



laboratoire eau environnement systemes urbains



Les contaminants chimiques ubiquistes : cas des alkylphénols et du bisphénol A. Liaison avec les questions de toxicité et d'écotoxicité

Mathieu Cladière



Les rejets des mégapoles

Activités industrielles



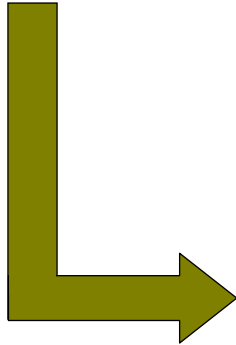
Mégapole Parisienne



Activités domestiques



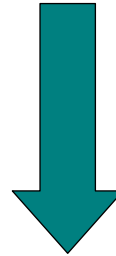
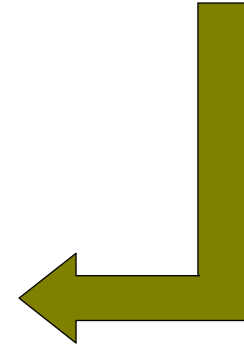
Eaux usées



Station d'épuration

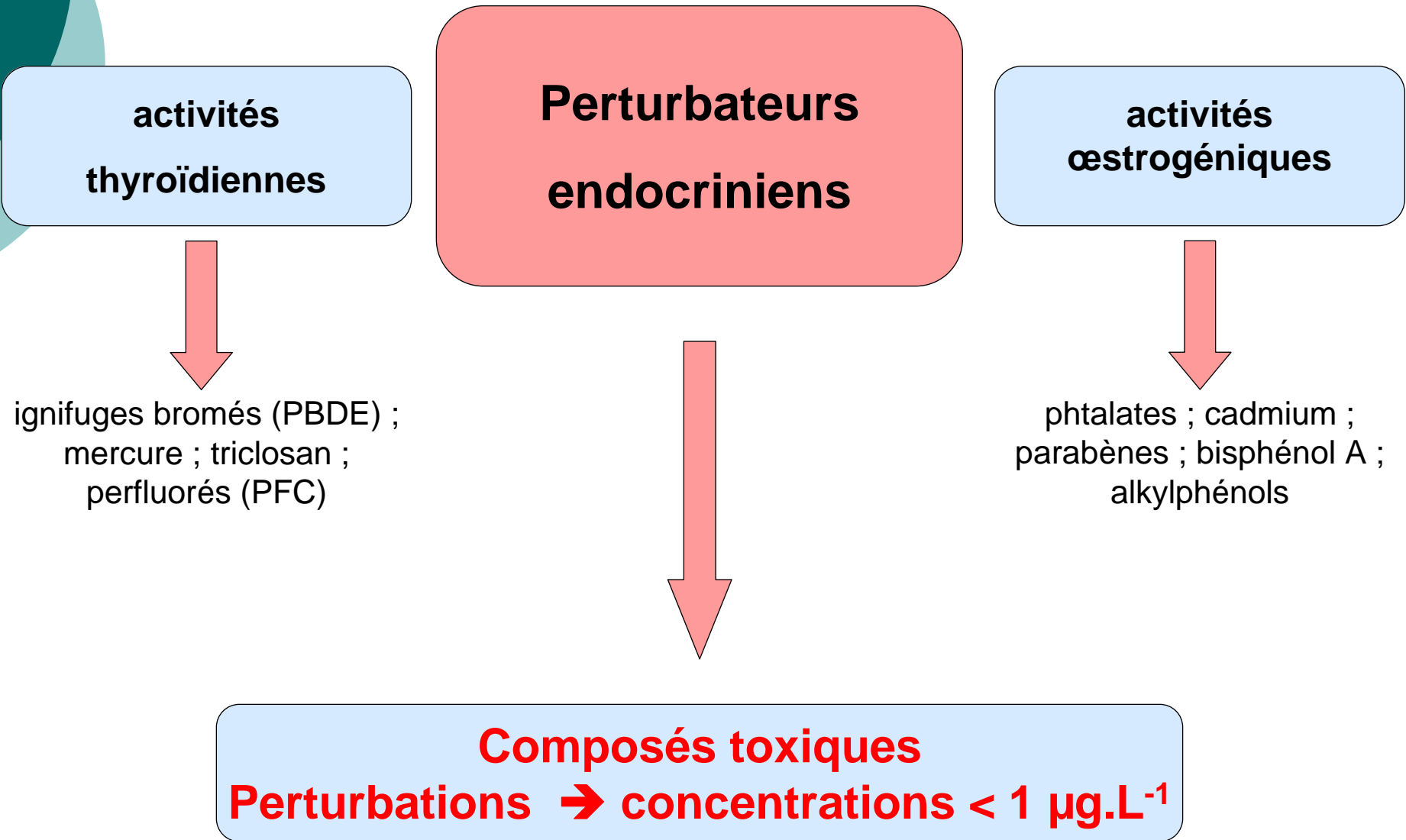


Eaux usées



Milieu récepteur : la Seine

Les perturbateurs endocriniens



Enjeu environnemental des APs et BPA

Alkylphénols (APs) et bisphénol A (BPA) → œstrogènes

Perturbations retrouvées sur les organismes

Difformités (branchies, foie, reins) : barbu rosé (Battcharaya *et al.* 2008)

Impact sur la reproduction : souris mâle (El-Dakdoki et Helal 2007)

Développement embryonnaire : *Daphnia magna* (Zhang *et al.* 2002)



Barbus rosé



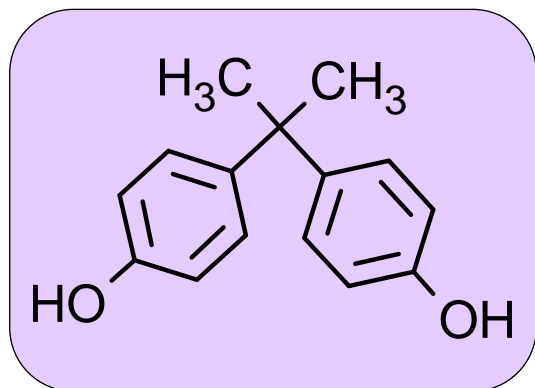
Daphnia magna

APs : Composés importants dans la perturbation endocrinienne

(Marcial *et al.* 2003 ; Fernet *et al.* 2003 et Jugan *et al.* 2009)

BPA : Médiatisation importante → biberons en plastique

Bisphénol A (BPA)



Utilisations : **plastiques polycarbonates**, **résines époxydes**, PVC, papiers

Plastiques polycarbonates

Résines époxydes



Plus d'une **centaine de domaines d'application**

Consommation mondiale : 3 000 000 tonnes en 2005 

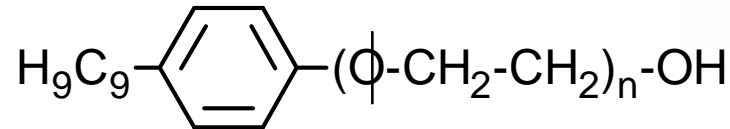
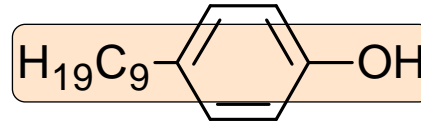
(Vendenberg et al. 2007)

Alkylphénols (APs)



Para-nonylphénol (4-NP)

≈ 80 % du marché mondial



nonylphénol polyéthoxylés (NPnEO ; n = 1 - 50)



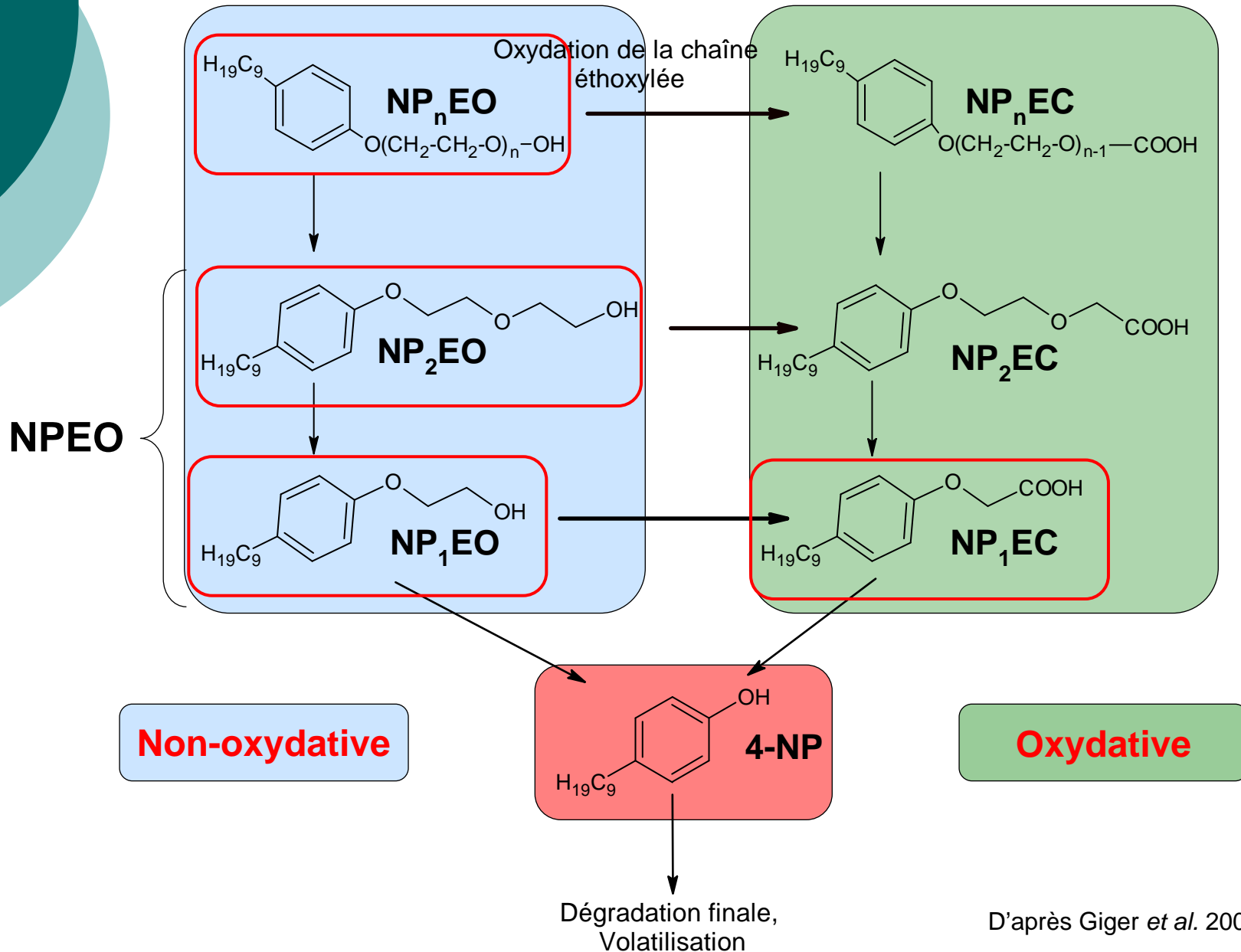
Tensioactifs non ioniques → détergents, agents mouillants

Consommation mondiale : 500 000 tonnes en 2000 (Ying *et al.* 2002)

Consommation en Europe  (règlementation, substituants)

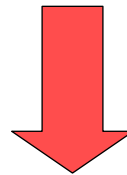
4-NP : substance prioritaire dangereuse DCE → NQE : 300 ng.l⁻¹

Biodégradation des NPnEO



Problématique

- Les NPnEO et le BPA sont utilisés **depuis 1960**
- Probablement émis vers le milieu depuis **plusieurs décennies**
- Le 4-NP et le BPA sont **des perturbateurs endocriniens**



Quel est la contamination du bassin de la Seine par les alkylphénols et le bisphénol A et l'impact de la mégapole ?

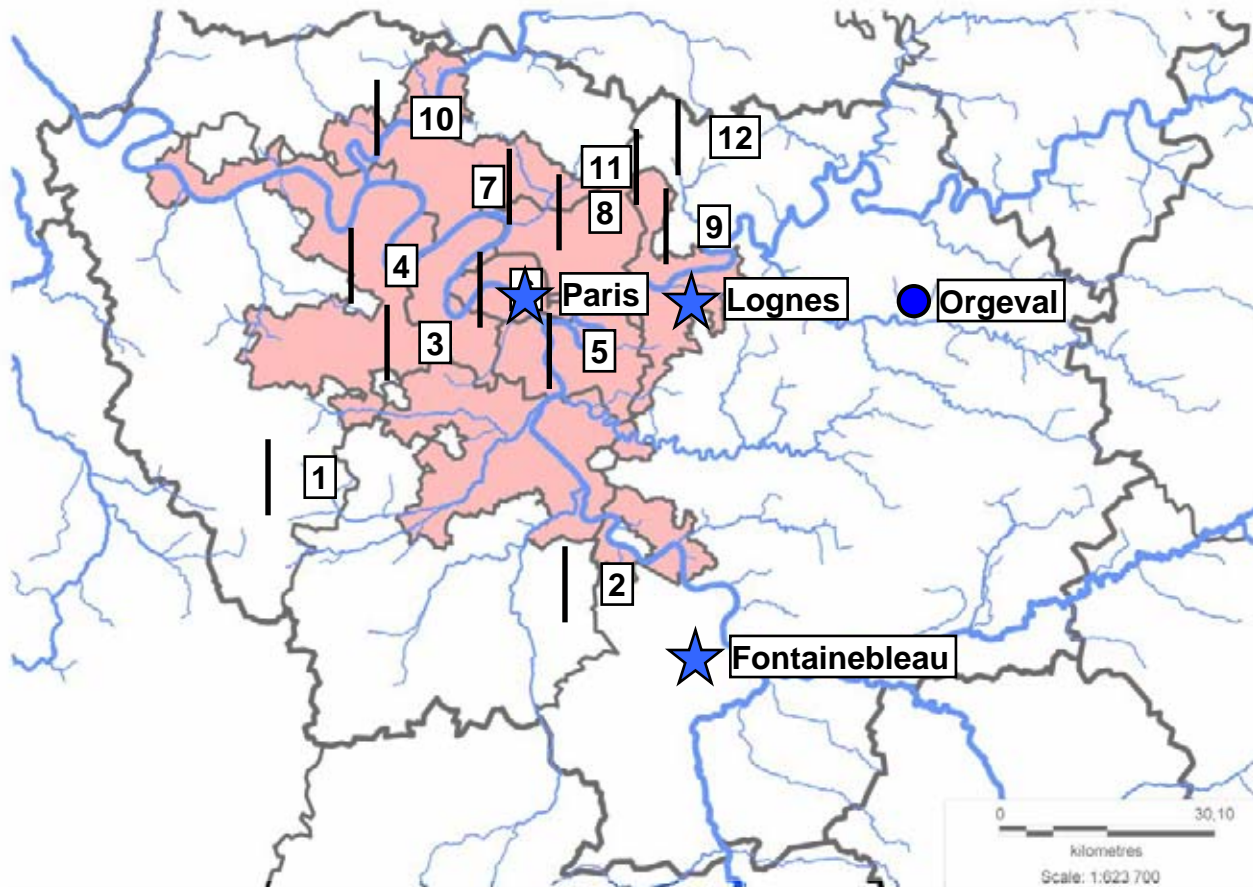
Méthodologie

1. Détermination de **l'imprégnation du bassin de la Seine**
2. Détermination des **sources urbaines actuelles** et leur **impact** sur la Seine
3. Poids de **l'agglomération parisienne dans les flux exportés** en Seine



Matériels et méthodes

Etude de l'imprégnation du milieu



Retombées atmosphériques

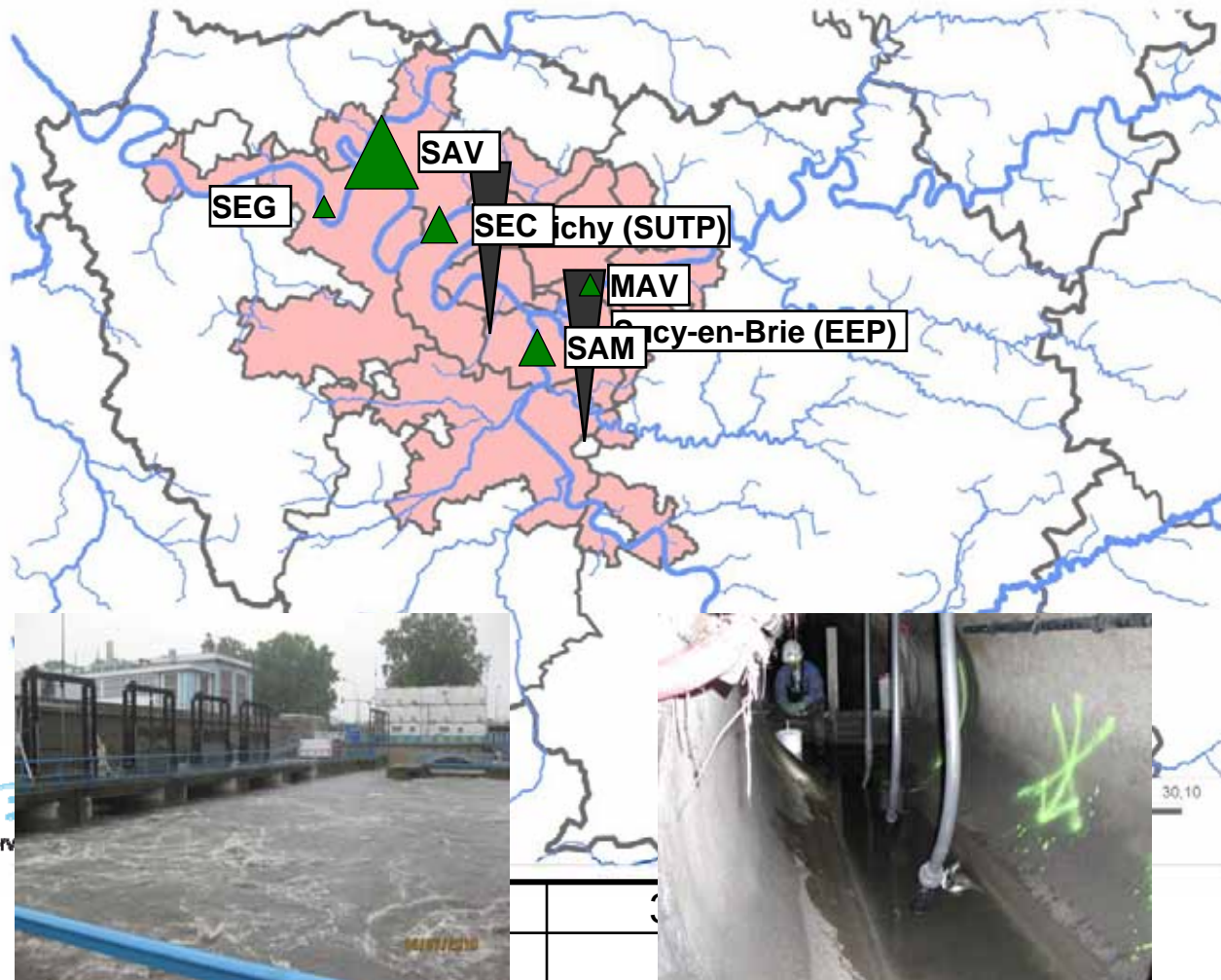
- Périodes de 14 jours
- Préleveurs aluminium 5 L



Tête de bassin (Orgeval)

- 3 campagnes hors période agricole
- 1 durant la période agricole

Source de la mégapole parisienne



Rejets de Station d'épuration

5 plus grandes STEP de l'agglomération parisienne (70% des eaux usées traitées)

Surverses unitaires (SUTP)

Déversoir d'orage des réseaux unitaires (Paris + petite couronne)

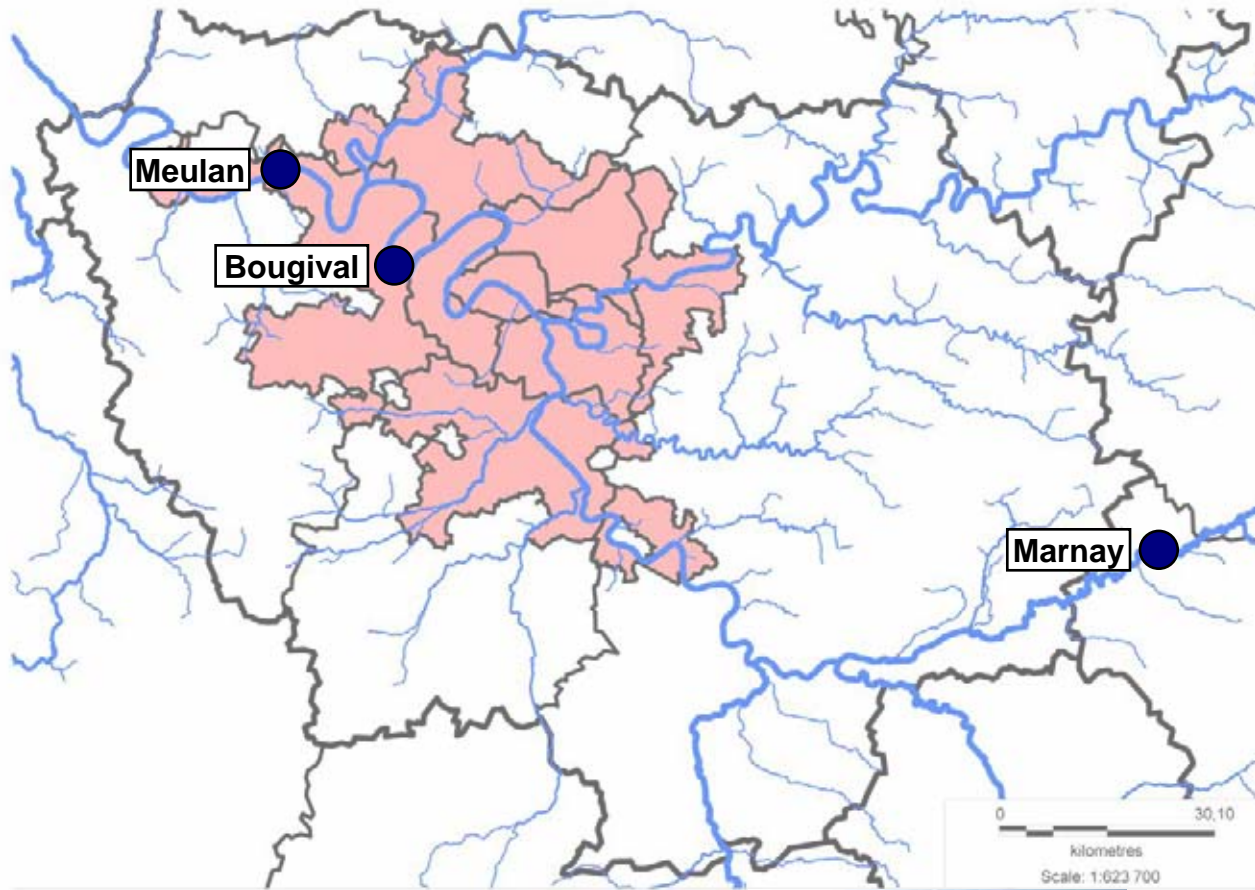
Eaux des exut. pluviaux (EEP)

Exutoires des réseaux séparatifs (grande couronne)



SUCY-EN-BRIE	Clichy le 14/07/2010	3	Collecteur Sucy-en-Brie
SUCY-EN-BRIE	(source SIAAP)	1	(source INOGEV)
SUCY-EN-BRIE	SEINE-NORMANDIE		02 000 11 11

Impact de la mégapole sur la Seine



Suivi annuel de la Seine

3 stations en Seine situées en amont et en aval de la mégapole parisienne



Meulan



Bougival



Marnay

Protocole analytique



Echantillon liquide

Filtration

GF/D (2,7 μ m) et GF/F (0,45 μ m)

Dissoute

Particulaire + sol

Lyophilisation

Alpha 1-2 LDplus

Extraction

Micro-onde : Multiwave 3000

Purification

OASIS HLB (200 mg/6 ml)

Extraction (SPE)

OASIS HLB (200 mg/6 ml)

(Gilbert 2011)

4-NP ; NPEO ; NP₁EC

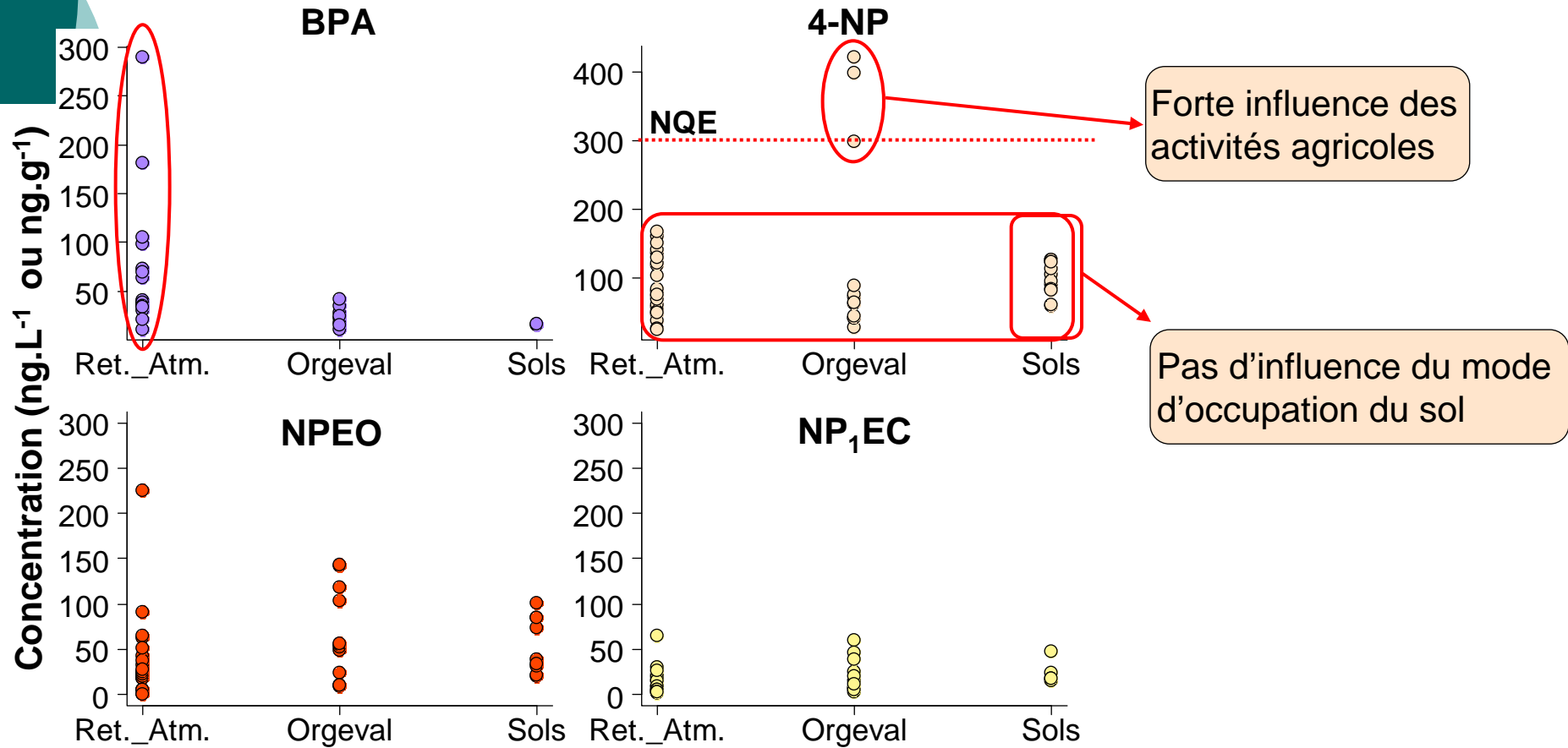
BPA

UPLC-MS-MS



Résultats et discussions

Imprégnation du bassin de la Seine

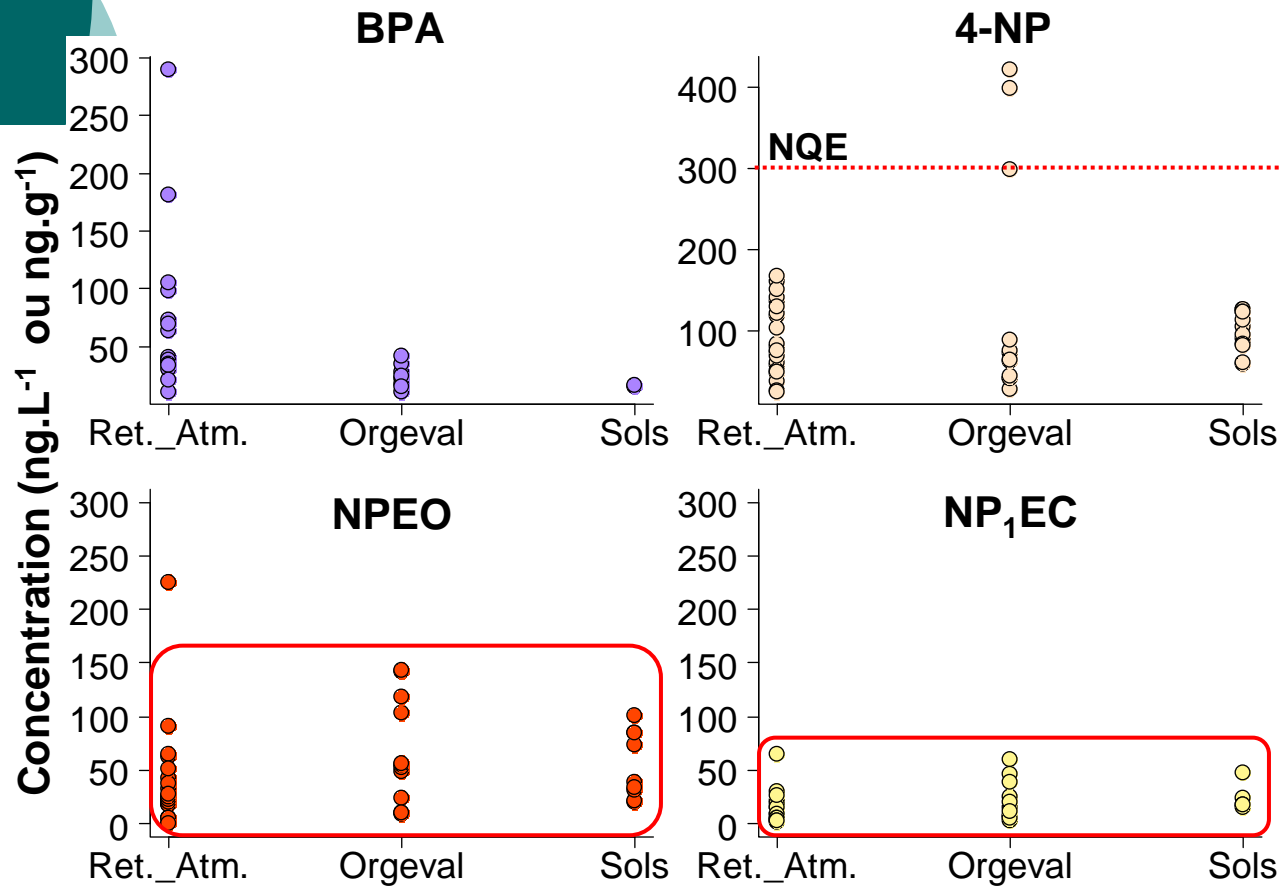


Ubiquité des APs et BPA dans le bassin de la Seine

BPA : **Forte variabilité** dans Ret. Atm. **et faibles contaminations** Orgeval et sols

4-NP : **Contamination non négligeable et généralisée** de toutes les matrices

Imprégnation du bassin de la Seine



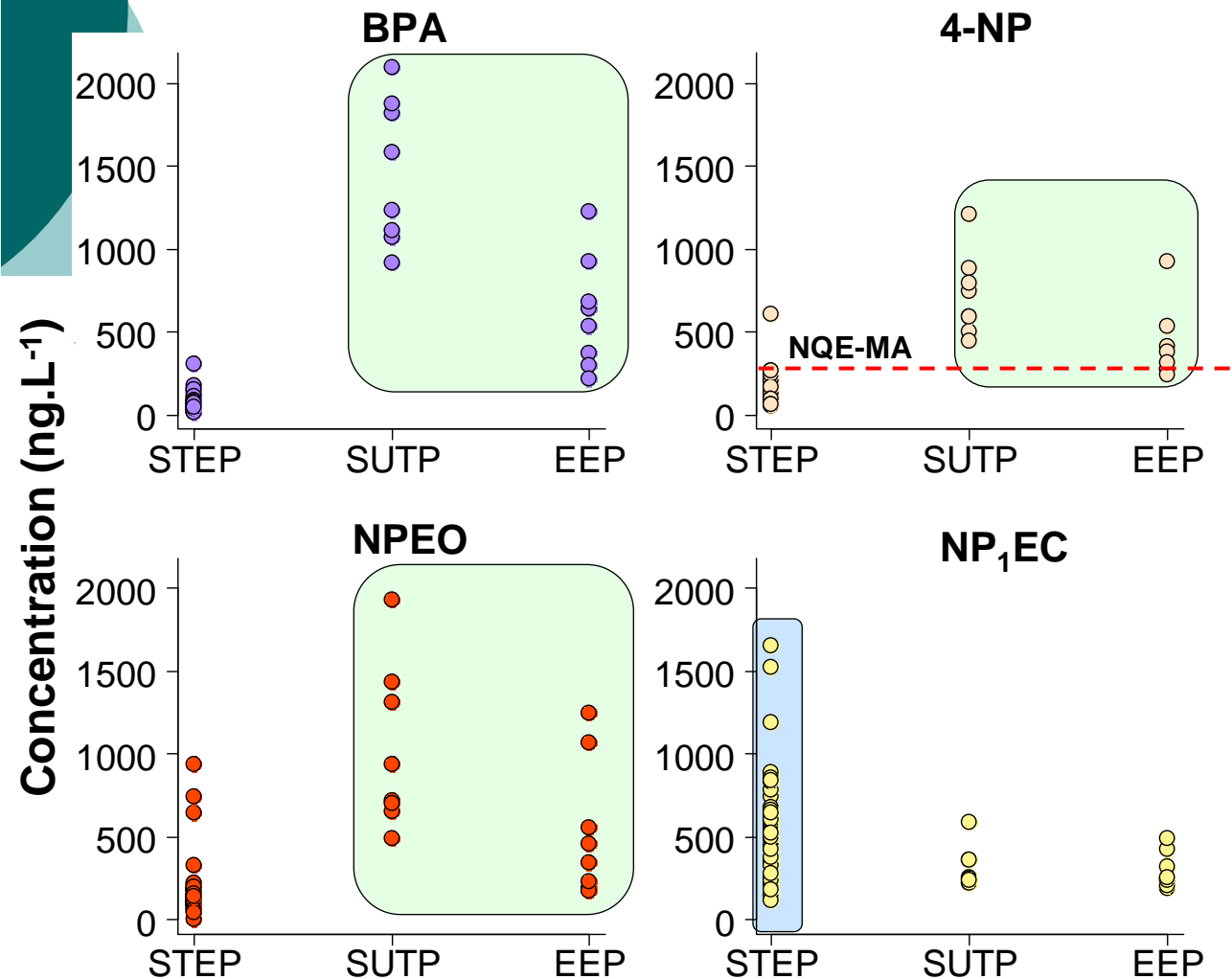
Ubiquité des APs et BPA dans le bassin de la Seine

NPEO : Contamination non négligeable et généralisée à l'image du 4-NP

NP₁EC : Faible contamination → faible dispersion du NP₁EC

Sources de la mégapole parisienne

STEP = Station d'épuration
 SUTP = Surverses Unitaires de Temps de Pluie
 EEP = Eaux des Exutoires Pluviaux

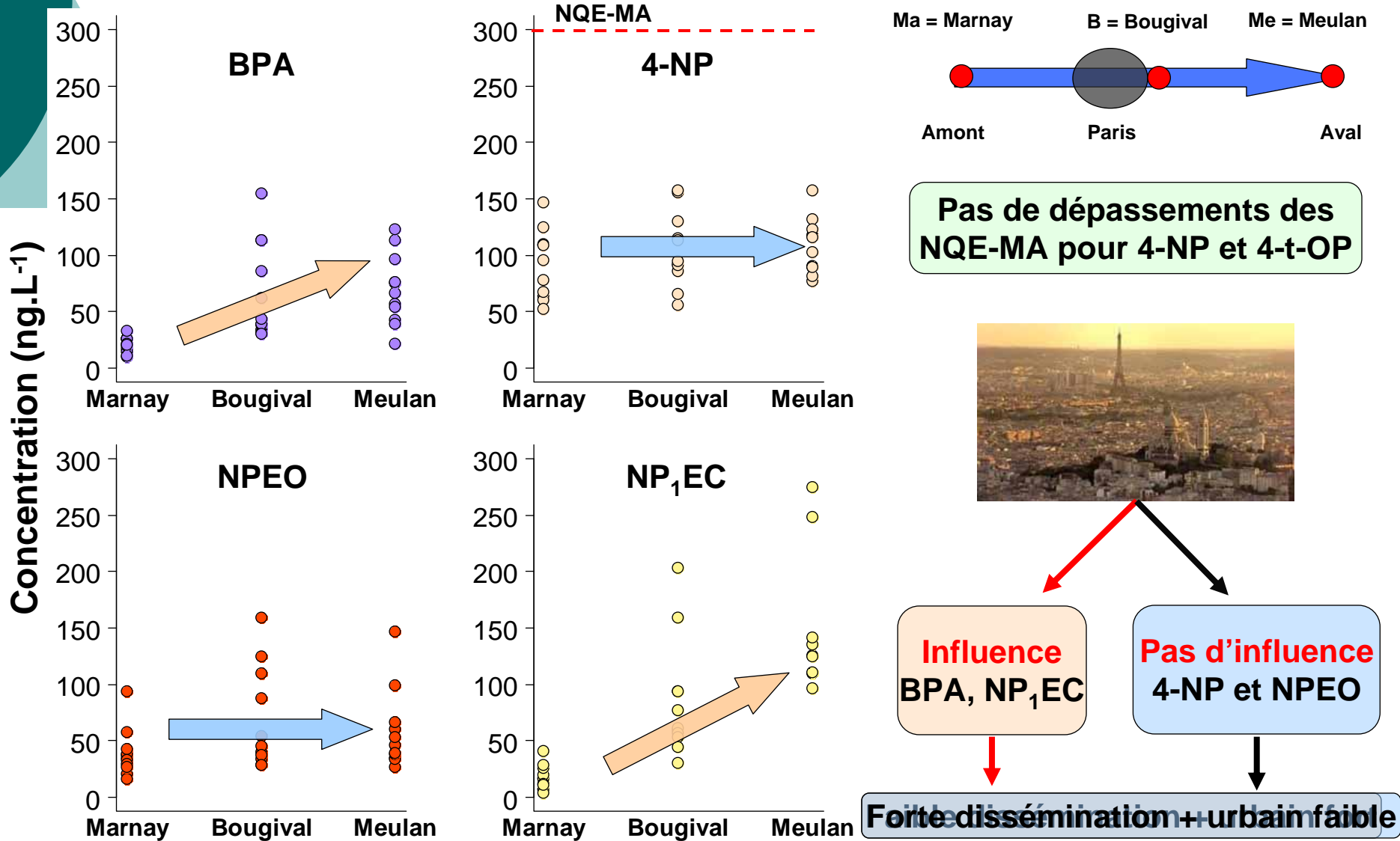


Niveaux concentrations
STEP ≈ milieu
→ 4-NP, NPEO

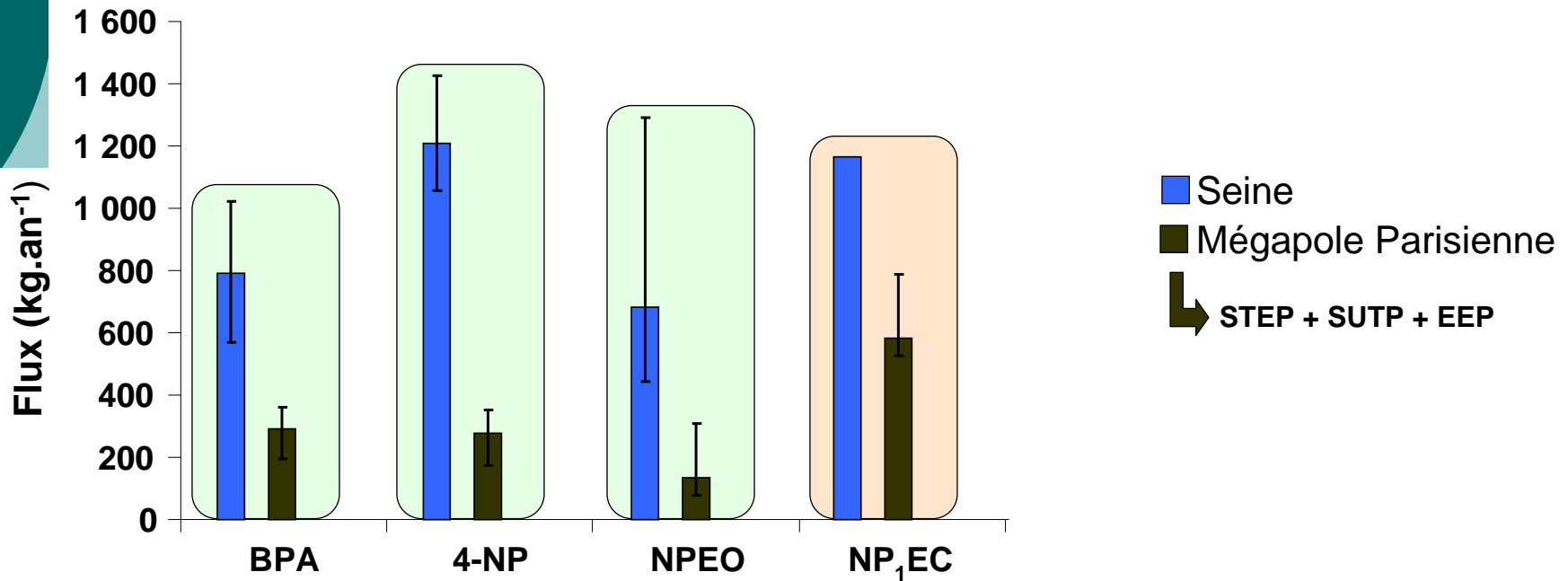
Majorité des composés
SUTP > EEP > STEP
→ Absence de traitement
→ Processus réseau

Comp. particulier NP₁EC
SUTP ≈ EEP < STEP
→ Traitement biologique

Impact de la mégapole sur la Seine



Emissions mégapole vs. flux Seine



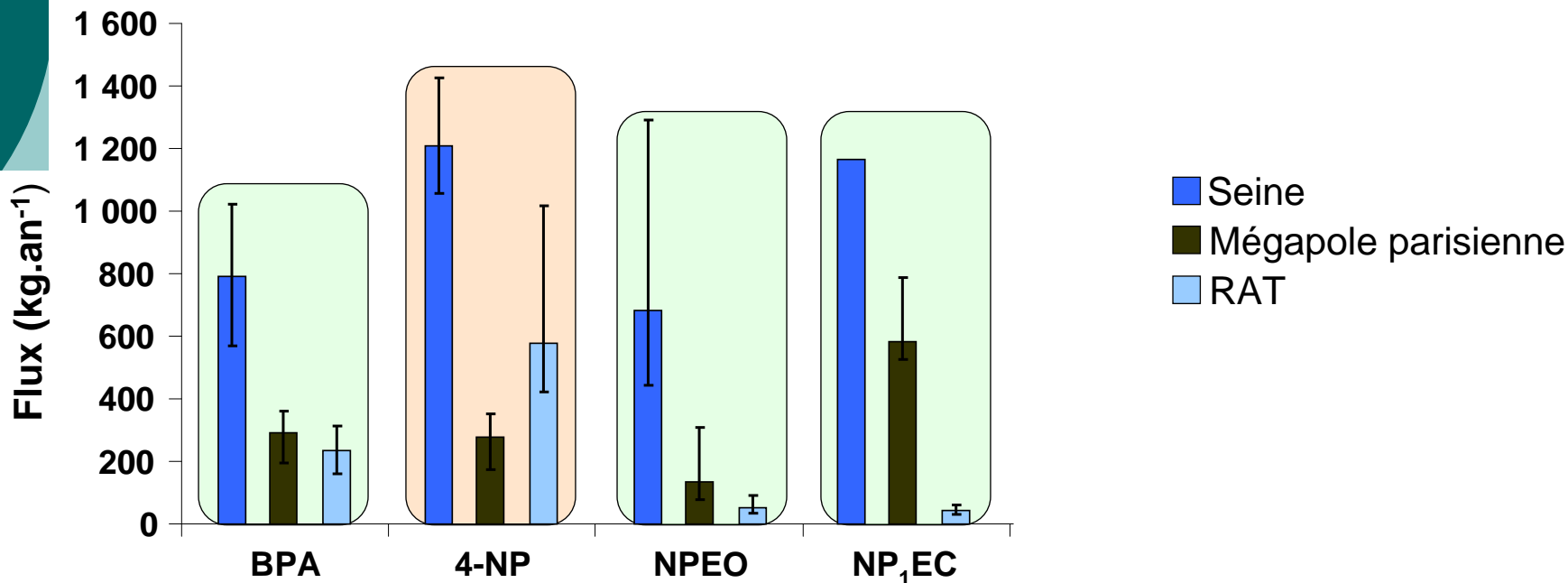
Majorité des composés → Emissions mégapole << flux Seine

→ Composés peu émis par la zone urbaine = sources diffuses

NP₁EC → Emissions mégapole ≈ 50 - 75 % flux Seine

→ Composé majoritairement issu de sources urbaines

Flux atmosphériques vs. flux Seine



RAT vs. Seine → appréhender la dispersion des composés sur la région IDF

Flux RAT << flux Seine

- Faible dispersion des composés par voie atmosphérique
- Sources diffuses = **biodégradation**

Flux RAT ≈ 50 % flux Seine

- Forte dispersion du composé par voie atmosphérique
- Sources diffuses = biodégradation + **bassin amont**

Importance de l'ubiquité des APs



Conclusions

Conclusions

1. Etude du bassin versant

Ubiquité des APs et du BPA au niveau du **bassin de la Seine** → **retombées atmosphériques, sols et eaux de surfaces**

→ les organismes vivants sont **continuellement** soumis à leur présence

« l'effet cocktail »

Les APs et BPA ne sont pas les seuls PE (Phtalates, Parabène, Cadmium)

→ **Leurs actions s'additionnent voir se multiplient**

2. Influence de la mégapole sur la contamination de la Seine :

Pas d'influence de la mégapole → **4-NP et NPEO**

Influence significative de la mégapole → **BPA et NP₁EC**

Conclusions

3. Flux sources urbaines vs. flux Seine

Sources urbaines faibles devant les flux exportés en **Seine**

- **BPA, 4-NP, NP₁EO, NP₂EO, 4-t-OP** : Sources urbaines ≈ 30 % flux Seine
→ Importance de l'ubiquité des APs et BPA ?
- **NP₁EC** : Sources urbaines ≈ 75 % flux exporté en Seine
→ Origine majoritairement urbaine

Merci de votre attention



Conclusions générales

2

Peut-on simuler les processus impliqués dans le devenir des alkylphénols dans la Seine ?

1. Détermination des constantes de biodégradation

Approche innovante : Modèle + mesures *in-situ*

Forte variabilité des constantes de biodégradation à l'échelle annuelle

Influence des **conditions biogéochimiques** du fleuve

2. Validation du modèle avec les données 2010

Possible de simuler les concentrations des APs sur 1 an

3. Scénarios horizons 2050 - 2100

Optimisation de Seine Aval compenserait les changements globaux

2

Peut-on simuler les processus impliqués dans le devenir des alkylphénols dans la Seine ?

Campagnes de prélèvement spécifiques

1. Suivi d'une masse d'eau en aval de Paris



Détermination des constantes de biodégradation

1. Définir les mécanismes réactionnels du modèle
2. Simulation (ProSe)



Validation du modèle avec les données 2010

1. Validation des constantes par simulation de la station Meulan

Perspectives

Continuer investigations sources et compartiments environnementaux

Compartiments environnementaux

Sédiments : puits, stockage et source d'APs et BPA dans les cours d'eau (Fernet *et al.* 2003)

Eaux souterraines : première investigation (Orgeval) → niveaux proches de 100 ng.L⁻¹

Sources urbaines

Rejets industriels directs : 3RSDE



Perspectives de modélisation

Modélisation avec ProSe

Simuler : amont - Poses

Prendre en compte les conditions biogéochimiques de la Seine

Couplage simulation bassin versant – cours d'eau

4-NP : voir l'impact des zones amont du bassin sur la contamination

Tester de nouveaux scénarios

Scénarios d'occupation des sols

Perspectives

Perspectives spécifiques au bisphénol A

Suivi du panache d'un déversoir d'orage (Clichy)

Evaluer l'impact d'un épisode pluvieux sur la Seine

Modélisation de la biodégradation dans la Seine

Perspectives spécifiques aux alkylphénols

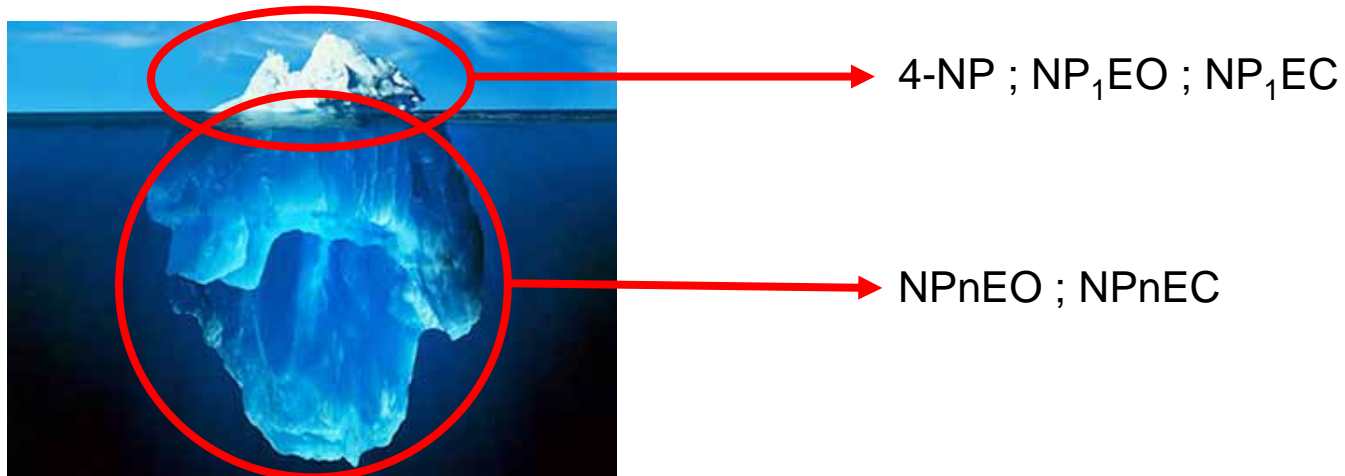
Renforcement de l'analyse du 4-NP en tête de bassin

Tester l'imprégnation sur d'autres têtes de bassin

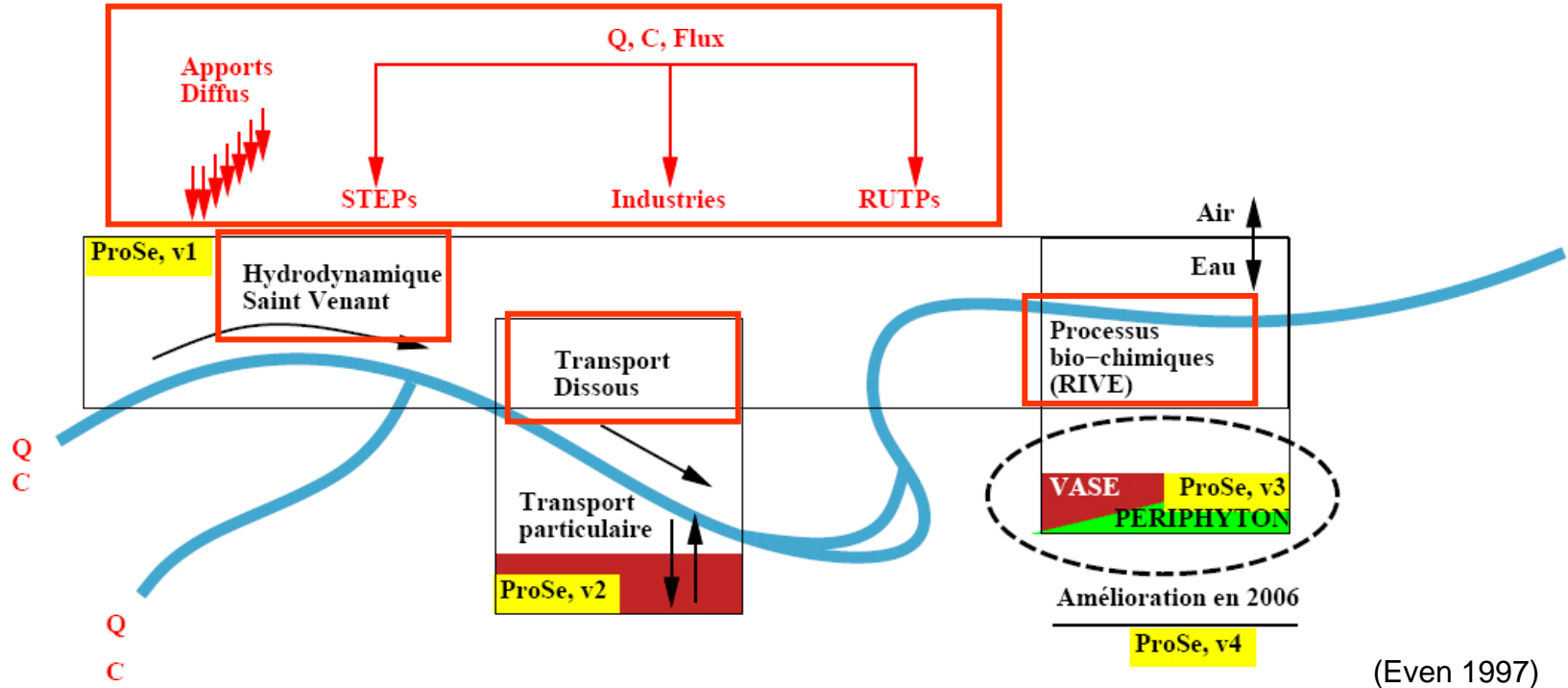
Confirmer l'impact des activités agricoles en tête de bassin

Analyse des composés éthoxylés à longue chaîne

Continuer l'investigation comparative des alkylphénols éthoxylés à longue chaîne



Modèle hydraulique et biogéochimique simulant un axe fluvial → la Seine



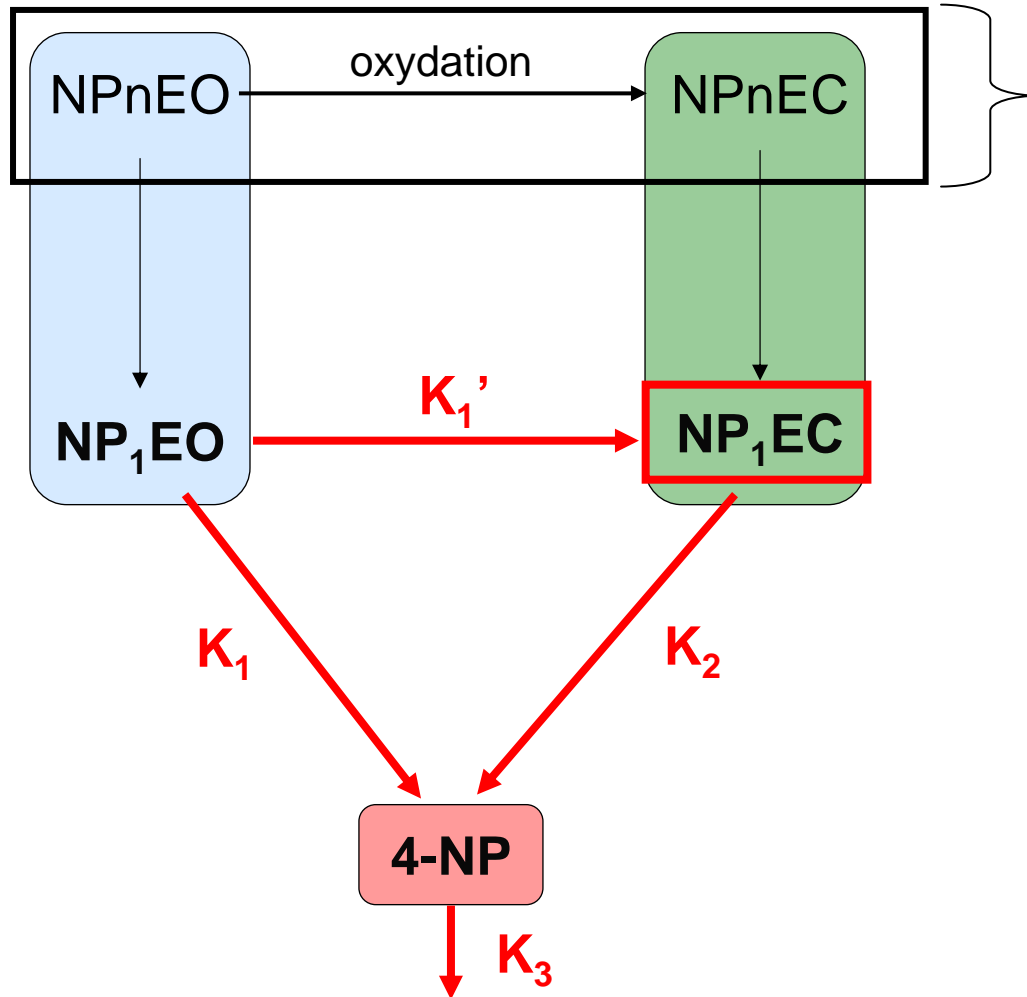
Hydraulique → équations de Saint Venant (régime transitoire)

Transport dissous → transport advectif, dispersion (méandre, navigation, dispersion turbulente)

Processus biochimiques (RIVE) → Biodégradation des nonylphénols

Sources urbaines → Sources ponctuelles (SAV), sources diffuses

Biodégradation des nonylphénols



ProSe : Flux diffus de NP_1EO et NP_1EC dans la Seine symbolisant leur dégradation

Hypothèses :

- Cinétiques d'ordre 1
- $K_1' = K_1$
- NP_1EO et NP_1EC : pas de volatilisation (Jonkers *et al.* 2005)
- NP_1EO et NP_1EC : pas d'adsorption sur les particules (Jonkers *et al.* 2005)

Biodégradation finale ;
volatilisation ; adsorption

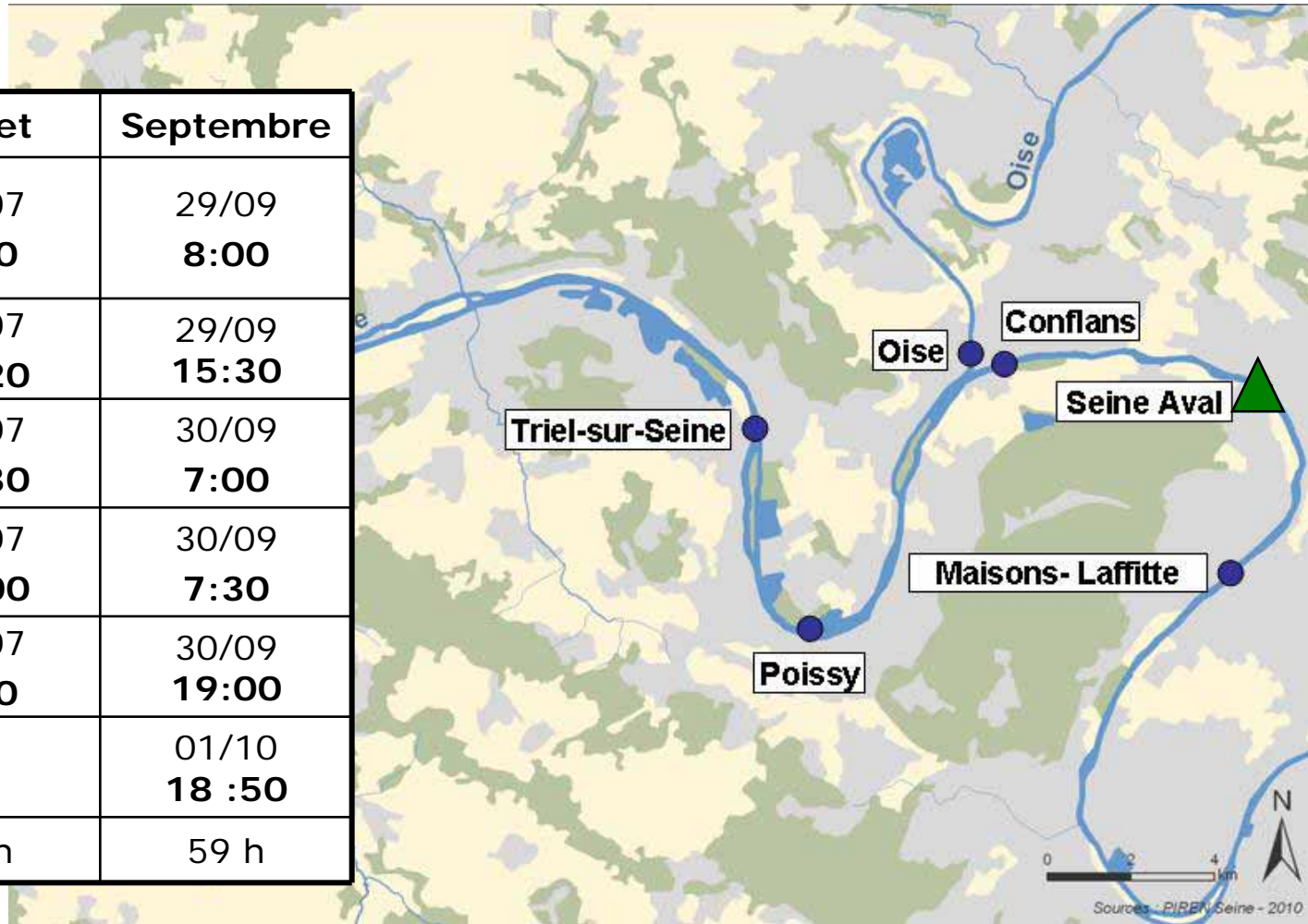
D'après Giger *et al.* 2009

Campagnes de prélèvement

Suivi d'une masse d'eau en aval de Paris → juillet et septembre 2011

Date et heure de prélèvement → déterminées par simulation ProSe

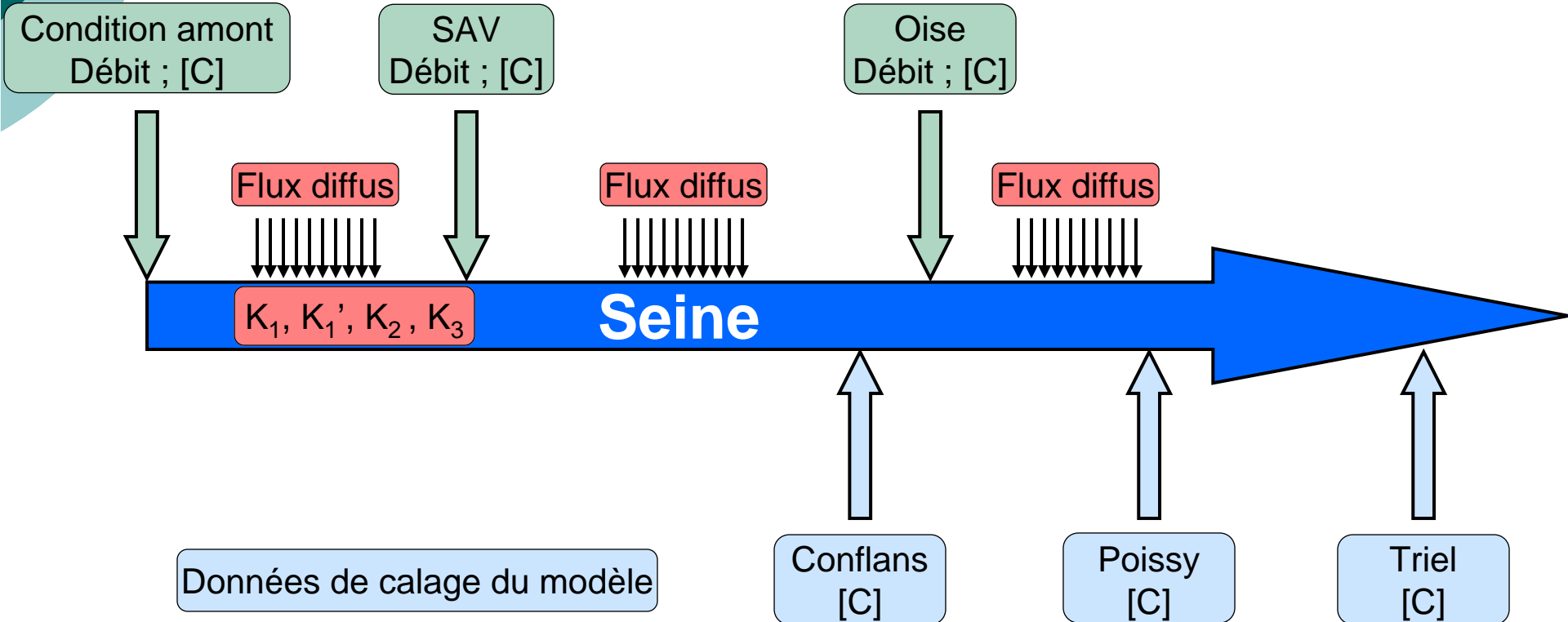
Point (PK)	Juillet	Septembre
Maisons-Laffitte (715,4)	10/07 8:40	29/09 8:00
Seine Aval (720,1)	10/07 19:20	29/09 15:30
Conflans (728,2)	11/07 16:30	30/09 7:00
Oise (728,7)	11/07 17:00	30/09 7:30
Poissy (734,9)	12/07 5:40	30/09 19:00
Triel (743,6)	-	01/10 18 :50
Temps total	45 h	59 h



Description du module APs dans ProSe

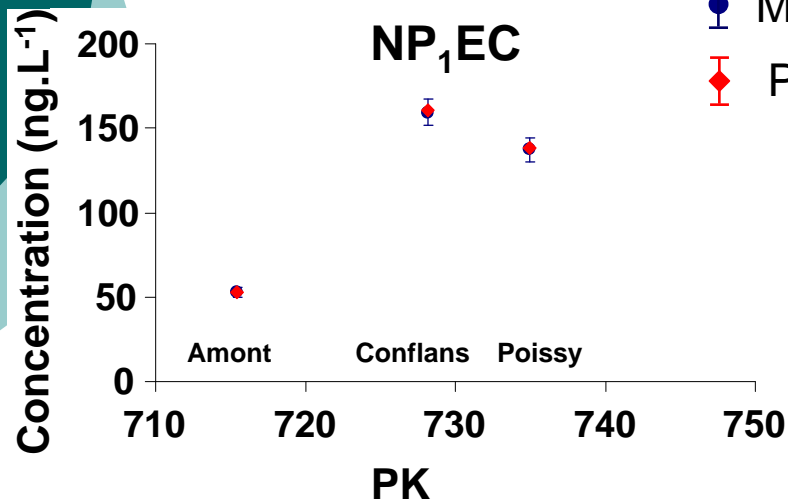
Paramètres de forçage du modèle

Variables à caler

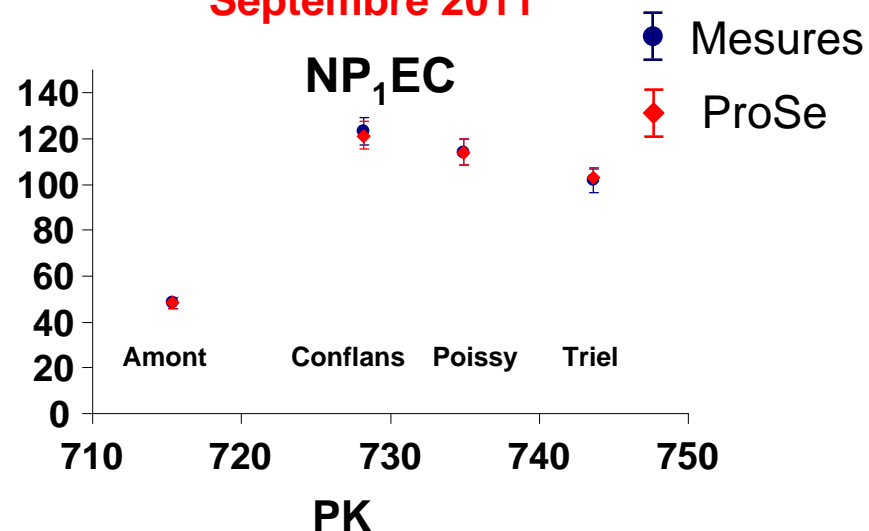


Simulation du linéaire de Seine

Juillet 2011



Septembre 2011



Constantes (j ⁻¹)	
$K_1 = K'_1$	0,1
K_2	3,3
K_3	2,5

<
>>
>>

Constantes (j ⁻¹)	
$K_1 = K'_1$	0,3
K_2	0,1
K_3	0,15

Forte variabilité des constantes de biodégradation et des apports diffus
 → juillet >> septembre

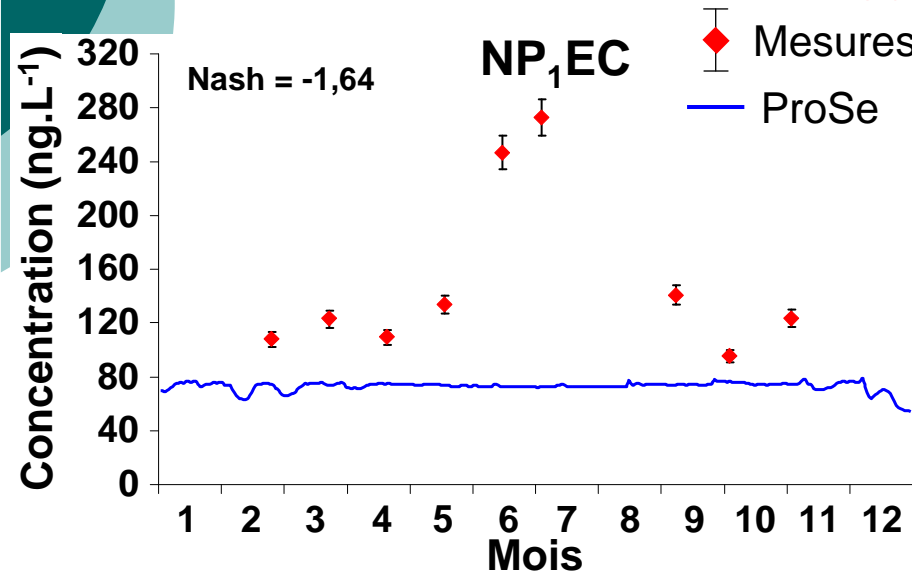
Nécessité d'une étape de validation de la biodégradation

Réutilisation des campagnes mensuelles 2010

Simulation annuelle : 2010

Reconstruction des paramètres de forçage 2010 → relation avec Q

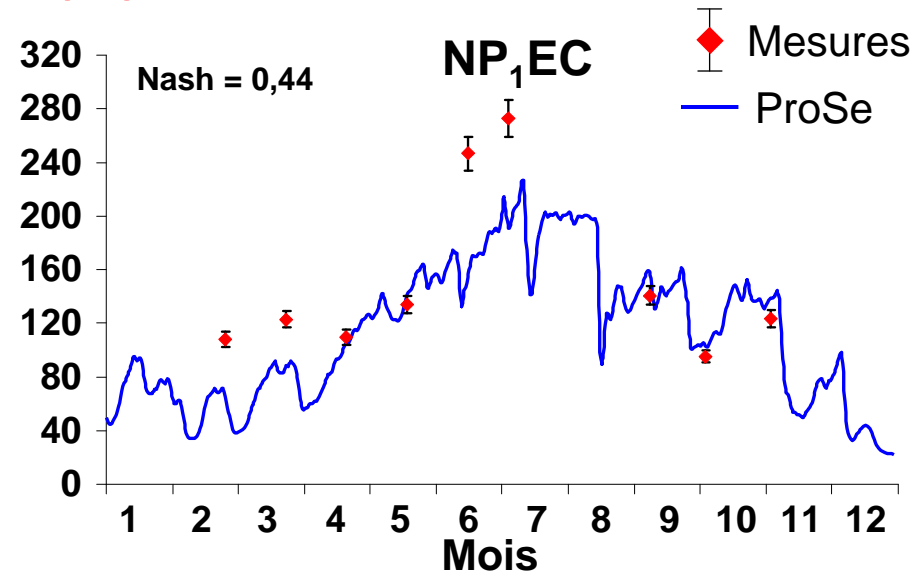
Meulan 2010



Constantes juillet

→ Simulation annuelle impossible

→ Bloom algal : données CarboSeine



Constantes septembre

→ Simulation annuelle convenable

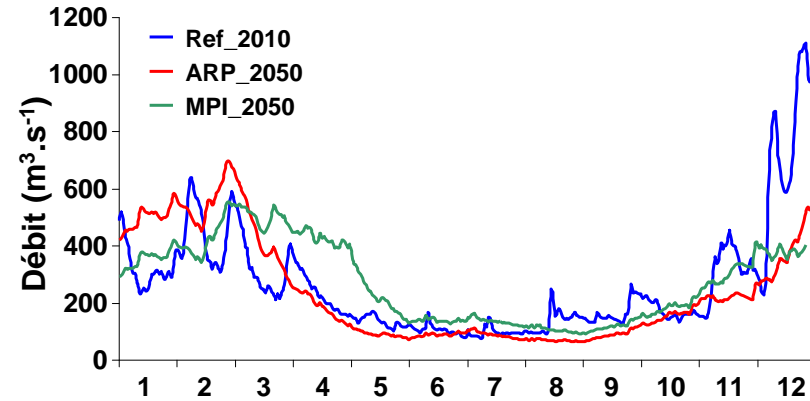
→ Système non perturbé

Validation des constantes de biodégradation de septembre

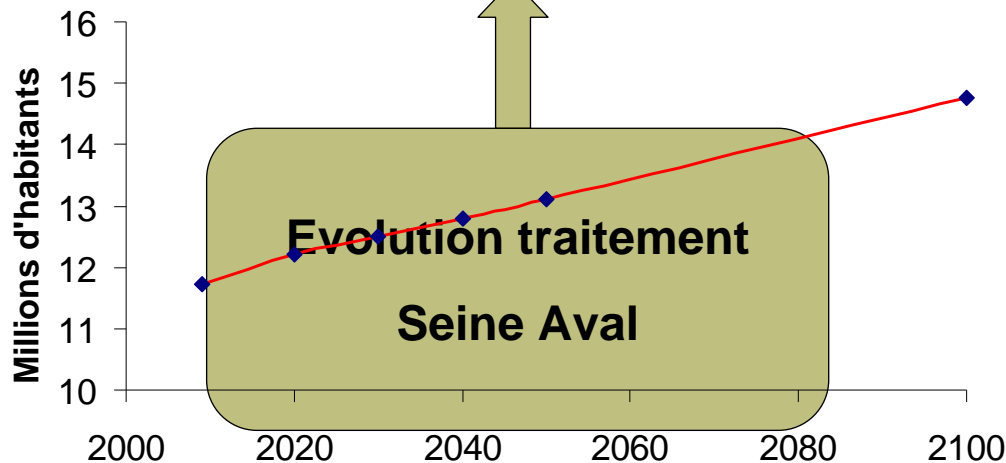
$T_{1/2}$ dans la Seine \approx 1 semaine

Scénarios prospectifs 2050 - 2100

Changements climatiques
RExHySS



Simulations annuelles avec Prose
2050 - 2100



3

Quels sont les flux annuels d'alkylphénols et de bisphénol A à l'échelle de l'Île-de-France ?

Flux des sources urbaines vs. flux exportés en Seine

1. Flux exportés en Seine

- Exploitation des campagnes suivi annuel 2010



2. Flux retombées atmosphériques

3. Flux sources urbaines

- Temps sec : rejets STEP
- Temps de pluie : SUTP, EEP



Amener les premiers éléments de discussion sur les flux

≠ bilan

Méthodologie de calcul des flux annuels

$$\text{Flux} = [C] * V$$

Besoin d'estimer volume ?

Matrices étudiées : entre 8 et 12 campagnes

Importance de considérer les incertitudes : 3 valeurs de concentrations choisies

- 1^{er} quartile C°_1 → F_1 : hypothèse basse
- Médiane C°_2 → F_2 : flux médian
- 3^{ème} quartile C°_3 → F_3 : hypothèse haute

Encadrer les valeurs de flux annuels en 2010

Volumes annuels : réseau unitaire



Atmosphère



RAT (IDF) : 650 mm → $7\,845 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$



Eaux usées unitaires



SUTP : $23,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$
(SIAAP, CG92, CG93, CG94, Paris)

Rejets STEP : $858 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$
(SIAAP)

Seine : $11\,863 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$

Volumes annuels : réseau séparatif



Atmosphère



RAT (IDF) : 650 mm → $7\,845 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$



Eaux exutoires pluviaux

$$V = \text{précipitation} \times S \times C_{imp}$$

$$S : S_{agglo} - S_{unitaire} : 1\,785 \text{ km}^2$$

$$C_{imp} : 0,2 - 0,3$$

$$\rightarrow 232 - 348 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$$

Seine : $11\,863 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$

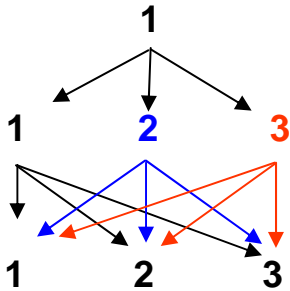
Incertitudes de mesure

Prélèvement

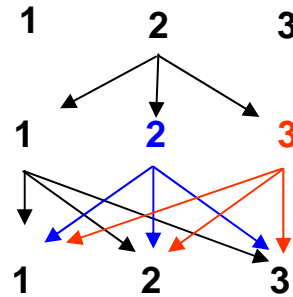
Extraction

Analyse

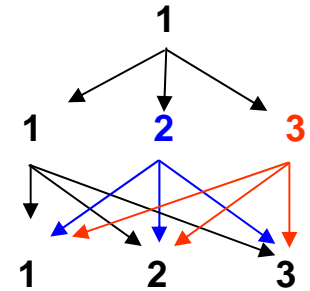
Conflans R. Gauche



Conflans Centre



Conflans R. Droite



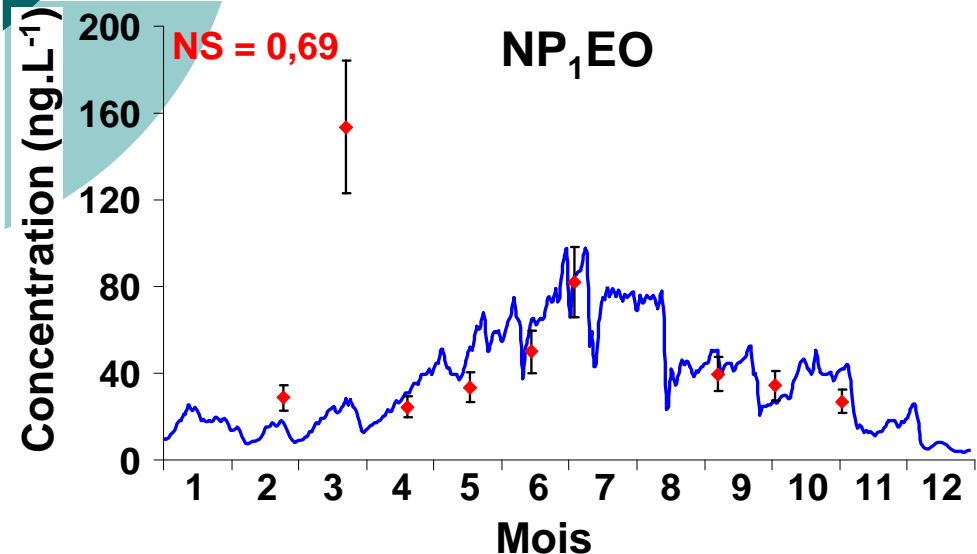
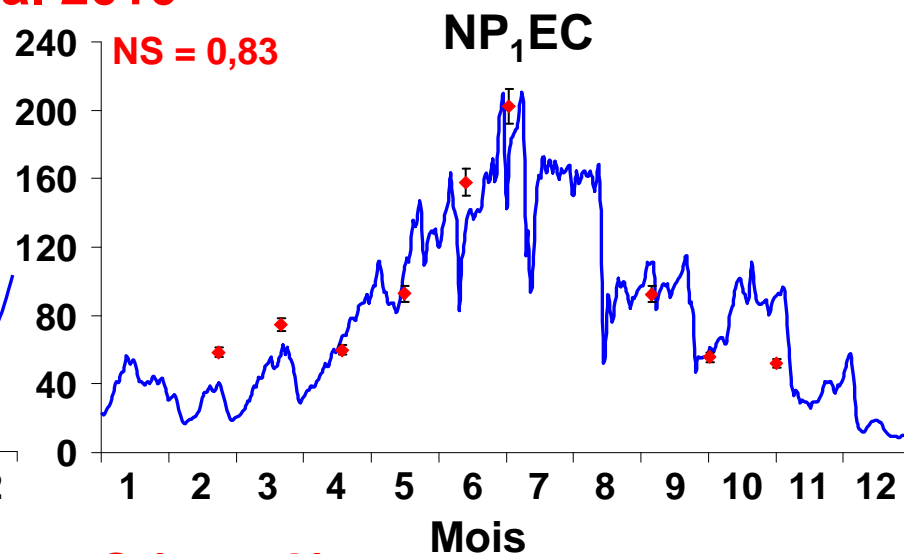
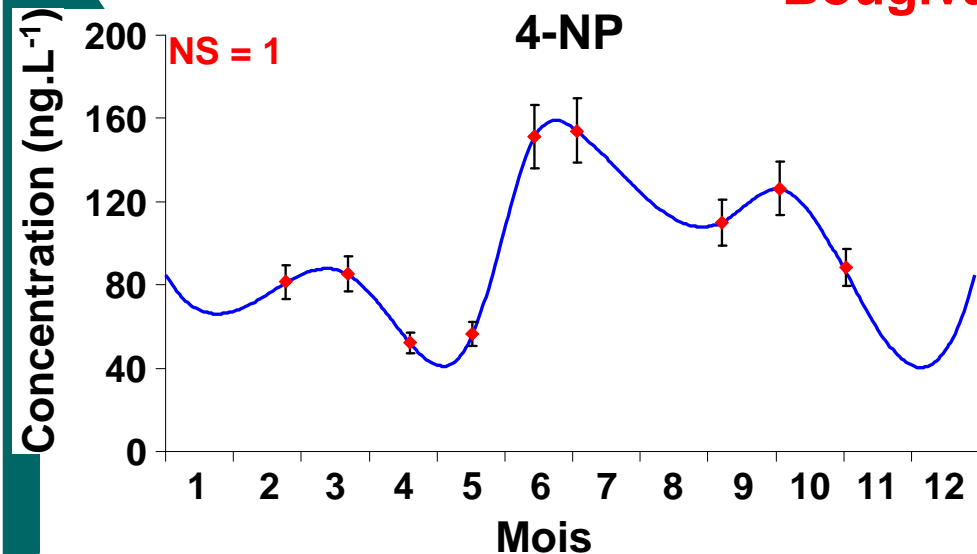
Pour chaque point (n=9) → incertitudes **analytiques, spatiales et temporelles**

Composés	Incertitudes analytiques	Incertitudes spatiales	Incertitudes temporelles	Incertitudes totales
BPA	10 %	24 %	25 %	25 %
4-NP	7 %	7 %	2 %	7 %
NP₁EC	4 %	5 %	6 %	6 %
NP₁EO	14 %	9 %	23 %	23 %
NP₂EO	7 %	9 %	14 %	14 %

Simulation annuelle : 2010

→ **Reconstruction** données d'entrée : **Campagne suivi mensuel Seine + Oise**

Bougival 2010



Seine et Oise :

- 4-NP : Pas de relation (polynôme)
- NP₁EC : Relation C° vs. Q
- NP₁EO : Relation Flux vs. Q

Seine Aval :

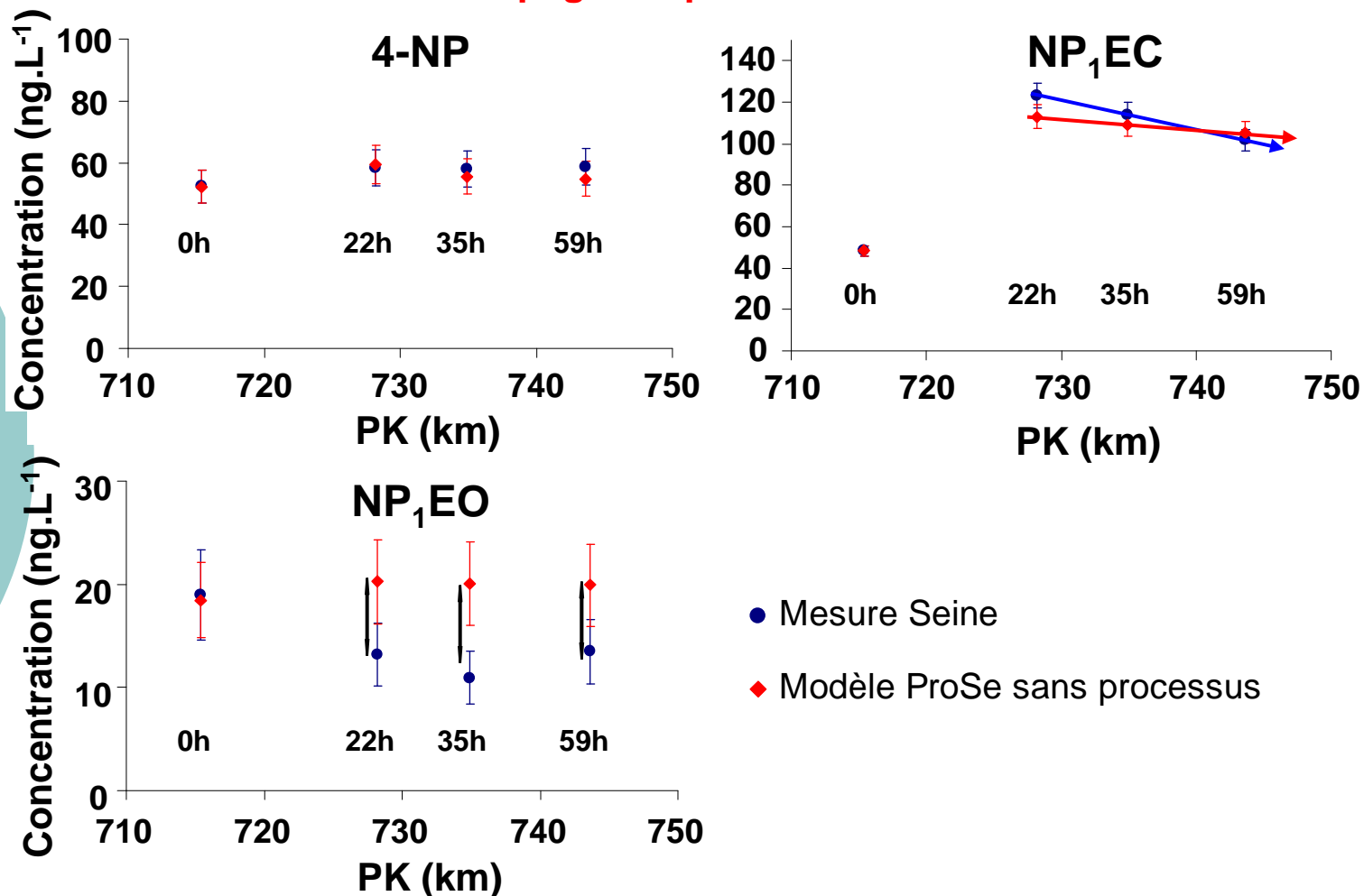
- C° et débit médian

Nash-Sutcliffe :

$$NS = 1 - \left(\frac{\sum (C_{Mes}^{\circ} - C_{Sim}^{\circ})^2}{\sum (C_{Mes}^{\circ} - C_{Moy}^{\circ})^2} \right)$$

Modélisation sans processus biochimique

Campagne septembre 2011



Divergence entre C° modélisées et C° mesurées

NP₁EC → Evolution mesurée ≠ Evolution modélisé

→ **Nécessité considérer les processus de biodégradation des APs**

Constantes de biodégradation

Juillet

	Constantes de biodégradation (j^{-1})			Apports diffus ($g.j^{-1}$)	
	NP ₁ EO	NP ₁ EC	4-NP	NP ₁ EO	NP ₁ EC
	$K_1 = K'_1$	K_2	K_3		
Min – max	0,05 – 0,1	3,14 – 3,47	3,38 – 2,75	19,7 – 33,6	0,02 – 1,50
$T_{1/2}$	2 - 6	0,20 – 0,22	0,25 – 0,29		

Septembre

	Constantes de biodégradation (j^{-1})			Apports diffus ($g.j^{-1}$)	
	NP ₁ EO	NP ₁ EC	4-NP	NP ₁ EO	NP ₁ EC
	$K_1 = K'_1$	K_2	K_3		
Min – max	0,29 – 0,3	0,08 – 0,14	0,09 – 0,19	0,3 – 1,0	0,3 – 0,8
$T_{1/2}$	2,1 – 3,4	5,0 – 8,7	3,6 – 7,7		

Forte variabilité des constantes K_2 et K_3 et des apports diffus

→ Constantes **juillet supérieures** aux constantes **septembre**

→ Conditions biogéochimiques : **juillet → bloom algal ; septembre → « courante »**

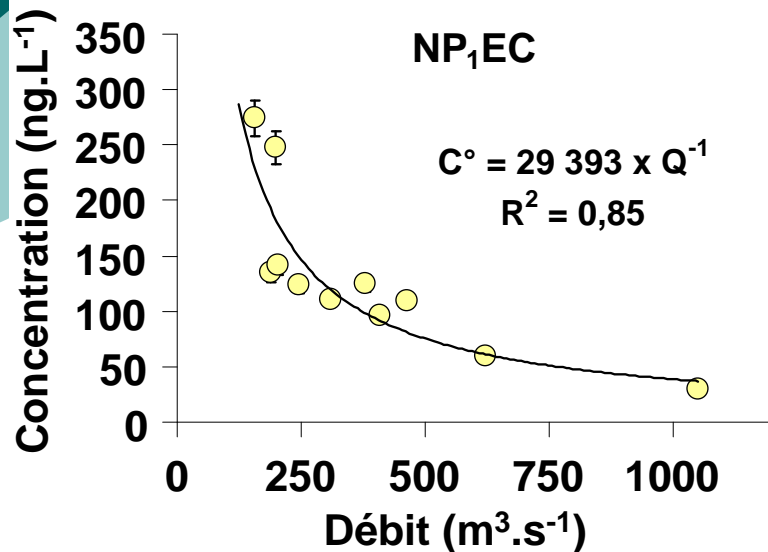
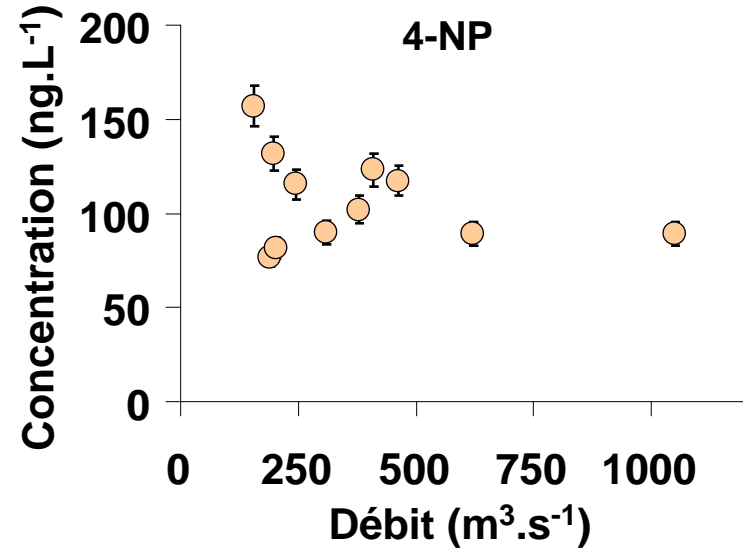
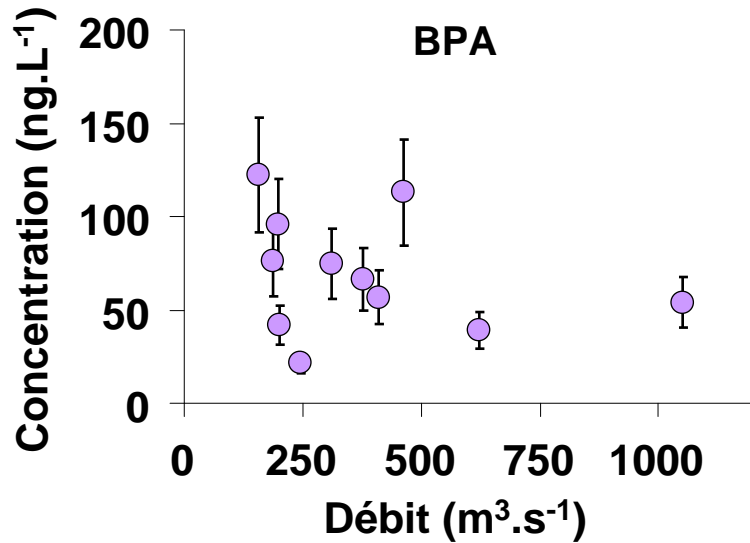
→ Constantes septembre cohérentes avec la littérature (Jonkers *et al.* 2005)

$T_{1/2}$ varie entre **< 1 jour en juillet** et environ **1 semaine en septembre**

NP₁EO n'évolue pas comme les deux autres composés → voie minoritaire ?

Impact sur l'axe fluvial Seine

Evolution selon les conditions hydriques à Meulan



BPA, 4-NP, NP₁EO, NP₂EO et 4-t-OP

→ Pas de variation en fonction du débit

→ Pollution diffuse

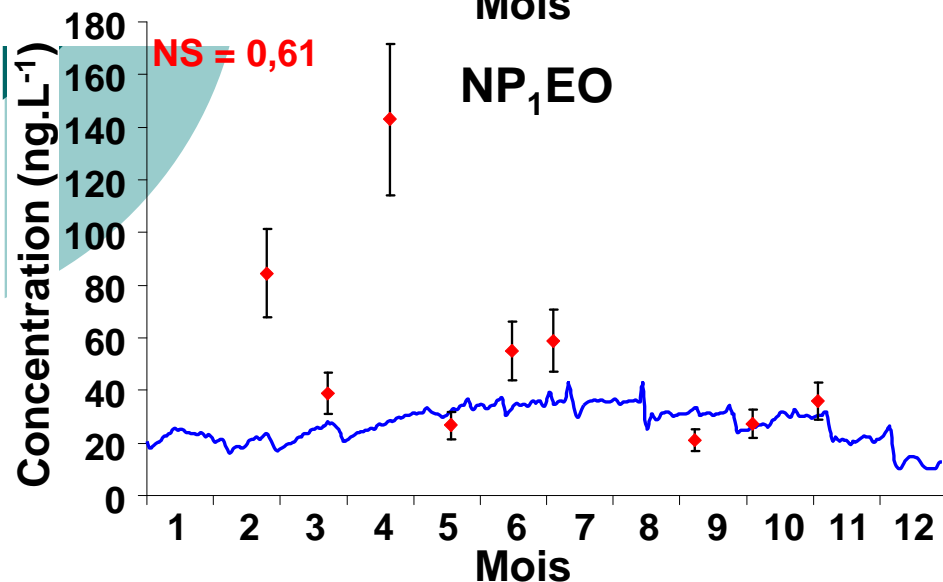
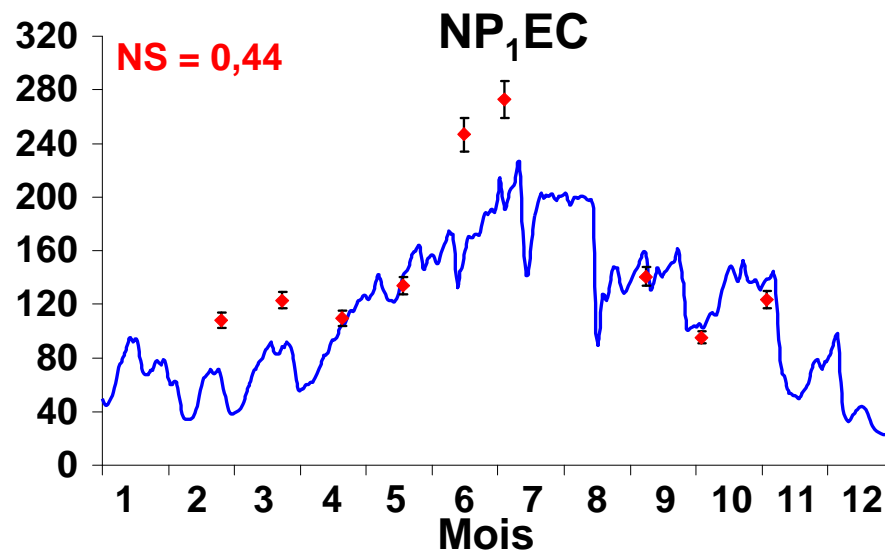
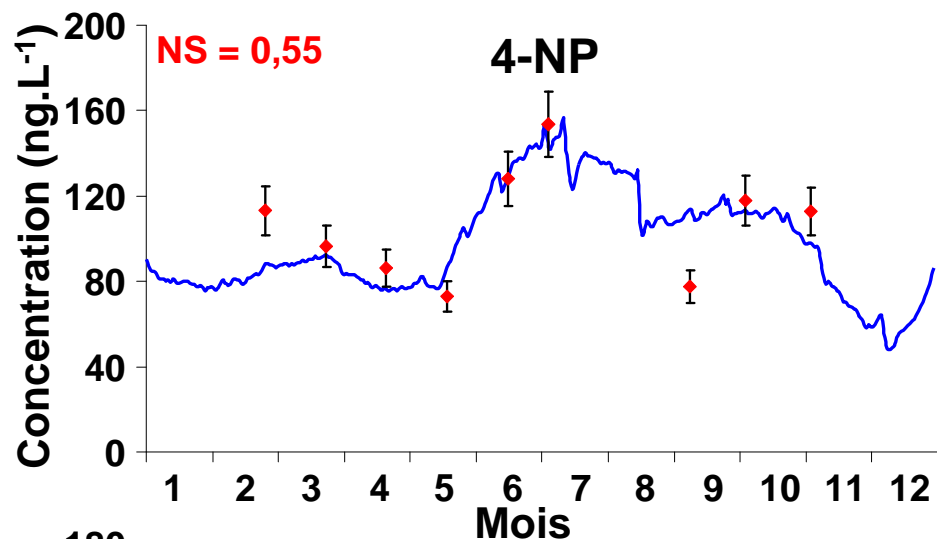
NP₁EC

→ Relation $C^\circ = a \times Q^{-b}$

→ Pollution ponctuelle

Simulation annuelle : 2010

Meulan 2010



Conclusions principales :

Estimation convenable

→ NS > 0,4

NP₁EC : sous estimation des maxima

→ Rejet Seine Aval considéré constant

NP₁EO : Valeurs extrêmes

→ Non prise en compte du temps de pluie

Simulation annuelle : 2050

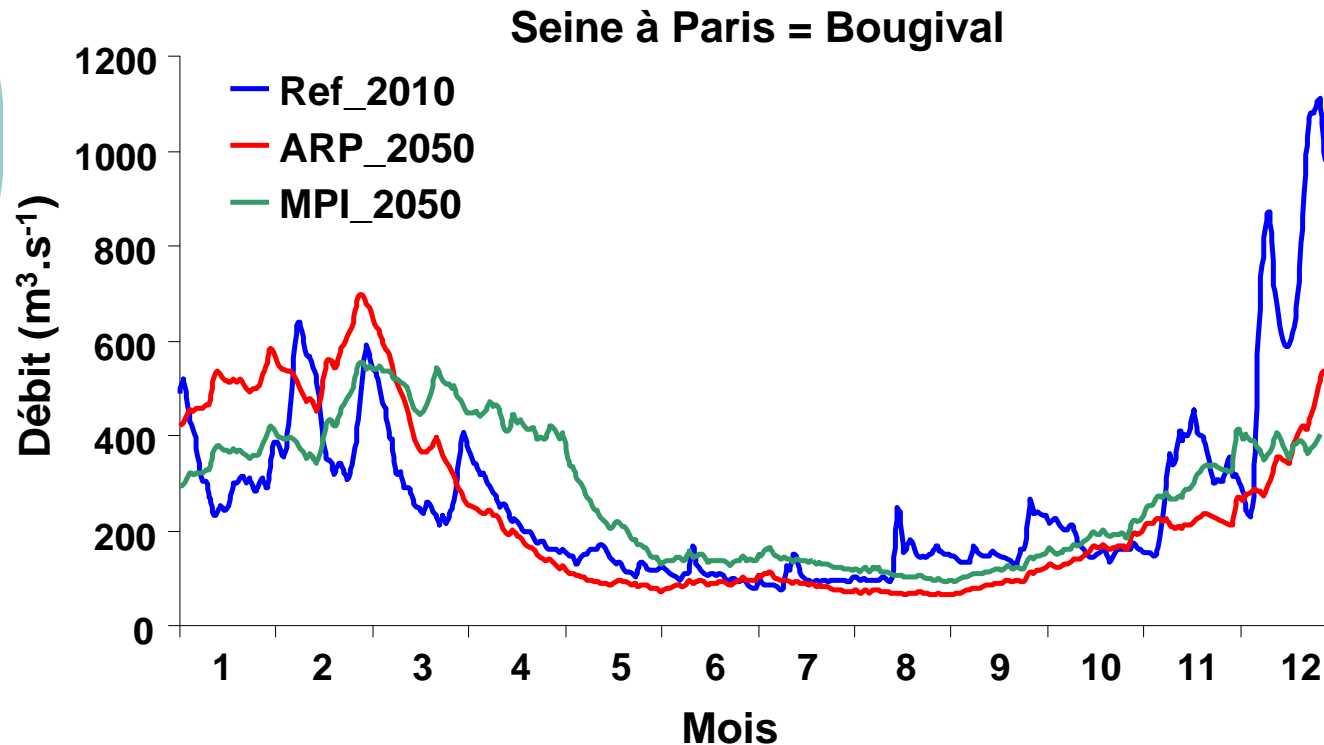
Construction des scénarios à l'horizon 2050 :

➤ Changement climatique :

Projet RExHySS (PIREN-Seine)

➔ 2 scénarios extrêmes pour 2050 : **APR et MPI** : précipitations, ETP, T°C.

➔ Reconstruction des débits Seine et Oise



Simulation annuelle : 2050

Construction des scénarios à l'horizon 2050 :

➤ Changement climatique :

Projet RExHySS (PIREN-Seine)

→ 2 scénarios extrêmes pour 2050 : **APR et MPI** : précipitations, ETP, T°C.

→ **Reconstruction des débits Seine et Oise**

➤ Evolution de la population :

Données INSEE et CESER

→ Augmentation de population de 11,7 % d'ici à 2050

→ Répercussion sur les volumes d'eau usée traités par les STEP du SIAAP

→ Rejet SAV : **19,3 m³.s⁻¹ en 2010** à **22,6 m³.s⁻¹ en 2050**, soit : + 17%

➤ Optimisation de Seine Aval :

Deux scénarios :

→ Référence : Seine Aval **non optimisée** en 2050 → **C° SAV 2011**

→ Optimisé : Seine Aval **optimisée** en 2050 = mise à niveau SEC → **C° SEC 2011**

➤ Pas d'évolution de la consommation des APs à l'horizon 2050

ARP_ref_2050

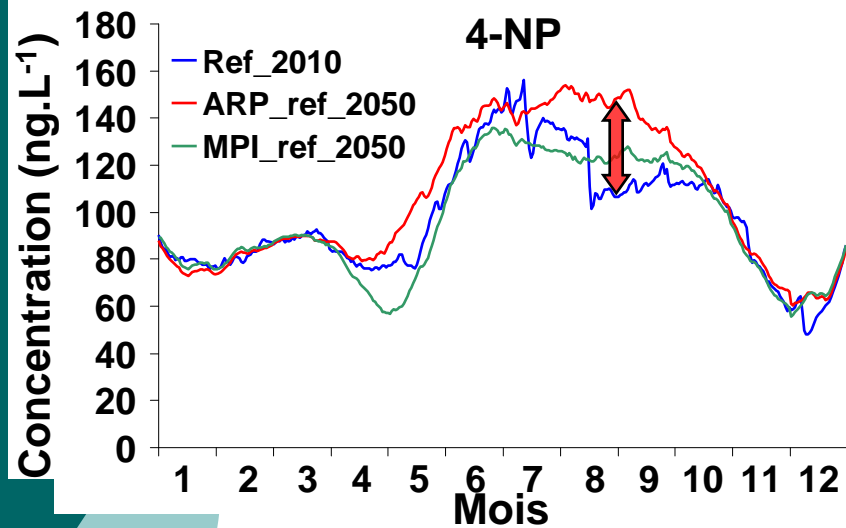
MPI_ref_2050

ARP_opt_2050

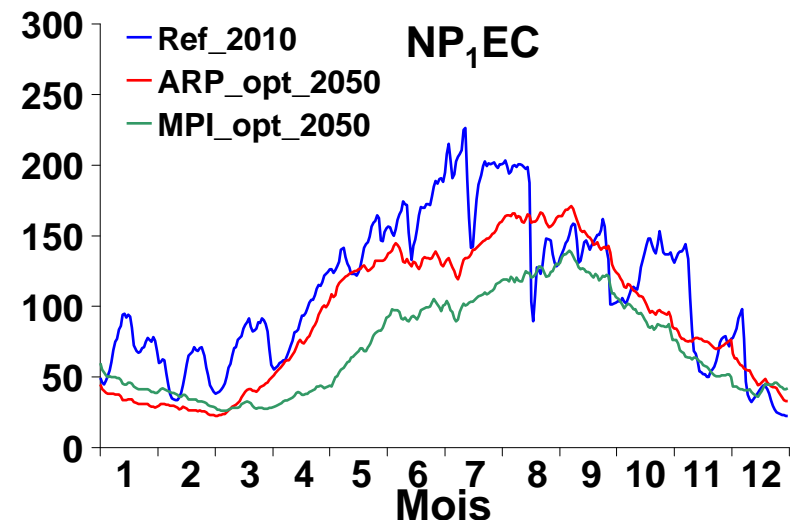
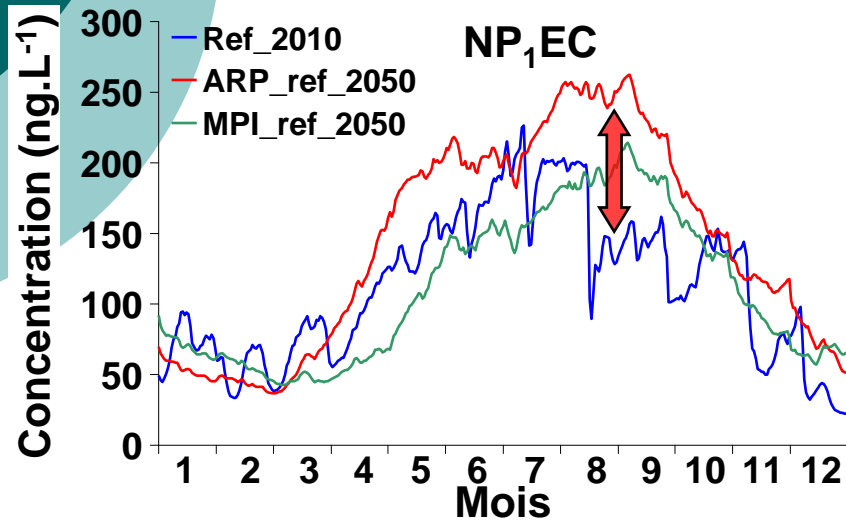
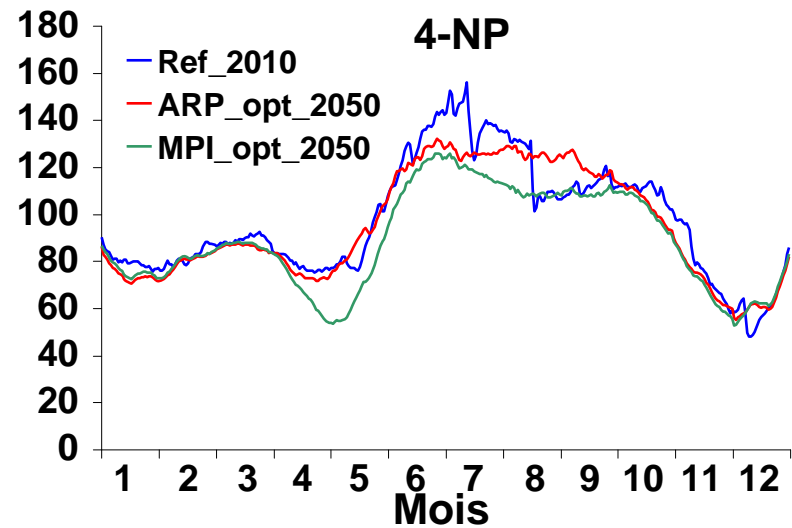
MPI_ref_2050

Simulation annuelle : 2050

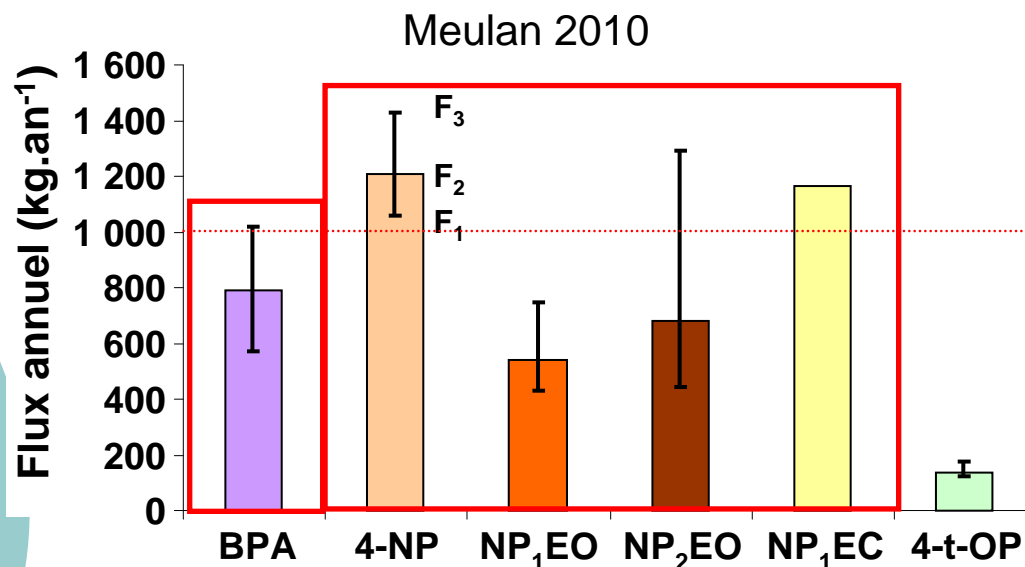
Scénarios de référence



Scénarios SAV Optimisée



Flux exportés par la Seine



	Ratio F_3 / F_1
4-NP	1,3
NP ₂ EO	2,9

BPA : flux annuel entre **600 et 1 000 kg.an⁻¹**

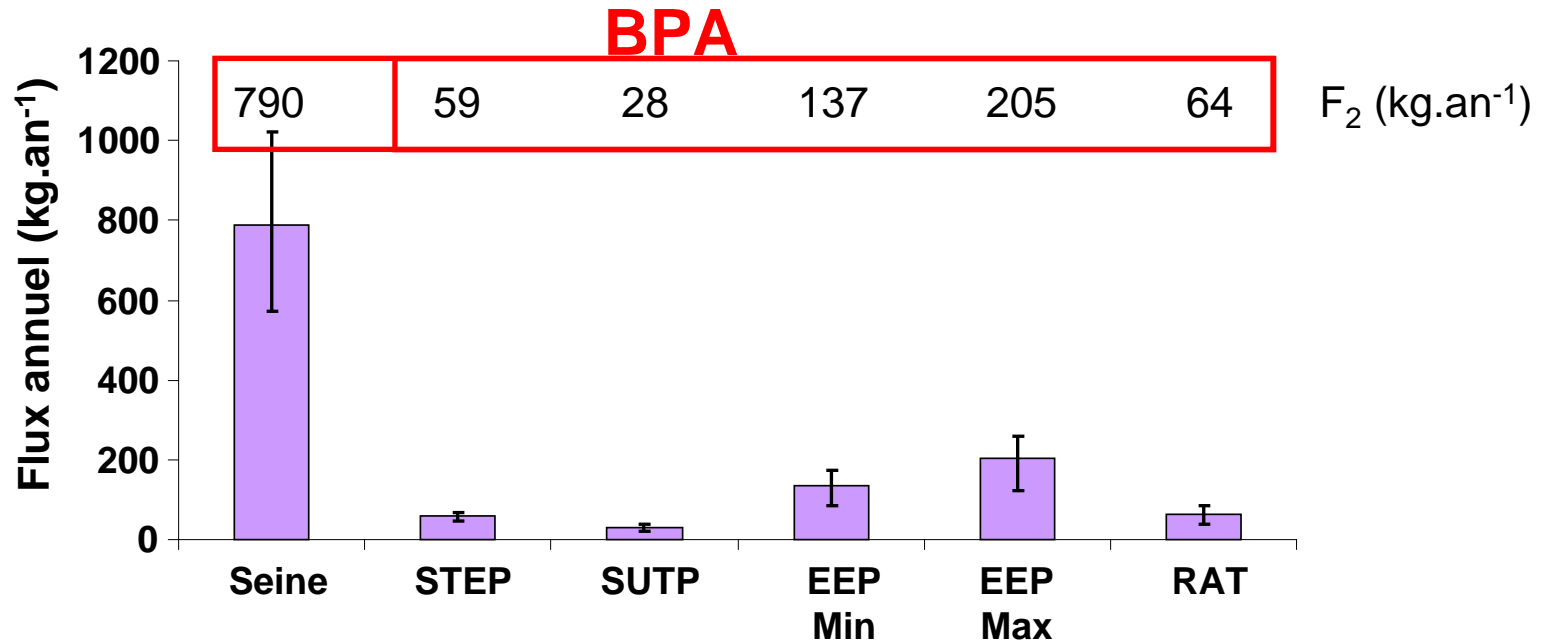
APs : flux individuel entre **450 et 1 430 kg.an⁻¹**

Variabilités importantes

$\Sigma(5)APs$: **4 000 kg.an⁻¹** \longrightarrow 15 HAP : 462 kg.an⁻¹ (Ollivon *et al.* 2005)
21 PCB (1998) : 900 kg.an⁻¹ (Teil *et al.* 1998)

Que représentent les flux urbains devant ces flux exportés en Seine ?

Flux sources urbaines vs. Seine



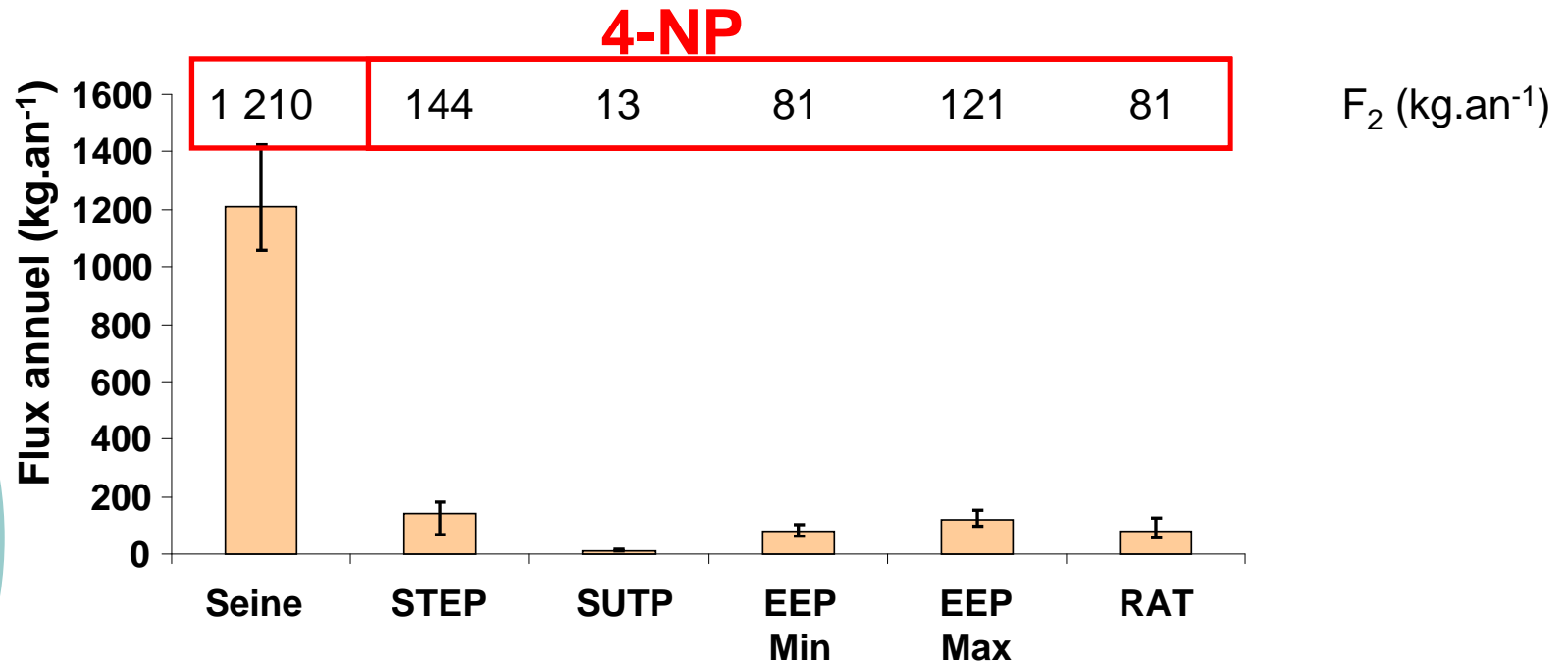
SUTP < STEP < RAT < EEP

Sources urbaines : 70 – 80 % temps de pluie

[SUTP < STEP < RAT < EEP] << Seine

Apports urbains **faibles** devant le flux exporté par la Seine

Flux sources urbaines vs. Seine



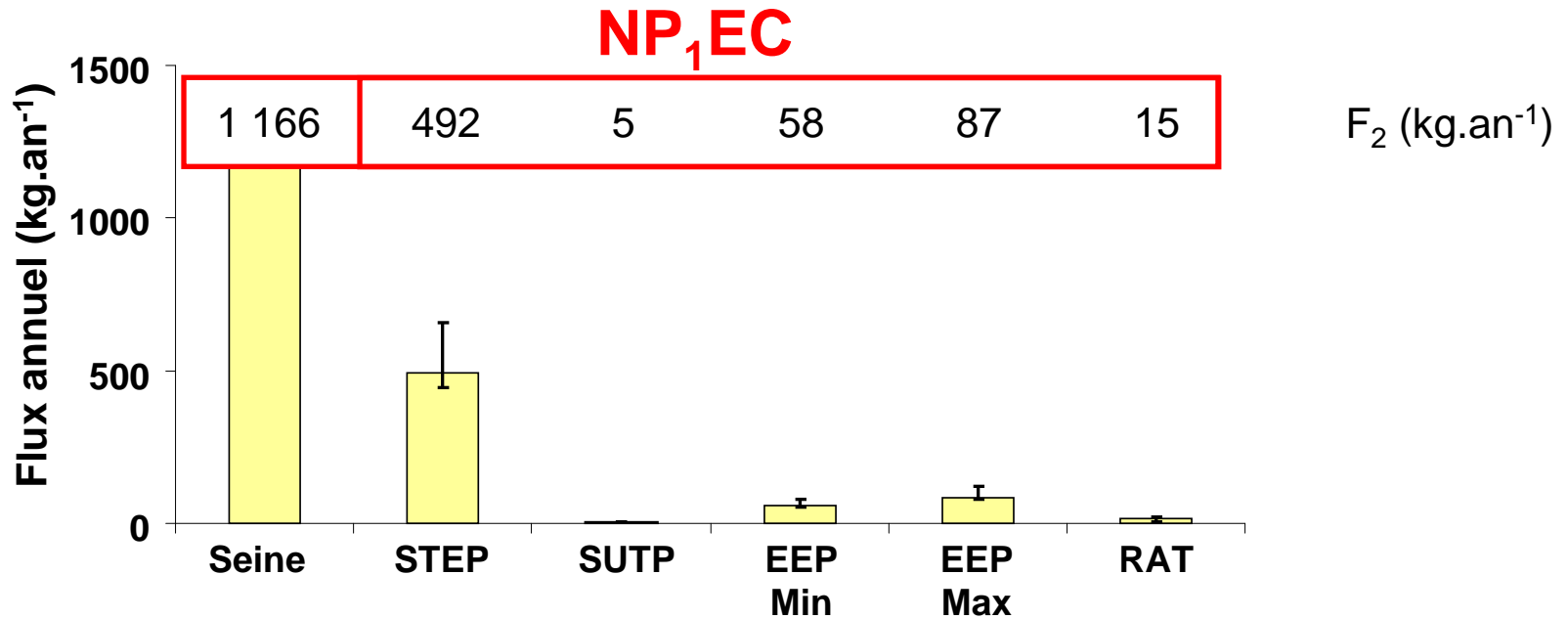
SUTP < RAT < EEP < STEP

Sources urbaines : **temps de pluie ≈ temps sec**

[SUTP < RAT < EEP < STEP] << Seine

Apports urbains **très faibles** devant le flux exporté par la Seine

Flux sources urbaines vs. Seine



SUTP < RAT < EEP << STEP

Sources urbaines : **STEP ≈ 90 %**

Flux sources urbaines ≈ 75 % flux Seine

Apports urbains jouent **un rôle important** dans le flux exporté vers l'estuaire