échantillonnage ont été calculés à partir de concentrations moyennes appliquées aux 2 séries (temps sec/temps de pluie). Les flux cumulés des PBDE dans les deux phases de l'eau de l'Orge et des eaux usées sont respectivement égaux à 0,1 et 1,9 kg sur deux années. Ces valeurs sont beaucoup moins importantes que celle déterminée pour la Seine (6 kg, cf. § 2.1.2.1) sur une période plus courte (six mois). Ce résultat est probablement dû au débit important de la Seine (299 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) par rapport à celui de l'Orge (3,3 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) sur la période d'échantillonnage de chaque campagne.

### 4.3.2 Bassin versant de la Charmoise

Comme cela a été évoqué précédemment, les voies d'apports de PBDE aux eaux de surfaces sont multiples: apports atmosphériques, rejets de STEP et RUTP, auxquels peuvent s'ajouter en milieu rural le lessivage ou l'érosion de sols contaminés (voie atmosphérique ou suite à des amendements en boues urbaines). Afin d'identifier l'importance relative de chaque source d'apports en PBDE à l'échelle d'un bassin versant élémentaire périurbain, un bilan de flux a été réalisé au niveau du bassin de la Charmoise. Ce bassin versant expérimental du programme PIREN Seine, supporte des communes dont le traitement des eaux usées et des eaux pluviales est assuré par un réseau d'assainissement unitaire.

#### 4.3.2.1 Niveaux de contamination par les PBDE

Dans les eaux usées à l'entrée de la STEP, la concentration moyenne est égale à  $14,23 \pm 2,7$  ng L<sup>-1</sup> pour les  $\Sigma$  tri-hepta BDE et à  $50,0 \pm 28,0$  ng L<sup>-1</sup> pour le BDE-209 (Figure 12). Les concentrations observées en sortie de STEP sont environ 7 à 19 fois plus faibles :  $0,75 \pm 0,10$  ng L<sup>-1</sup> pour les  $\Sigma$  tri-hepta BDE et  $7,45 \pm 0,06$  ng L<sup>-1</sup> pour le BDE-209. La baisse d'environ de 95 % et de 85 % de la concentration de  $\Sigma$  tri-hepta BDE et du BDE-209 respectivement après le passage par la STEP de Fontenay-les-Briis est en partie liée à la dégradation des PBDE durant le traitement des eaux usées ; elle est sans doute également liée à l'élimination d'environ 88 % des MES (Entrée : 143 mg L<sup>-1</sup> et Sortie : 9 mg L<sup>-1</sup>). Le caractère hydrophobe des PBDE (Braekevelt et al., 2003) leur permet de s'associer aux particules et d'être ainsi éliminés aux niveaux des boues (Anderson et MacRae, 2006).

La concentration moyenne de  $\Sigma$  19PBDE dans les effluents de la STEP de Fontenay-les-Briis est égale à  $8,2 \pm 0,6$  ng L<sup>-1</sup>. Cette valeur est supérieure à celles trouvées dans les effluents de cinq STEP situées en Norvège ( $\Sigma$  7PBDE non détecté – 0,6 ng L<sup>-1</sup>, Vogelsang et al., 2006). Dans une étude (Sanchez-Avila et al., 2009) réalisée en Espagne pour évaluer l'apport en polluants des rejets d'une STEP, recevant des eaux urbaines et industrielles, les PBDE n'ont pas été détectés dans les effluents. La variation des concentrations des PBDE selon la STEP peut être due à la différence au niveau du type de traitement (biologique/chimique) utilisé (Vogelsang et al., 2006).

Pour les dépôts atmosphériques les concentrations moyennes de  $\Sigma$  tri-hepta BDE et du BDE-209 sont respectivement égales à  $0,14 \pm 0,01$  ng L<sup>-1</sup> et  $8,0 \pm 11,2$  ng L<sup>-1</sup> (Figure 12).

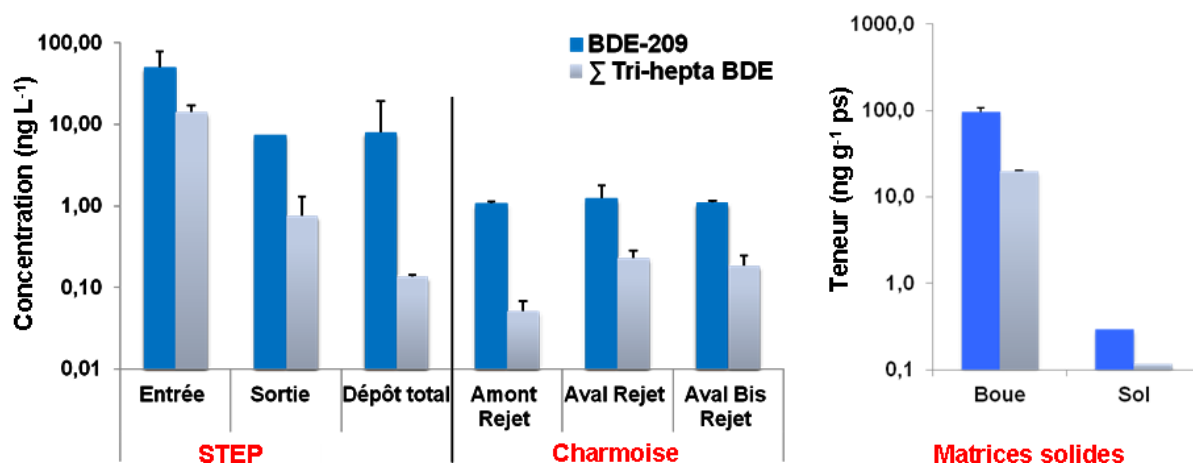


Figure 12: Concentrations des PBDE dans l'eau brute à l'entrée / sortie STEP, dans les dépôts totaux (DT), l'eau de la Charmoise (ng L<sup>-1</sup>), les boues urbaines (ng g<sup>-1</sup> poids sec) et le sol (n=1)

La concentration moyenne en PBDE ( $8,1 \pm 11,2$  ng L<sup>-1</sup>) dans les dépôts atmosphériques prélevés sur le bassin versant de la Charmoise est cinq fois plus faible que celle déterminée sur Paris durant le suivi réalisé en 2008-2009 (cf. § 3.2) pour les huit congénères majeurs ( $37,9 \pm 56,6$  ng L<sup>-1</sup>). Cette différence de contamination est conforme à ce qui pouvait être attendu entre le centre d'une grande agglomération (Paris) et une commune située en milieu rural à Briis-sous-Forges qui de plus

est située en raison de vents dominants de secteur ouest en amont des émissions de l'agglomération parisienne. Par ailleurs, le nombre restreint des prélèvements dans les deux études ainsi que la différence au niveau de la période d'échantillonnage nous empêchent de pouvoir en tirer des conclusions définitives concernant cette différence.

Une augmentation de la concentration amont-aval du rejet de la STEP a été observée. Les concentrations moyennes  $\Sigma$  tri-hepta-BDE en amont et en aval du rejet sont respectivement égales à  $0,05 \pm 0,02 \text{ ng L}^{-1}$  et  $0,23 \pm 0,05 \text{ ng L}^{-1}$ . La concentration moyenne du BDE-209 à l'amont ( $1,07 \pm 0,06 \text{ ng L}^{-1}$ ) est également inférieure à sa concentration moyenne déterminée en aval immédiat du rejet de la STEP ( $1,24 \pm 0,53 \text{ ng L}^{-1}$ ). Ceci confirme l'hypothèse initiale : la STEP de Fontenay-les-Briis est bien une source de PBDE pour la Charmoise, conformément à ce qui est abondamment décrit dans la littérature pour d'autres STEP (Anderson et MacRae, 2006, de Boer et al., 2003, North, 2004). A environ 500 mètres en aval du rejet, la concentration de  $\Sigma$  tri-hepta BDE ( $0,19 \pm 0,06 \text{ ng L}^{-1}$ ) et du BDE-209 ( $1,10 \pm 0,05 \text{ ng L}^{-1}$ ) présente une baisse légère qui pourrait résulter (i) d'une homogénéisation incomplète de l'apport du rejet au niveau du point aval immédiat ou (ii) à la réduction de la contamination de la colonne d'eau par sédimentation des plus grosses particules.

#### 4.3.2.2 *Bilan d'apport en PBDE par les dépôts atmosphériques et l'épandage de boues urbaines*

En absence de donnée de sources administratives sur les fréquences et les quantités des amendements par épandage des boues urbaines sur le bassin versant (BV) de la Charmoise nous avons la réglementation relative à la valorisation agricole des boues issues de l'assainissement urbain. Selon l'arrêté du 8 Janvier 1998 (décret n° 97-1133 du 08/12/97, journal officiel n°26), la fréquence légale d'épandage de boues de STEP sur les sols agricoles est d'une fois tous les dix ans. La législation limite notamment la quantité maximale de boues épandues sur une parcelle agricole à 30 tonnes par hectare. Dans un premier temps nous avons évalué la possibilité administrative de l'épandage des boues provenant de la STEP de Fontenay-les-Briis sur la seule surface agricole utile (SAU) du BV de la Charmoise. La production annuelle de la STEP étant de 32 tonnes de matière sèche, la quantité épandue sur la SAU (1015 ha) pour une période de 10 ans sera de 0,3 tonnes / ha. Cette valeur étant très inférieure aux valeurs limites imposées par la législation (30 tonnes /ha sur 10 ans) nous avons émis l'hypothèse que toutes les boues de la STEP de Fontenay-les-Briis pouvaient être épandues sur ce seul bassin versant. Il s'agit d'une hypothèse haute ne prenant pas en compte les pertes de PBDE par dégradation, percolation et infiltration. Avec une quantité de 32 tonnes de boues et une teneur de  $\Sigma$  tri-deca BDE dans les boues de  $116,4 \text{ ng g}^{-1}$  ps, le flux annuel en  $\Sigma$  tri-deca BDE serait de  $3,7 \text{ g /an}$ .

Une seconde hypothèse a été prise en considération, selon de Lachaise et al. (2004), 9 tonnes de boues urbaines auraient été épandue par  $\text{km}^2$  sur cette zone du sous bassin de la Seine pour une période de 5 ans. Pour le BV de la Charmoise ( $18,4 \text{ km}^2$ ), la quantité annuelle de boues urbaines épandues selon cette deuxième hypothèse serait égale à 33 tonnes. Cette quantité de boues urbaines épandues sur tout le BV de la Charmoise apporte au sol une quantité de  $\Sigma$  tri-deca BDE de l'ordre de 3,8 g. Ces résultats issus de deux hypothèses différentes aboutissent à des valeurs de flux similaires de l'ordre de 4 g. Pour le calcul des apports en PBDE par les dépôts atmosphériques, la quantité de pluie cumulée sur Paris les 10 dernières années a été utilisée (6957 mm, données météo-France). Le calcul des apports par épandage des boues urbaines sur parcelles agricoles, a été réalisé pour une surface agricole utile dans le bassin de la Charmoise égale à  $10,5 \text{ km}^2$  qui représente par ailleurs la quantité de PBDE apportée par épandage de boues urbaines sur l'ensemble du bassin. En second lieu, pour les dépôts atmosphériques, les apports en PBDE ont été estimés pour l'ensemble du bassin versant de la Charmoise.

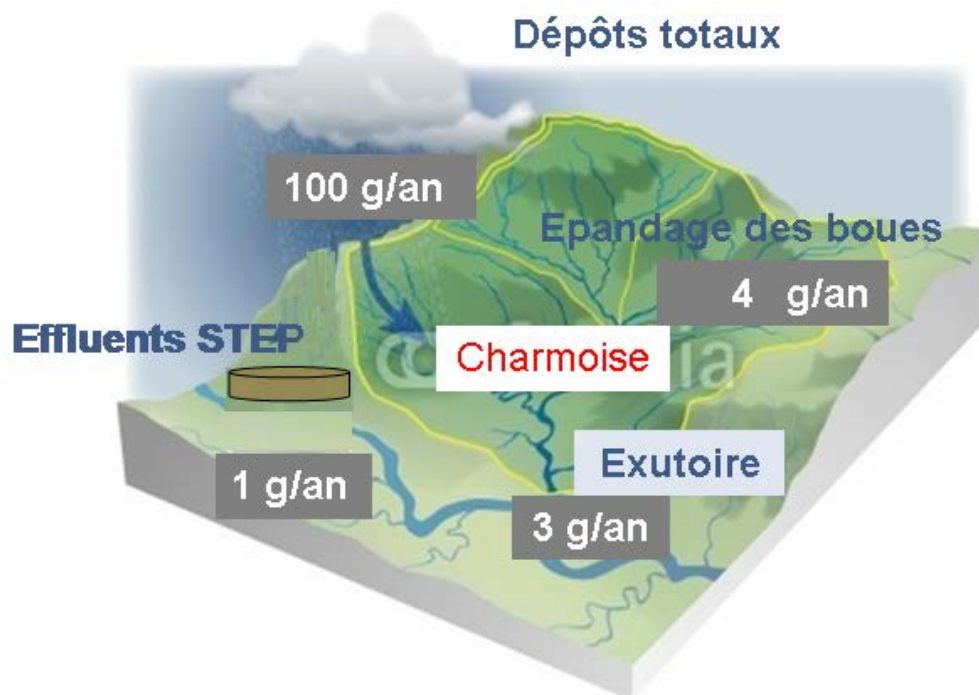


Figure 13 : Bilan de flux des PBDE ( $\Sigma$  tri-deca BDE) au niveau du bassin versant de la Charmoise

Quelle que soit l'échelle spatiale considérée (parcelle agricole ou bassin versant), les apports atmosphériques en PBDE sont de 14 à 26 fois plus importants que les apports par épandage des boues urbaines. Comme pour d'autres composés, les dépôts atmosphériques constituent une source importante en PBDE au sol. Les apports par les boues urbaines constituent néanmoins une source non négligeable.

En raison de sa prédominance dans l'ensemble des matrices abiotiques, les apports en BDE-209 sont largement supérieurs à ceux des autres PBDE, quelle que soit la source considérée (atmosphérique ou associée à l'épandage de boues).

Le bilan des flux en PBDE sur le bassin versant de la Charmoise est représenté par la Figure 13. Le bilan des flux établi au niveau du bassin versant de la Charmoise montre que l'apport total en PBDE au bassin de la Charmoise est d'environ 105 g/an.

Les apports annuels en PBDE par les dépôts atmosphériques constitueraient la principale source d'entrée de ces composés à l'environnement (100 g). Comme indiqué précédemment, l'épandage des boues urbaines sur des parcelles agricoles constituent également une source diffuse en PBDE (4 g). Les eaux de ruissellement issues de ces parcelles parviennent ainsi à contaminer les eaux de surfaces, constituant une source indirecte de contamination de la Charmoise par les PBDE. Les rejets d'eaux usées traitées ne représentent que 1 % de l'apport annuel total. A l'exutoire du bassin étudié, le flux annuel en PBDE (3 g) ne représente que 3 % des apports totaux annuels. Ceci suggère (i) une séquestration des PBDE dans les sols et sédiments du bassin ou (ii) une dégradation des PBDE (biologique ou photolytique) dans l'ensemble des compartiments de l'écosystème étudié.

## 5 Conclusion

Ces travaux nous ont permis de conclure que ces composés sont présents dans tous les compartiments atmosphériques : phases gazeuse et particulaire de l'air, phase particulaire des dépôts atmosphériques. Dans le cas de l'air ambiant, la variabilité des concentrations en PBDE à l'exception de celle en BDE-209 peut être expliquée par la variation saisonnière de température. Nous avons pu ainsi montrer que le BDE-209 était le congénère prédominant dans l'air ambiant et dans les dépôts atmosphériques. Il possède néanmoins une dynamique propre dont les facteurs de contrôle n'ont pas pu être déterminés dans cette étude.

L'étude de la dynamique des PBDE dans les eaux de surface d'Ile-de-France (Seine, affluents de la Marne, Orge, Charmoise) nous a permis de renseigner les niveaux de contamination, d'identifier leurs sources et de déterminer l'influence des conditions hydrologiques sur leur dynamique de transport dans les eaux superficielles. Il apparait ainsi que les apports de PBDE aux eaux de surface résultent d'une multiplicité de sources dont il n'est pas possible de définir l'importance relative à l'échelle de la contamination fluviale. A l'échelle du bassin versant élémentaire de la Charmoise, les apports atmosphériques constituent la principale source de PBDE. Les apports de l'assainissement (effluent de STEP + boues résiduaires) constituent néanmoins une source non négligeable de ces composés, représentant environ quatre fois ceux du rejet liquide de la STEP. Les événements pluvieux intenses et le ruissellement sur les surfaces imperméabilisées en milieu urbain paraissent être à l'origine d'apports diffus en PBDE. Ces composés étant présents dans l'atmosphère, ils peuvent en effet contaminer les réseaux hydrographiques lors du débordement des réseaux d'assainissement unitaires, via le ruissellement de dépôts atmosphériques humides contaminés, susceptibles par ailleurs de reprendre les dépôts particuliers de temps sec.

## 6 Références

- Anderson, T.d., MacRae, J.D., 2006. Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in Central Maine. *Chemosphere* 62, 1153-1160.
- Braekvelt, E., Tittlemier, S.A., Tomy, G.T., 2003. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. *Chemosphere* 51, 563.
- Carroll, J., Savinov, V., Savinova, T., Dahle, S., McCrea, R., Muir, D.C.G., 2008. PCBs, PBDEs and pesticides released to the Arctic Ocean by the Russian Rivers Ob and Yenisei. *Environ. Sci. Technol.* 42, 69-74.
- Cetin, B., Odabasi, M., 2007. Air-Water Exchange and Dry Deposition of Polybrominated Diphenyl Ethers at a Coastal Site in Izmir Bay, Turkey. *Environ. Sci. Technol.* 41, 785.
- Chen, M.-Y., Yu, M., Luo, X.-J., Chen, S.-J., Mai, B.-X., 2010. 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.

- de Boer, J., Wester, P.G., van der Horst, A., Leonards, P.E.G., 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution* 122, 63-74.
- De Lachaise, A.R., 2004. Diffusion de micropolluants organiques sur le bassin de la Seine par épandage de boues urbaines : comparaison avec les apports atmosphériques. *Science de la vie et de la terre. Ecole Pratique des Hautes Etudes*.
- de Wit, C.A., Herzke, D., Vorkamp, K., 2010. Brominated flame retardants in the Arctic environment -- trends and new candidates. *Science of The Total Environment* 408, 2885-2918.
- Gouin, T., Thomas, G.O., Chaemfa, C., Harner, T., Mackay, D., Jones, K.C., 2006. Concentrations of decabromodiphenyl ether in air from Southern Ontario: Implications for particle-bound transport. *Chemosphere* 64, 256-261.
- Guan, Y.-F., Sojinu, O.S.S., Li, S.-M., Zeng, E.Y., 2009. Fate of polybrominated diphenyl ethers in the environment of the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution* 157, 2166.
- Hayakawa, K., Takatsuki, H., Watanabe, I., Sakai, S.-i., 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere* 57, 343-356.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C., Harvey, E., 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6247.
- Labadie, P., Blanchard, M., Dargnat, C., Desportes, A., Teil, M.-J., Tlili, K., Chevreuril, M., 2009. Rapport d'activité PIREN-Seine : Bioaccumulation des phtalates et des éthers de biphényles polybromés par le gardon et le goujon.
- Luo, X., et al. (2008). "Distribution and partition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water of the Zhujiang River Estuary." *Chinese Science Bulletin* 53(4): 493-500.
- Mariani G, Canuti E, Castro-Jiménez J, Christoph EH, Eisenreich SJ, Hanke G, Skejo H, Umlauf G. 2008. Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments. *Chemosphere* 73(1, Supplement 1):S114.
- Moon, H.-B., Kannan, K., Lee, S.-J., Choi, M., 2007. Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea. *Chemosphere* 66, 585-593.
- Muresan, B, Lorgeoux C, Gasperi J, Moilleron, R., 2010. Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: case of Paris (France). *Water Sci Technol.* 62, 822-828
- North, K.D., 2004. Tracking Polybrominated Diphenyl Ether Releases in a Wastewater Treatment Plant Effluent, Palo Alto, California. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4484-4488.
- Ollivon D, Garban B, Tiphagne K, Desportes A, Chevreuril M. 2004. Rapport d'activité PIREN-Seine : Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : eaux de surface et cycle de crue.
- Sanchez-Avila J., Bonet J., Velasco G., Lacorte S., 2009. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of The Total Environment* 407, 4157-4167.
- Smith KEC, Jones KC. 2000. Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation. *The Science of The Total Environment* 246(2-3):207.



- Streets, S.S., Henderson, S.A., Stoner, A.D., Carlson, D.L., Simcik, M.F., Swackhamer, D.L., 2006. Partitioning and Bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan Environ. Sci. Technol. 40, 7263-7269.
- Teil, M. J., et al. (1998). "Transport mechanisms and fate of polychlorinated biphenyls in the Seine river (France)." *The Science of The Total Environment* 218(2-3): 103-112.
- Ter Schure AFH, Agrell C, Bokenstrand A, Sveder J, Larsson P, Zegers BN. 2004. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition. *Atmospheric Environment* 38(30):5149-5155.
- Tlili, K., F. Alliot, M. Blanchard, C. Bourges, M. Chevreuril, C. Dargnat, A. Desportes, E. Moreau-Guigon, M.J. Teil, and P. Labadie, Présence des phtalates et des PBDE dans l'air, les retombées atmosphériques et les boues urbaines en Ile-de-France, in Rapport d'activité PIREN Seine. 2009.
- Vogelsang, C., Grung, M., Jantsch, T.G., Tollefsen, K.E., Liltved, H., 2006. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water Research* 40, 3559-3570.