ECOLE DOCTORALE : Sciences Ingénierie et Environnement

Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-EST
Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement

SOURCES, TRANSFERT ET DEVENIR DES ALKYLPHÉNOLS ET DU BISPHÉNOL A DANS LE BASSIN AMONT DE LA SEINE
-
Cas de l'Île-de-France

Par

Mathieu Cladière

Thèse réalisée au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102
Dirigée par Bruno TASSIN et Johnny GASPERI

Soutenue le 13 décembre 2012 à l'École des Ponts ParisTech

Jury :

Mme M. COQUERY	Directrice de recherche, IRSTEA	Rapporteur / Présidente
M. J-M. MOUCHEL	Professeur des universités, SISYPHE	Rapporteur
M. D. BARCELÓ	Directeur de recherche, ICRA	Examinateur
M. P. LABADIE	Chargé de recherche, LPTC	Examinateur
M. V. ROCHER	Ingénieur de recherche, SIAAP	Examinateur
M. B. TASSIN	Directeur de recherche, LEESU	Directeur de thèse
M. J. GASPERI	Maître de conférences, LEESU	Co-directeur de thèse

Remerciements

L'exercice des remerciements est à la fois un exercice simple tant je me sens redevable de nombreuses personnes, et à la fois un exercice périlleux car je ne voudrais omettre personne.

Je voudrais commencer ces remerciements par Monsieur Bruno Tassin qui est à la fois le directeur du LEESU et mon directeur de thèse. Je le remercie d'abord d'avoir accepté de m'accueillir au sein du LEESU durant ces trois années de thèse qui ont été extrêmement enrichissantes pour moi. Je voudrais ensuite le remercier pour son implication dans mon travail de thèse. Le temps qu'il a su m'accorder malgré ses très nombreuses responsabilités et la pertinence de la moindre de ses remarques m'a permis de construire une réflexion forte durant ces trois années.

Je souhaite également adresser un remerciement très particulier à Monsieur Johnny Gasperi qui a co-encadré ce travail de thèse. Si durant ces trois années j'ai pu donner le meilleur de moi-même pour réaliser ce travail de thèse, c'est en grande part grâce à lui. J'ai énormément appris à ses côtés, tant d'un point de vue scientifique que sur la rigueur qu'exige la science. Plus le temps passe et plus je prends conscience de tout ce que je lui dois à la fin de ces trois années.

Ce travail de thèse est grandement basé sur l'analyse des matrices environnementales et sans l'aide précieuse de Catherine Lorgeoux, il est fort probable que la qualité des résultats présentés serait amoindrie. Je lui suis reconnaissant de m'avoir appris à être rigoureux lors de la validation et de l'exploitation de mes résultats.

Durant ce travail de thèse, j'ai pu frôler l'univers de la modélisation. Durant cette étape, j'ai été guidé par Céline Bonhomme qui m'a permis d'entrer dans cet univers, d'en découvrir une partie sans me perdre dans ses méandres. Je la remercie de son implication dans ce projet et pour tout ce qu'elle m'a apporté.

Je remercie Monsieur Jean-Marie Mouchel et Madame Marina Coquery d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Messieurs Damia Barceló, Pierre Labadie et Vincent Rocher pour leur rôle d'examinateur.

Je souhaite remercier sincèrement Monsieur Régis Moilleron pour ces apports importants pour l'introduction, la conclusion et sa contribution dans ce manuscrit.

Ce travail de thèse a été effectué à l'interface du Programme Interdisciplinaire de Recherche en ENvironnement de la Seine (PIREN-Seine) et de l'Observatoire des Polluants URbains (OPUR). Ce travail n'aurait pu avoir une telle ampleur sans les structures de ces deux programmes de recherche, aussi je remercie les partenaires financiers et opérationnels du PIREN-Seine et d'OPUR.

Parmi les partenaires des programmes PIREN-Seine et OPUR, je souhaiterais remercier particulièrement le Syndicat Interdépartementale de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et plus précisément la Direction du Développement de la Prospective. Je remercie chaleureusement Vincent Rocher, ingénieur de recherche, pour m'avoir aidé à réaliser mes demandes les plus farfelues, comme prélever le rejet de Seine Aval à une heure précise, du jour pour le lendemain. Je remercie aussi Céline Briand, technicienne supérieure, qui a beaucoup participé à l'échantillonnage des rejets de STEP et à l'analyse des paramètres globaux au SIAAP et Jean D'Aste-Blanc, pour sa contribution lors des prélèvements sur le déversoir d'orage de Clichy.

Je remercie également le projet ANR Ville durable INOGEV pour leur permission d'utilisation des données sur les réseaux séparatifs pluviaux. Ces données nous ont permis de pouvoir compléter au mieux le cycle urbain des alkylphénols et du bisphénol A.

Cette thèse a bénéficié de nombreuses campagnes de terrain et certains paramètres globaux ont été analysés au LEESU. Sans le soutien de la cellule technique, tout ceci n'aurait pu être fait. C'est pourquoi, je remercie les ingénieurs Mohamed Saad, Emilie Caupos et les technicien(ne)s Lila Boudahmane, Alexandre Segor et Philippe Dubois pour leur participation à ces campagnes et analyses de laboratoire.

L'aspect modélisation de ce manuscrit ne pourrait exister sans le modèle ProSe qui a été développé au Centre de Géosciences de l'école des Mines ParisTech. Je tiens à remercier Messieurs Michel Poulin et Nicolas Flipo et Mademoiselle Laurianne Vilmin, pour le temps qu'ils ont consacré à compléter le modèle ProSe pour mon travail, à l'installer sur mon ordinateur et enfin à me former à son utilisation.

Une partie des résultats obtenus dans ce travail de thèse est issue du travail de stage de Lingyu Yue, à qui j'adresse ma reconnaissance pour le travail qu'il a accompli.

J'ai un remerciement spécial à adresser à Antoine Van-de-Voorde, la complicité que nous avions durant ces trois années de thèse a été extrêmement bénéfique pour le moral. Je remercie aussi Alexandre Bergé avec qui j'ai beaucoup partagé pendant ces trois années.

Je remercie tous les membres du LEESU. Tout d'abord, ceux présents sur le site de Créteil que j'ai côtoyé au quotidien pour leur bonne humeur. Je commencerais par Messieurs Régis Moilleron et Gilles Varrault, duo inséparable, mais à qui je dois aussi de nombreuses discussions sur mon sujet et des apports non négligeables. Adèle Bressy, Emilie Caupos, Caroline Soares, Damien Lherm, Lila Boudahmane et Cécile Mirande-Bret, il y a tant à dire tellement nous avons partagé durant les pauses cafés ou les déjeuners, juste merci pour votre bonne humeur quotidienne. Toute l'équipe microbiologique, Mesdemoiselles Françoise Lucas, Claire Thérial et Adélaïde Roguet. Je ne saurai jamais ce qui se passe dans leur bureau, mais les rires qui s'en élèvent régulièrement participent souvent à la bonne humeur générale. Je remercie également tous les membres permanents de Champs-sur-Marne. Je n'oublie pas mes deux dames préférées Catherine Charleux et Annick Piazza pour leur gentillesse et toute l'aide qu'elles m'ont apportée pour résoudre les problèmes administratifs.

Pendant mes trois années de thèse, j'ai été représentant des doctorants de 2010 à 2012. Ce post privilégié m'a permis de partager énormément avec les doctorants du LEESU. Je tiens donc à remercier tous les doctorants et ex-doctorants du LEESU dont je ne pourrais faire une liste exhaustive.

Enfin, je souhaite remercier mes parents sans qui je ne serais jamais arrivé ici aujourd'hui. Ils ont toujours cru en moi, même durant mes années de licence où moi-même je ne savais pas où j'allais. Ils ont su me pousser à toujours aller de l'avant et ne jamais baisser les bras. Un grand merci à eux. Je remercie également mon frère et ma sœur pour leur soutien.

Enfin, la dernière mais non des moindres, je voudrais remercier ma compagne Cécile Flamant qui m'a supporté durant ces trois années. Cela n'aura pas été facile tous les jours, mais elle a su prendre soin de moi avec ses bons petits plats le soir et ses encouragements quotidiens.

Résumé

Cette thèse s'intéresse à la présence et au devenir de sept alkylphénols et du bisphénol A (BPA) sur le bassin de la Seine qui présente à la fois une partie très urbanisée (la région Île-de-France, IDF) et une autre soumise à une exploitation agricole intense. Elle est organisée autour de quatre approches.

Dans une première approche les sources urbaines ont été caractérisées. Pour cela, les rejets des cinq plus grandes stations d'épuration (STEP) d'IDF, les surverses unitaires de temps de pluie (SUTP), les eaux des exutoires pluviaux et les retombées atmosphériques ont été analysées. Cette étude a révélé que le BPA était majoritairement présent dans les sources de temps de pluie (SUTP et eau des exutoires pluviaux) tandis que l'acide nonylphénoxy acétique (NP_1EC), un précurseur du 4-nonylphénol (4-NP), est dominant dans les rejets de STEP. Le 4-NP a, lui, été retrouvé dans toutes les sources étudiées à des concentrations avoisinant la centaine de nanogrammes par litre ($ng.l^{-1}$), témoignant de sa forte dissémination dans l'environnement urbain.

Dans un second temps, l'imprégnation du milieu a été considérée au niveau des eaux de surface et des sols, à deux échelles d'observation. La première échelle est le bassin de l'Orgeval, caractéristique d'un petit bassin amont, tandis que la seconde échelle intègre l'ensemble de la région IDF et l'agglomération parisienne. Ces deux échelles ont permis de mettre en évidence une dissémination importante du 4-NP à l'ensemble des matrices naturelles du bassin de la Seine. A l'échelle de l'IDF, l'influence de l'agglomération parisienne a été constatée sur les concentrations de NP_1EC et BPA dans la Seine.

Puis, la biodégradabilité des composés nonylphénoliques dans la Seine a été déterminée par une approche innovante. Les constantes de biodégradation ont été déterminées directement dans la Seine à l'aide du modèle ProSe (développé par le Centre de Géosciences, Ecole des Mines ParisTech) et de campagnes de prélèvement spécifiques sur le fleuve (suivi d'une masse d'eau). Les constantes de biodégradation simulées dans la Seine présentent de très fortes variabilités en fonction des conditions hydrauliques et climatiques. Après un épisode de bloom algal, les constantes de biodégradation des composés nonylphénoliques se sont avérées 10 à 35 fois supérieures à celles retrouvées en conditions classiquement rencontrées en Seine

Enfin, les flux d'alkylphénols et de BPA exportés par la Seine ont été comparés aux flux émis par les sources urbaines au niveau annuel. A l'échelle de 2010, les flux de 4-NP et de BPA émis par l'ensemble des sources urbaines considérées ne sont pas prédominants devant les flux exportés par la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne. Ce résultat confirme la dissémination importante du 4-NP et du BPA sur la région IDF en raison de leur forte utilisation depuis les années 1960. Il soulève également plusieurs questions concernant les sources actuelles des flux retrouvés et la contamination observée sur les zones amont du bassin de la Seine.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre des programmes de recherche PIREN-Seine (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'ENvironnement de la Seine) et OPUR (Observatoire des Polluants URbains).

Abstract

This thesis focuses on occurrence and fate of seven alkylphenols and bisphenol A (BPA) on a basin divided into a heavily urbanized part and a second part which underscore intense agricultural activities: the Seine River basin (Île-de-France Region). This study was divided into four different approaches.

The first approach consists in studying the contamination of urban sources. To this end, the effluents of the five biggest wastewater treatment plants (WWTP) of the IDF Region, combined sewer overflows (CSO), urban runoff and total atmospheric fallouts were considered. This study highlight that BPA mainly occurs in wet-weather urban sources (CSO and urban runoff) while WWTP effluents are dominated by the nonylphenoxy acetic acid (NP_1EC) which is a 4-nonylphenol (4-NP) precursor. The 4-NP was found in all investigated urban sources at level close to a hundred of nanogram per liter ($ng.l^{-1}$).

The second approach focuses on the assessment of contamination of natural matrices such as receiving surface water and soils at different scales. The first scale is the study of the Orgeval River basin which is representative of basins unpolluted by urban activities, while the second scale accounts the entire IDF region including the Parisian Metropolitan area. These two scales revealed the large spread of 4-NP to all investigated natural matrices within the Seine River basin. At the scale of the IDF Region, the influence of the Parisian Metropolitan Area was demonstrated on NP_1EC and BPA concentrations within the Seine River.

On a third step, the biodegradability of nonylphenolic compounds was investigated according to an innovative approach. The biodegradation rates were determined directly within the Seine River according to the ProSe model (Centre de Géoscience, école des Mines ParisTech) and specific sampling campaigns performed on the Seine River. The biodegradation rates found during this study disclosed high variabilities according to biological conditions of the Seine River. Actually, after an algal bloom, the biodegradation rates were found between 10 and 35 times higher than those established under common biological conditions.

At last, the fluxes exported by the Seine River, at annually scale, were compared to those emitted by all investigated urban sources. At the scale of year 2010, fluxes of 4-NP and BPA emitted by all investigated urban sources are not predominant compared with those exported by the Seine River at the outlet of the Parisian Metropolitan Area. This result confirms the large spread of 4-NP and BPA at the scale of the entire IDF Region likely due to their important uses since the 1960's. This result also raises some questions about the origins of such fluxes found in Seine River and about the contamination of the upstream part.

This thesis was performed within the framework of the PIREN-Seine (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'ENvironnement de la Seine) and OPUR (Observatoire des Polluants URbains) research programs.

Liste des publications et communications

1 Publications

1.1 Internationales

Cladière, M., Gasperi, J., Gilbert, S., Lorgeoux, C. et Tassin, B. (2010) "*Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris*". **Water Pollution X**, n° 135, 131-142 pp.

Gasperi, J., Zgheib, S., Cladière, M., Rocher, V., Moilleron, M. et Chebbo, G. (2011) *"Priority pollutants in urban stormwater - Case of combined sewers"*. **Water Research,** special issue on urban stormwater, in press.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B. et Moilleron, R. (2012) "*Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols*". **Environmental Science and Pollution Research**, n° 19 (9), 3798 - 3819 pp.

Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, V. et Tassin, B. (2012) "*Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris*". **Environmental Science and Pollution Research**, 1-11 pp, DOI : 10.1007/s11356-012-1220-6.

1.2 Nationales

Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, V., Troupel, M. et Tassin, B. (2011) "*Bisphénol A : Premiers résultats sur le bassin de la Seine*". **Techniques science et méthodes**, n° 11, 43 - 52 pp.

Gasperi, J., Cladière, M., Zgheib, S., Rocher, V., Moilleron, R. et Chebbo, G. (2012) *"Substances prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie"*. **Techniques science et méthodes**, n°4, 30-43 pp.

2 Communications internationales

2.1 Orales

Cladière, M., Gasperi, J., Gilbert, S., Lorgeoux, C. et Tassin, B. (2010) "*Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris*". **Water Pollution X**, Bucarest (Roumanie).

Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C. et Tassin, B. (2011) *"Discharges of endocrine disrupting chemicals by combined sewer overflows into receiving water: case-study of the Paris conurbation"* **World Wide Workshop for young environmentalist scientist**, Arceuil (France).

Gasperi, J., Cladière, M., Rocher, V. et Moilleron, R. (2011) *"Combined sewer overflows and EU Water Framework Directive"* **SWITCH meeting, The Future of Urban Water: Solutions for Livable and Resilient Cities**, Paris (France).

2.2 Par affiches (posters)

Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Rocher, V. et Tassin, B. (2011) "*Urban cycle of alkylphenol and bisphenol A: case of Paris*" **ICCE**, Zurich (Suisse).

Liste des abréviations

4-HAP : 4-hydroxyacetophénone
4-HBA : Acide 4-hydroxybenzoïque
4-HBAL : 4-hydroxybenzaldéhyde
4-nNP : Para-nonylphénol linéaire
4-NP : Para-nonylphénol ramifié
4-t-OP : Para-tertiaire-octylphénol
BPA : Bisphénol A
C° : Concentration
$C°_1$: Concentration premier quartile
$C°_2$: Concentration médiane
$C°_3$: Concentration troisième quartile
CAPnEC : Alkylphénols dicarboxylés
CE_{50} : Concentration entrainant un effet sur 50 % d'une population
CL_{50} : Concentration entrainant la mort de 50 % d'une population
COD : Carbone organique dissous
COP : Carbone organique particulaire
CPFs : Acides et sulfonates perfluorés
C_{imp}: Coefficient d'imperméabilisation
DBO_5 : Demande biologique en oxygène sur 5 jours
DCM : Dichlorométhane
DCO : Demande chimique en oxygène
DGEBPA : Diglycidyl ether de bisphénol A
ERα : Récepteur œstrogénique α
ERβ : Récepteur œstrogénique β
ESI : Electronébulisation (Electrospray ionisation)
EtAce : Acétate d'éthyle
ETP : Evapotranspiration
F_1 : Flux premier quartile
F_2 : Flux médian
F_3 : Flux troisième quartile
FBC : Facteur de bioconcentration
f_{oc} : Fraction de carbone organique
HAPs : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IS : Indice de sensibilité du modèle ProSe
K_D : Coefficient de partage eau / particule
K_H : Constante de Henry
K_{oc} : Coefficient de partage eau / carbone organique
K_{ow} : Coefficient de partage eau / octanol
LOQ : Limite de quantification
MeOH : Méthanol
MES : Matières en suspension
MRM : Multiple reaction monitoring
MS-MS : Spectromètre de masse en tandem
NH_4^+ : Ion ammonium
NH_4OH : Hydroxyde d'ammonium
NO_2^- : Ion nitrite
NO_3^- : Ion nitrates

NP_1EC : Acide nonylphénoxy acétique
nNP_2EC : Acide nonylphénoxy éthoxy acétique linéaire
NPnEC : Acide nonylphénoxy polyéthoxy acétique
NP_1EO : Nonylphénol monoéthoxylé
NP_2EO : Nonylphénol diéthoxylé
NPnEO : Nonylphénol polyéthoxylé
NQE-CMA : Norme de qualité environnementale - concentration maximale admissible
NQE-MA : Norme de qualité environnementale - moyenne annuelle
NS : Critère de Nash-Sutcliffe
OP_1EO : Octylphénol monoéthoxylé
OP_2EO : Octylphénol diéthoxylé
PCBs : Polychlorobiphényles
PK : Point kilométrique
PM : Poids moléculaire
PO_4^{3-} : Ion phosphates
Q : Débit
RAT : Retombées atmosphérique totales
SUTP : Surverses unitaires de temps de pluie
ΣNP : Somme des nonylphénols quantifiés soit 4-NP + NP_1EO + NP_2EO + NP_1EC
SPE : Extraction sur phase solide (solide phase extraction)
STEP : Station d'épuration
$t_{1/2}$: Temps de demi-vie
T° : Température
TKN : Azote Kjeldahl total
TN : Azote total
TNPP : Trinonylphénol phosphite
UFC : Unité formant colonie
UPLC : Chromatographie liquide ultra performance

Table des matières

Remerciements *3*

Résumé *5*

Abstract *6*

Liste des publications et communications *7*

1 Publications **7**
1.1 Internationales 7
1.2 Nationales 7

2 Communications internationales **7**
2.1 Orales 7
2.2 Par affiches (posters) 7

Liste des abréviations *8*

Table des matières *10*

Liste des figures *14*

Liste des tableaux *16*

Introduction générale *19*

Chapitre I : Contexte bibliographique *25*

1 Présentation générale **26**
1.1 Origine des alkylphénols et du bisphénol A 26
1.2 Structures des alkylphénols et du bisphénol A 26
1.3 Propriétés physico-chimiques des alkylphénols 28

2 Utilisations industrielles **30**
2.1 Utilisations du para-nonylphénol 30
2.2 Utilisations des alkylphénols éthoxylés 31
2.3 Utilisations du bisphénol A 33
2.4 Réglementations 37

3 Dégradation des alkylphénols et du bisphénol A **41**
3.1 Biodégradation des alkylphénols éthoxylés 41
3.2 Biodégradation du para-nonylphénol 43
3.3 Biodégradation du bisphénol A 47
3.4 Photodégradation des alkylphénols et du bisphénol A 49

4 Toxicité des alkylphénols et bisphénol A **50**
4.1 Modes d'action sur les organismes 50
4.2 Toxicité sur les organismes 51
4.3 Bioaccumulation dans différents organismes 53

5 Sources urbaines dans l'environnement **55**
5.1 Origine dans l'environnement urbain 55
5.2 Eaux usées et assainissement 56
5.3 Sources urbaines de temps de pluie 61

6 Niveaux dans le milieu naturel **64**
6.1 Niveaux dans l'atmosphère 64
6.2 Niveaux dans les eaux de surface 66
6.3 Niveaux dans les sédiments 70
6.4 Niveaux dans les sols 72

7 Conclusions **74**

Chapitre II : Matériels et méthodes *77*

1 Présentation des bassins d'étude **78**
1.1 Présentation du bassin de la Seine 78
1.2 Présentation du bassin de l'Orgeval 79

2 Etude du bassin versant de la Seine **81**
2.1 Retombées atmosphériques totales (RAT) 81
2.2 Etude des sols franciliens 81
2.3 Etude d'une tête de bassin, cas de l'Orgeval 82
2.4 Etude des sources urbaines 83

3 Etude de l'axe fluvial Seine **87**
3.1 Suivi annuel des concentrations en Seine 87
3.2 Suivi d'une masse d'eau en aval de Paris 88

4 Analyse des paramètres globaux **89**
4.1 Matières en suspension 89
4.2 Carbone organique dissous 89
4.3 Carbone organique particulaire 89

5 Précautions de manipulation, matériels et réactifs **90**

6 Analyse des alkylphénols et du BPA **91**
6.1 Paramètres chromatographiques d'analyse des alkylphénols et du BPA 91
6.2 Paramètres spectrométriques d'analyse des alkylphénols et du BPA 91
6.3 Paramètres chromatographiques et spectrométriques pour l'analyse comparative des nonylphénols éthoxylés à longue chaîne 92
6.4 Analyse par UPLC-MS-MS 93

7 Traitements des échantillons **96**
7.1 Prétraitements 96
7.2 Extraction de la phase dissoute 96
7.3 Extraction de la phase particulaire 99

8 Incertitudes de mesure sur les eaux de surface **105**
8.1 Plan de prélèvement et d'analyse 105
8.2 Résultats des incertitudes de mesure 106

Chapitre III : Contamination du bassin versant de la Seine et influence de l'Île-de-France sur l'axe fluvial *109*

1 Introduction **110**

2 Méthodologie d'exploitation des données **111**
2.1 Concentrations totales et répartitions dissous - particulaire 111
2.2 Représentation graphique sous forme de boîte à moustache 111
2.3 Calcul de la variabilité intercampagne des concentrations 111
2.4 Calcul log K_D et log K_{oc} 111
2.5 Tests statistiques de comparaison de données 112

3 Retombées atmosphériques totales **113**
3.1 Contamination globale 113
3.2 Variabilités spatiales et temporelles des retombées atmosphériques 114

4 Contamination des sols d'Île-de-France **117**
4.1 Contamination globale 117
4.2 Influence de l'occupation des sols 118
4.3 Influence des vents dominants 119

5 Têtes de bassin versant, cas de l'Orgeval **121**
5.1 Sols 121
5.2 Eaux de surface 123

6 Sources des bassins versant urbains **126**
6.1 Qualité des rejets de stations d'épuration par temps sec 126

6.2 Contamination des sources urbaines de temps de pluie 133

7 Contamination de l'axe Seine 140
7.1 Contamination globale 140
7.2 Influence de l'agglomération parisienne 143
7.3 Variations saisonnières des concentrations 147
7.4 Evolution des concentrations en fonction des conditions hydriques 149

8 Conclusions 152

Chapitre IV : Modélisation du devenir des alkylphénols dans la Seine 155

1 Introduction 156

2 Présentation du modèle hydrodynamique ProSe 158
2.1 Présentation générale 158
2.2 Module hydraulique 158
2.3 Le transport dissous 159
2.4 Le module biogéochimique (RIVE) 161

3 Campagnes de prélèvement et données d'entrée du modèle 163
3.1 Descriptif des campagnes de prélèvement dédiées à la modélisation 163
3.2 Données d'entrée du modèle ProSe 164

4 Résultats 167
4.1 Calage des constantes de biodégradation 167
4.2 Etude de la sensibilité du modèle 177
4.3 Simulation de l'année 2010, année de référence 185
4.4 Scénarios prospectifs 190

5 Conclusions 199

Chapitre V : Evaluation des flux annuels 201

1 Introduction 202

2 Méthodologie de calcul des flux 203
2.1 Flux 2010 exportés par la Seine à Meulan 203
2.2 Flux émis par les rejets de STEP 203
2.3 Flux des retombées atmosphériques 204
2.4 Flux des SUTP 205
2.5 Flux des eaux des exutoires pluviaux 205

3 Flux annuels 2010 à l'échelle de la région Île-de-France 207
3.1 Sources urbaines 207
3.2 Comparaisons des flux entre les sources urbaines 210
3.3 Flux annuels exportés par la Seine 211
3.4 Comparaisons des sources urbaines aux flux exportés annuellement 213

4 Evaluation des flux aux horizons 2050 et 2100 218
4.1 Horizon 2050 218
4.2 Horizon 2100 221

5 Conclusions 224

Conclusions générales et perspectives 225

1 Conclusions générales 225

2 Perspectives de recherche 228
2.1 Sources et compartiments environnementaux 228
2.2 Perspectives spécifiques au bisphénol A 229
2.3 Perspectives spécifiques aux alkylphénols 229

Références bibliographiques 231

1 Documents officiels et rapports 231

2 Publications scientifiques **235**
Annexes ***252***
1 Figures supplémentaires Chapitre V : Modélisation **252**
Résumé ***254***

Liste des figures

Figure I-1 : Répartition du 4-NP, 4-t-OP et du BPA selon le modèle de Mackay (Cousins *et al.* 2002 ; IFREMER 2005) ... 29
Figure I-2 : Compositions de différents mélanges de nonylphénols éthoxylés (Ayorinde et al 1998) ... 32
Figure I-3 : Répartition des utilisations des nonylphénols éthoxylés dans l'UE en 1994 ... 32
Figure I-4 : Evolution mondiale de la consommation de BPA (Commission européenne 2008) ... 34
Figure I-5 : Répartition de la consommation du BPA en 2006 (INERIS 2010) ... 34
Figure I-6 : Chaîne macromoléculaire principale des plastiques polycarbonates ... 35
Figure I-7 : Répartition des utilisations du PC en 2010 (www.bisphenol-a-europe.org) ... 36
Figure I-8 : Chaîne macromoléculaire principale du DGEBPA ... 36
Figure I-9 : Répartition des utilisations du DGEBPA en 2009 (www.bisphenol-a-europe.org) ... 37
Figure I-10 : Voies de biodégradation des alkylphénols éthoxylés ... 42
Figure I-11 : Schéma de biodégradation du 4-NP (Gabriel *et al.* 2008) ... 44
Figure I-12 : Schéma récapitulatif de la biodégradation des alkylphénols éthoxylés (Giger *et al.* 2009) ... 46
Figure I-13 : Mécanismes de biodégradation du BPA (Spivack *et al.* 1994) ... 47
Figure I-14 : Structures des 4-NP, 4-t-OP et BPA comparées à celle du 17β-œstradiol ... 50
Figure I-15 : Comparaisons des concentrations de 4-NP (µg.L^{-1}) en entrée et sortie de STEP en Europe, Amérique du Nord et Asie (China) (Bergé *et al.* 2012a) ... 58
Figure I-16 : Tendances historiques des concentrations de 4-NP dans les rejets de STEP *vs*. Directive 2003/53/CE. ... 61
Figure I-17 : Evolution temporelle des concentrations de 4-NP, NPnEO et NPnEC dans la rivière Glatt en Suisse (Bergé *et al.* 2012a) ... 68
Figure II-1 : Bassin amont de la Seine et sites de prélèvement en IDF ... 78
Figure II-2 : Chronique de débits moyens mensuels de la Seine à Marnay et Paris en 2010 ... 79
Figure II-3 : Sites de prélèvement sur le bassin de l'Orgeval ... 80
Figure II-4 : Chronique de débits mensuels (L.s^{-1}) de l'Orgeval à Le Theil durant l'année 2011 ... 80
Figure II-5 : Répartition des campagnes de prélèvement des rejets de STEP ... 84
Figure II-6 : Profils des déversements échantillonnés à Clichy en 2010 ... 85
Figure II-7 : Répartition des campagnes de prélèvement et prises de vue des ponts ... 87
Figure II-8 : Exemple d'une gamme basse et gamme haute pour le NP_1EC ... 94
Figure II-9 : Autotrace SPE ... 96
Figure II-10 : Récupération du BPA et des alkylphénols sur les cartouches SPE (n = 3) sans matrice ... 100
Figure II-11 : Rendements d'extraction en fonction des mélanges de solvants (n = 5) ... 102
Figure II-12 : Multiwave 3000 et bombe Téflon pour micro-onde. ... 103
Figure II-13 : Schéma des prélèvements pour l'analyse de l'incertitude de mesure ... 105
Figure II-14 : Plan d'expérience pour déterminer l'incertitude de mesure analytique ... 106
Figure III-1 : Exemple de graphique boîte à moustaches (box & whisker plot) ... 111
Figure III-2 : Concentrations des composés nonylphénoliques et du BPA dans les retombées atmosphériques. Les dates des campagnes sont disponibles dans le Tableau II-1. ... 115
Figure III-3 : Comparaison des teneurs en alkylphénols des sols en fonction de leurs occupations ... 118
Figure III-4 : Influence des vents dominants d'IDF sur les teneurs retrouvées dans les sols ... 119
Figure III-5 : Teneurs (ng.g^{1}) des composés nonylphénoliques dans les sols du bassin de l'Orgeval ... 121
Figure III-6 : Impacts des activités agricoles sur la contamination de l'Orgeval ... 125
Figure III-7 : Distributions des alkylphénols et du BPA dans l'Orgeval en 2011 et 2012 ... 126
Figure III-8 : Concentrations totales (ng.L^{-1}) des alkylphénols et du BPA dans les rejets de STEP ... 129
Figure III-9 : Proportion dans la phase particulaire des composés dans les rejets de STEP ... 132
Figure III-10 : Concentrations totales (ng.L^{-1}) des alkylphénols et du BPA dans les SUTP ... 133
Figure III-11 : Proportions dans la phase particulaire des composés dans les SUTP ... 135
Figure III-12 : Concentrations totales (ng.L^{-1}) des SUTP vs. % eau de ruissellement ... 136
Figure III-13 : Concentrations totales de BPA et d'alkylphénols dans les eaux des exutoires pluviaux ... 137
Figure III-14 : Répartitions dans la phase particulaire des composés dans les eaux des exutoires pluviaux ... 138
Figure III-15 : Proportions particulaires des alkylphénols et du BPA dans les eaux de surface ... 142
Figure III-16 : Evolutions des concentrations d'alkylphénols et de BPA en fonction de l'urbanisation ... 144
Figure III-17 : Evolutions des distributions des alkylphénols et du BPA sur l'axe Seine ... 146
Figure III-18 : Variations saisonnières des concentrations de BPA, 4-NP et NP_1EC à Marnay (a), Meulan (b) et sur l'Oise (c) ... 148

Figure III-19 : Variations des concentrations de BPA, 4-NP et NP_1EC en fonction des conditions hydriques à Marnay (a), Meulan (b) et sur l'Oise (c) 149
Figure III-20 : Comparaison des concentrations d'alkylphénols et de BPA dans le bassin de la Seine 152
Figure III-21 : Distributions du 4-NP et du BPA dans les sources urbaines 154
Figure IV-1 : Principe de fonctionnement des différentes versions du modèle ProSe (Even 1995) 158
Figure IV-2 : Maille utilisée pour la résolution des équations de Saint-venant (Even 1995) 159
Figure IV-3 : Schéma explicatif du fonctionnement du réseau hydrographique du modèle ProSe v1 (Even 1995) 159
Figure IV-4 : Utilisation des tubes de courant pour simuler un bief par le modèle ProSe 160
Figure IV-6 : Mécanismes réactionnels considérés dans le modèle ProSe. Seules les réactions en rouge ont été modélisées en utilisant le module RIVE. 161
Figure IV-7 : Sites de prélèvement pour les campagnes dédiées à la simulation 163
Figure IV-8 : Campagne de Juillet - Sorties du modèle ProSe sans processus biogéochimiques 169
Figure IV-9 : Campagne de juillet : sorties du modèle ProSe optimisées 171
Figure IV-10 : Constantes de biodégradation de la campagne de juillet vs. littérature 172
Figure IV-11 : Données CarboSeine sur la concentration en chlorophylle A dans la Seine 173
Figure IV-12 : Campagne de septembre : sorties du modèle ProSe sans processus biogéochimiques 174
Figure IV-13 : Campagne de septembre : sorties du modèle ProSe optimisé 175
Figure IV-14 : Constantes de biodégradation de la campagne de septembre vs. littérature 176
Figure IV-15 : Données et simulation 2010 de la Seine à Bougival 186
Figure IV-16 : Données et simulation 2010 de l'Oise à la confluence 187
Figure IV-17 : Chroniques 2010 à Meulan simulées par ProSe comparées aux mesures 188
Figure IV-18 : Chroniques annuelles de débits simulés à l'horizon 2050 de la Seine à Paris 192
Figure IV-19 : Chroniques annuelles des concentrations de NP_1EC et 4-NP à Meulan à l'horizon 2050 . 195
Figure IV-20 : Ratios des concentrations de NP_1EC prédites aux horizons 2050 et 2100 sur celles de 2010 196
Figure IV-21 : Chroniques annuelles des concentrations de NP_1EC et 4-NP à Meulan à l'horizon 2100 . 197
Figure V-1 : Type de réseau et imperméabilisation des sols du bassin versant collecté par le SIAAP (source SIAAP) 206
Figure V-2 : Flux ($kg.an^{-1}$) annuellement émis par les sources urbaines 210
Figure V-3 : Flux annuels d'alkylphénols et de BPA exportés par la Seine à Meulan en 2010 212
Figure V-4 : Comparaison des sources urbaines aux flux exportés annuellement par la Seine 213
Figure V-5 : Chroniques des flux journaliers exportés par la Seine en 2010 et à l'horizon 2050 218
Figure V-6 : Chroniques de flux de 4-NP et de NP1EC en 2010 et à l'horizon 2100 221

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Structures, abréviations et noms des composés alkylphénoliques et du bisphénol A..... 27
Tableau I-2 : Exemples de ramification du 4-NP 27
Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques des alkylphénols et du bisphénol A..... 28
Tableau I-4 : Utilisations du 4-NP en Europe en 1994 et 1997 (Commission européenne 2002)..... 30
Tableau I-5 : Consommation de nonylphénols éthoxylés dans le monde 33
Tableau I-6 : Utilisations des NPnEO dans l'UE en 1994 (d'après Commission européenne 2002)..... 33
Tableau I-7 : Utilisations majeures du BPA dans l'UE en 2005 (Commission européenne 2008) 35
Tableau I-8 : NQE du 4-NP et du 4-t-OP de la directive 2008/105/CE en ng.L^{-1} 38
Tableau I-9 : Extrapolation de la voie de biodégradation en fonction du milieu 42
Tableau I-10 : Constantes de biodégradation de nonylphénols éthoxylés dans différents milieux..... 43
Tableau I-11 : Temps de demi-vie du BPA dans le milieu naturel 48
Tableau I-12 : Potentiels œstrogéniques des alkylphénols et du bisphénol A..... 51
Tableau I-13 : Toxicités aiguës (en µg.L^{-1}) du 4-NP, 4-t-OP et BPA sur différents organismes aquatiques52
Tableau I-14 : Facteurs de bioaccumulation (FBC) de plusieurs espèces aquatiques..... 54
Tableau I-15 : Concentrations (µg.L^{-1}) des alkylphénols et du bisphénol A dans les eaux usées..... 57
Tableau I-16 : Rendements épuratoires des STEP en fonction du traitement secondaire 58
Tableau I-17 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et bisphénol A dans les rejets de STEP..... 60
Tableau I-18 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et bisphénol A dans les SUTP 62
Tableau I-19 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et bisphénol A des eaux des exutoires pluviaux . 63
Tableau I-20 : Concentrations (ng.m^{-3}) des alkylphénols dans la phase gazeuse de l'atmosphère 64
Tableau I-21 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et du bisphénol A dans les eaux de pluie..... 65
Tableau I-22 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et bisphénol A dans les eaux de surface 67
Tableau I-23 : Teneurs (µg.g^{-1}) en alkylphénols et bisphénol A des matières en suspension..... 70
Tableau I-24 : Teneurs (µg.g^{-1}) en alkylphénols et bisphénol A dans les sédiments..... 71
Tableau I-25 : Teneurs (µg.g^{-1}) en alkylphénols et bisphénol A dans les sols 73
Tableau II-1 : Caractéristiques des campagnes des retombées atmosphériques totales..... 81
Tableau II-2 : Descriptions des sols prélevés 82
Tableau II-3 : Caractéristiques des STEP étudiées..... 83
Tableau II-4 : Caractéristiques des déversements considérés..... 85
Tableau II-5 : Caractéristiques des évènements pluvieux échantillonnés..... 86
Tableau II-6 : Débits moyen journalier (m^3.s^{-1}) de la Seine et de l'Oise durant les campagnes de suivi annuel 88
Tableau II-7 : Solvants et composés étalons utilisés dans cette étude..... 90
Tableau II-8 : Gradient d'élution de la phase mobile (débit 0,4 mL.min^{-1}) 91
Tableau II-9 : Paramètres d'analyse des alkylphénols et du BPA..... 92
Tableau II-10 : Paramètres spectrométriques d'analyse des NPnEO 93
Tableau II-11 : Etalons internes d'injection et les composés correspondants 94
Tableau II-12 : Domaines des gammes basses et hautes des composés ciblés..... 94
Tableau II-13 : LOQ instrumentales et correspondance aux fractions dissoute et particulaire..... 95
Tableau II-14 : Rendements d'extraction de la phase dissoute des eaux de surface..... 97
Tableau II-15 : Blancs d'extraction et LOQ de la phase dissoute..... 98
Tableau II-16 : Protocoles de purification pour les cartouches étudiées..... 99
Tableau II-17 : Rendements de récupération lors de la purification sur OASIS® HLB avec matrice (n=5) 101
Tableau II-18 : Blancs d'extraction et LOQ de la phase particulaire 103
Tableau II-19 : Concentrations mesurées en Seine et incertitudes calculées 106
Tableau III-1 : Concentrations min - max (ng.L^{-1}) des alkylphénols et BPA dans la phase dissoute des retombées atmosphériques totales..... 113
Tableau III-2 : Valeurs p des variabilités spatiales des concentrations de BPA et 4-NP..... 114
Tableau III-3 : Variabilités inter-campagnes des concentrations (%) 116
Tableau III-4 : Teneurs (ng.g^{-1}) en alkylphénols et BPA des sols de l'IDF (juin 2008)..... 117
Tableau III-5 : Concentrations totales (ng.L^{-1}) des alkylphénols et du BPA dans les eaux de surface de l'Orgeval en 2011..... 123
Tableau III-6 : Paramètres globaux des rejets des STEP (SIAAP) 127
Tableau III-7 : Concentrations totales médianes (ng.L^{-1}) des rejets de STEP (n = 9) vs. littérature..... 128

Tableau III-8 : Concentrations (ng.L^{-1}) et variabilités temporelles du rejet de Seine Aval 130
Tableau III-9 : Variabilités (%) inter-campagnes des concentrations d'alkylphénols et de BPA 131
Tableau III-10 : Log K_D et log K_{oc} des alkylphénols et BPA dans les rejets de STEP 133
Tableau III-11 : Log K_D et log K_{oc} des alkylphénols et BPA dans les SUTP 135
Tableau III-12 : Log K_D et log K_{oc} des composés dans les eaux des exutoires pluviaux 139
Tableau III-13 : Concentrations totales médianes (ng.L^{-1}) et variabilités (%) des alkylphénols et du BPA à Marnay, Bougival, Meulan et sur l'Oise 140
Tableau III-14 : Log K_D et log K_{oc} des alkylphénols et BPA dans la Seine 142
Tableau III-15 : Concentrations du carbone organique dissous (mgC.L^{-1}) dans la Seine 143
Tableau IV-1 : Constantes de dégradation du 4-NP, NP_1EO et NP_1EC reportées par (Jonkers *et al.* 2005) 157
Tableau IV-2 : Date et heure de prélèvement des campagnes de juillet et septembre 2011 164
Tableau IV-3 : Données d'entrée et de calage du modèle ProSe pour la campagne de juillet 2011 165
Tableau IV-4 : Données d'entrée et de calage de ProSe pour la campagne de septembre 2011 166
Tableau IV-5 : Constantes de biodégradation et sources diffuses optimisées pour juillet 170
Tableau IV-6 : Septembre : constantes de biodégradation et sources diffuses optimisées 174
Tableau IV-7: Indices de sensibilité des concentrations de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO dans la Seine, l'Oise et Seine Aval (juillet 2011) sur les sorties du modèle Prose 180
Tableau IV-8 : Indices de sensibilité des constantes de biodégradation de juillet 2011 sur les sorties du modèle ProSe 181
Tableau IV-9 : Indices de sensibilité des sources diffuses de NP_1EO et NP_1EC (juillet 2011) sur les sorties du modèle ProSe 181
Tableau IV-10 : Indices de sensibilité des concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_1EC de la Seine, l'Oise et Seine Aval (septembre 2011) sur les sorties de ProSe 183
Tableau IV-11 : Indices de sensibilité des constantes de dégradation de septembre 2011 sur les sorties du modèle ProSe 184
Tableau IV-12 : Indices de sensibilité des sources diffuses de NP_1EO et NP_1EC (septembre 2011) sur les sorties du modèle ProSe 184
Tableau IV-13 : Critères de Nash-Sutcliffe (NS) pour la simulation de l'année 2010 188
Tableau IV-14 : Anomalies climatiques générées par les scénarios ARP et MPI 190
Tableau IV-15 : Anomalies (%) de débit de la Seine et l'Oise aux horizons 2050 et 2100 selon les scénarios ARP et MPI. 191
Tableau IV-16 : Volumes prévisionnels traités par les STEP du SIAAP en 2050 et 2100 193
Tableau IV-17 : Noms et caractéristiques des scénarios exploités 194
Tableau V-1 : Volumes moyens quotidiens et annuels déversés par les cinq STEP du SIAAP en 2010 204
Tableau V-2 : Précipitations (mm) recensées en 2010 en IDF (stations Météo France) 204
Tableau V-3 : Flux annuels (kg.an^{-1}) émis par les STEP de l'agglomération parisienne 207
Tableau V-4 : Flux annuels (kg.an^{-1}) émis par les SUTP et les eaux des exutoires pluviaux 208
Tableau V-5 : Flux annuels (kg.an^{-1}) des retombées atmosphériques totales (RAT) de la région IDF 208
Tableau V-6 : Dépôts totaux d'alkylphénols et de BPA (µg.m^{-2}.an^{-1}) au niveau de la région IDF 209
Tableau V-7 : Flux annuels (kg.an^{-1}) estimés en Seine à Meulan en 2010 212
Tableau V-8 : Flux (kg.an^{-1}) de 4-NP et NP_1EC 2010 et 2050 selon les scénarios de références ARP et MPI 219
Tableau V-9 : Flux (kg.an^{-1}) de 4-NP et NP_1EC en 2010 et 2050 selon les modèles références ARP et MPI 220
Tableau V-10 : Flux annuels de 4-NP à l'horizon 2100 selon les scénarios ARP et MPI 222
Tableau V-11 : Flux annuels de NP_1EC à l'horizon 2100 selon les scénarios ARP et MPI 222

Introduction générale

Dans l'Antiquité, les Grecs et les Romains utilisaient déjà des systèmes d'assainissement perfectionnés pour drainer leurs eaux usées hors des cités et les décharger dans les rivières. Cet usage des cours d'eau est symbolisé dans le mythe d'Hercule. Dans sa cinquième tâche, le héros devait nettoyer les écuries d'Augias. Pour cela, Hercule a détourné le cours de deux fleuves, l'Alphée et le Pénée, afin d'assainir rapidement les écuries, mais polluant, sans doute, irrémédiablement les deux fleuves.

Durant le Moyen-âge, les systèmes d'assainissement ont été abandonnés et les eaux usées étaient rejetées directement dans les rues où elles ruisselaient jusqu'à se déverser dans les cours d'eau. A Paris, l'insalubrité des rues a probablement contribuée à amplifier l'épidémie de peste noire des années 1350. En 1370, les parisiens prennent conscience de la nécessité d'assainir les rues et Hugues Aubriot, alors prévôt des marchands, fait construire le premier égout couvert de Paris au niveau de Montmartre.

Plus récemment, la révolution industrielle du XIXème siècle a considérablement transformé les modes de production et de consommation des populations. Les nouvelles activités industrielles et économiques ont engendré une forte croissance démographique des villes et un exode rural massif. Dans leur croissance, les villes généraient continuellement de plus en plus d'eaux usées pour leurs besoins industriels et domestiques. Durant le XIXème siècle, les eaux usées étaient communément déversées dans les cours d'eau sans traitement. En conséquence, à cette époque déjà la communauté scientifique s'alarmait sur la qualité des eaux de surface et l'impact que pouvaient engendrer les activités urbaines sur les ressources en eau en Europe (Anonyme 1870) et sur le bassin de la Seine (Neuville 1881). Un siècle plus tard, en 1962, le livre de Rachel Carson intitulé « Silent Spring » (Carson 1962) traitant des effets négatifs des pesticides sur les animaux et l'Homme peut être considéré comme le point de départ de la prise de conscience des impacts sur le milieu des molécules organiques utilisées industriellement. Cette prise de conscience a engendré le démarrage de nombreuses études sur les eaux de surface.

En réponse aux préoccupations scientifiques et sociétales à propos de l'influence de certaines substances chimiques sur l'environnement, les autorités françaises et européennes ont promulgué plusieurs lois ou directives. Au niveau français, la loi sur l'eau promulguée en 1964 (loi n°64-1245) vise à protéger la ressource en eau d'éventuelles pollutions liées aux activités humaines, crée les Agences de l'Eau et en définit leurs missions. Au niveau européen, la communauté européenne publie en 1991 la directive 91/272/CEE qui établit les règles de traitement des eaux résiduaires urbaines. Cette directive a été retranscrite dans le droit français avec la loi n°92-3 du 3 janvier 1992. En 2000, la communauté européenne édicte la Directive Cadre sur l'Eau (directive 2000/60/CE). Cette directive impose aux états membres un retour au bon état écologique et chimique des masses d'eau (souterraines et de surface) pour 2015. L'évaluation du bon état chimique se base sur une liste de 33 substances dites « prioritaires » susceptibles de poser des risques pour les milieux récepteurs et planifie la réduction de leurs rejets d'ici à 2015. Sur ces 33 substances, 13 ont été classées comme substances « dangereuses prioritaires » dont la présence dans l'environnement aquatique doit être réduite de moitié pour 2015 et totalement en 2020. Parmi les polluants prioritaires et dangereux prioritaires la catégorie de polluants dits perturbateurs endocriniens est largement représentée. Les perturbateurs endocriniens sont des molécules capables de provoquer sur les espèces animales des réponses identiques aux hormones naturelles ; ils ont été reconnus très récemment comme enjeu international émergent (Campbell *et al.* 2006). Les perturbateurs endocriniens les plus souvent cités dans la littérature sont le di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP), certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les polybromodiphényléthers

(PBDE), divers pesticides, les alkylphénols et le bisphénol A. Depuis le 20 novembre 2001, le 4-*tert*-octylphénol (4-t-OP) est référencé parmi les substances prioritaires et le 4-nonylphénol (4-NP) comme substance dangereuse prioritaire dans l'annexe X de la DCE. La directive 2008/105/CE a confirmé leur inscription comme substances prioritaires (Annexe II) et fixe leurs normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) à 300 $ng.L^{-1}$ pour le 4-NP et à 100 $ng.L^{-1}$ pour le 4-t-OP. Malgré la demande de révision du bisphénol A dans l'annexe III de la directive 2008/105/CE, ce composé n'a pas encore été intégré à la liste des substances prioritaires.

Le terme alkylphénols fait référence à plusieurs familles de composés dont deux sont majoritairement utilisées industriellement, les dérivés du 4-NP et du 4-t-OP. Dans l'environnement, les alkylphénols sont issus de la biodégradation des alkylphénols éthoxylés, composés aux propriétés tensio-actives, utilisés dans de nombreux détergents domestiques et industriels, comme émulsifiant industriel, comme liant dans les ciments et bétons ou encore dans certains pesticides (Commission européenne 2002). A l'heure actuelle, de nombreuses études européennes et mondiales ont observé la présence du 4-NP et du 4-t-OP dans les rejets de station d'épuration (STEP) (Giger *et al.* 1984; Clara *et al.* 2007; Céspedes *et al.* 2008; Hohne et Puttmann 2008; Zhou *et al.* 2010; Bergé *et al.* 2012b) et dans les eaux de surface (Ahel *et al.* 1994b; Jonkers *et al.* 2009; Brix *et al.* 2010; Loos *et al.* 2010; Wang *et al.* 2011) mais très peu de connaissances sont actuellement disponibles sur ces polluants à l'échelle d'un bassin versant.

Les toxicités et potentiels œstrogéniques des 4-NP et 4-t-OP ont été montrés à de nombreuses reprises (Comber *et al.* 1993; Bhattacharya *et al.* 2008; Lopez-Espinosa *et al.* 2009). De par leur structure et leurs propriétés physico-chimiques, ces composés peuvent se fixer sur les récepteurs œstrogéniques et ainsi interférer avec la synthèse, le transport et l'action des hormones naturelles *in vivo*. Cette perturbation serait à l'origine d'effets néfastes sur la reproduction (modification du sex-ratio), la croissance, le développement de certaines espèces sauvages et l'augmentation de la fréquence de certains troubles du système reproducteur humain (Jobling *et al.* 1996; Vivacqua *et al.* 2003). Marcial *et al.* (2003) ont montré que le 4-NP, à des niveaux de concentrations proche de ceux que l'on retrouve dans les eaux de surface, affecte le développement du crustacé *Tigriopus japonicus*. De plus, les travaux de Fenet *et al.* (2003), menés sur des extraits de sédiments, ont montré que les alkylphénols étaient les principaux responsables des perturbations endocriniennes observées. Encore plus récemment, Jugan *et al.* (2009) ont constaté que les eaux de la Seine au niveau de Paris pouvaient engendrer une réponse œstrogénique importante. Les auteurs concluent que si le 4-NP n'est pas l'unique responsable de la réponse œstrogénique, il y contribue fortement.

Le bisphénol A est massivement utilisé dans la fabrication de plastiques polycarbonates et de résines époxydes (Commission européenne 2008). Le bisphénol A est présent dans au moins 160 applications différentes, dont de nombreux objets de la vie quotidienne et une large gamme de matériaux urbains (Plastic Europe 2007). L'étude du bisphénol A dans les rejets de station d'épuration et dans l'environnement est plus récente que pour les alkylphénols, et la littérature moins prolifique (Fromme *et al.* 2002; Sanchez-Avila *et al.* 2009; Chen *et al.* 2010; Sahar *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2011). Comme pour les alkylphénols, la toxicité et le potentiel œstrogénique du bisphénol A ont été mis en évidence (Chitra *et al.* 2003; Lee *et al.* 2003; Narita *et al.* 2006). Suite à ces observations, ce composé a été l'objet d'une forte médiatisation internationale et nationale d'un point de vue sanitaire. Les connaissances environnementales actuelles le concernant s'avèrent très limitées en raison de l'absence actuelle de réglementation.

Le bassin de la Seine est un exemple représentatif d'un bassin impacté par les activités urbaines d'une grande agglomération. Ce bassin est considéré comme vulnérable en raison de la combinaison d'une très forte pression anthropique et des faibles débits du fleuve. Représentant seulement 12 % de la superficie du territoire français, le bassin versant de la Seine supporte, selon l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, 25 % des activités agricoles, 40 % des activités l'industrielles et 30 % de la population nationale. La majeure partie des activités industrielles se situe dans la partie amont* du bassin qui intègre la région Île-de-France et l'agglomération parisienne (30ème rang mondial des mégapoles les plus peuplées et parmis les trois plus grande d'Europe avec Londres et Moscou). Les activités de l'agglomération parisienne génèrent chaque jour plusieurs millions de mètres cubes d'eaux usées qui sont rejetés, après traitement, dans la Seine ou ses affluents. Ces données mettent en évidence la forte pression anthropique liée aux activités urbaines, industrielles et agricoles pesant sur la Seine. La multiplicité et l'intensité de ces activités concentrent une proportion importante de sources de contamination, notamment en région Île-de-France. Puisque les activités humaines provoquent généralement une contamination des milieux récepteurs, le bassin de la Seine constitue un exemple extrême. Pour ces raisons, le bassin amont de la Seine intégrant l'agglomération parisienne est au cœur des études du Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'ENvironnement de la Seine (PIREN-Seine) depuis 1989.

Qu'il s'agisse des alkylphénols ou du bisphénol A, si plusieurs études sont disponibles sur quelques matrices environnementales prises séparément (typiquement eaux de surface et rejets de STEP), aucune étude ne s'intéresse à la présence globale et au devenir de ces contaminants à l'échelle d'un bassin versant. Au niveau de l'Île-de-France, Bergé (2012) et Gilbert (2011) ont mis en évidence l'ubiquité du 4-NP, du 4-t-OP et de leurs dérivés éthoxylés dans les eaux résiduaires urbaines, mais également en fin de filière de traitement. Compte tenu de ces apports, il convenait de s'interroger plus largement sur l'imprégnation des milieux récepteurs et sur le devenir de ces composés à l'échelle d'un bassin versant. Pour les alkylphénols, les seules données disponibles à l'heure actuelle sur le bassin de la Seine ont été acquises au niveau de l'estuaire (Cailleaud *et al.* 2007; Lardy-Fontan 2008).

Dans ce contexte, cette thèse a été initiée afin d'amener les premiers éléments de réflexion sur la contamination de la partie amont du bassin de la Seine par les alkylphénols et le bisphénol A. Cette étude a été réalisée dans le cadre des programmes PIREN-Seine et OPUR (Observatoire des Polluants URbains) avec plusieurs objectifs :

Quelle est la contamination du bassin versant de la Seine et quel est l'impact de l'Île-de-France sur la qualité de l'axe fluvial ?

L'étude de la contamination du bassin versant de la Seine s'est attachée à évaluer la pollution globale du bassin versant à travers la caractérisation des retombées atmosphériques, des sols et des têtes de bassin. L'impact de l'agglomération parisienne a été abordé à travers l'étude des différentes sources urbaines par temps sec et par temps de pluie et d'autre part par le suivi de l'axe fluvial Seine.

Les retombées atmosphériques totales ont été étudiées sur trois stations de l'Île-de-France dans le cadre du projet EndocrinAir (Programme National de Recherche sur les

*Le terme bassin amont de la Seine est ici défini par rapport au périmètre de recherche du programme PIREN-Seine (jusqu'au barrage de Poses) par opposition à la zone estuarine étudiée par le GIP Seine-Aval.

Perturbateurs Endocriniens). Les sols de la région Île-de-France ont été échantillonnés sur douze sites répartis selon les vents dominants et se distinguant par leur mode d'occupation. L'étude des têtes de bassin a été effectuée sur le bassin de l'Orgeval (instrumenté depuis 50 ans par le GIS Oracle) pour caractériser la pollution de fond et l'impact des activités agricoles sur les sols et les eaux de surface.

Au niveau de l'agglomération parisienne, les sources urbaines ont été considérées par temps sec et par temps de pluie. Par temps sec, les rejets des cinq stations d'épuration les plus importantes de l'agglomération parisienne (Seine Amont, Marne Aval, Seine Centre, Seine Aval et Seine Grésillons) ont été analysés. Par temps de pluie, les surverses unitaires ont été échantillonnées au niveau de l'un des plus grands déversoirs d'orage de la région parisienne (Clichy) tandis que l'étude de la qualité des eaux des exutoires pluviaux a été effectuée dans le cadre du projet ANR ville durable INOGEV (InNOvation pour la Gestion durable de l'Eau en Ville). Les données générées dans ce projet sont reprises dans ce travail afin d'offrir une vision élargie de la contamination des sources urbaines. Les rejets de STEP par temps de pluie ont déjà été étudiés par Gilbert (2011) qui a constaté pour Seine Centre et Seine Amont que leur qualité ne différait pas de celle obtenue par temps sec. L'étude de la contamination de l'axe fluvial Seine a été effectuée entre Marnay, dans l'Aube, et Meulan, dans les Yvelines, et vise à déterminer l'impact de l'agglomération parisienne sur les eaux de surface.

Quelle est la biodégradabilité des alkylphénols et du bisphénol A dans le milieu naturel ?

Les études portant sur la biodégradation des composés organiques sont généralement réalisées en laboratoire dans des réacteurs fermés dont les conditions diffèrent du milieu naturel (Zhang *et al.* 2007; Jurado *et al.* 2009; Karahan *et al.* 2010) ; une seule étude est disponible sur la détermination des constantes de biodégradation des alkylphénols directement à partir de mesures dans le milieu naturel (Jonkers *et al.* 2005). A la suite de ces travaux, nous avons déterminé les constantes de biodégradation des alkylphénols à chaîne courte dans la Seine. Pour cela, une approche originale a été mise en œuvre à travers l'utilisation d'un modèle hydraulique et biogéochimique (ProSe développé au Centre de Géoscience de l'Ecole des Mines ParisTech). Deux campagnes de suivi d'une masse d'eau de Maisons-Laffitte à Triel-sur-Seine (toutes deux dans les Yvelines) ont été accomplies en intégrant le rejet de la station d'épuration Seine Aval et la confluence avec l'Oise.Les données obtenues par la modélisation sont ensuite utilisées pour simuler les chroniques journalières de concentrations des alkylphénols à Meulan pour l'année 2010. Enfin quatre scénarios prospectifs ont été élaborés pour les horizons 2050 et 2100 afin d'évaluer le devenir de ces chroniques journalières selon les changements climatiques, l'évolution de la population francilienne et l'optimisation de la station d'épuration de Seine Aval.

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

Les flux globaux d'alkylphénols et de bisphénol A en Seine ont été déterminés pour l'année 2010 à l'exutoire de l'agglomération parisienne au niveau de Meulan. Ces flux annuels permettent d'estimer les quantités d'alkylphénols et de bisphénol A exportées annuellement par le fleuve vers son estuaire. A partir des données fournies par les gestionnaires des réseaux d'assainissement de l'agglomération parisienne ou d'estimations, les flux émis en 2010 par les sources urbaines de temps sec (rejets de STEP) et de temps de

pluie (surverse unitaire, eaux des exutoires pluviaux) ont été évalués. Ces flux permettent d'évaluer la représentativité des sources urbaines devant les flux retrouvés en Seine.

Pour répondre à ces questions, ce manuscrit se structure en cinq chapitres.

I. Une synthèse bibliographique décrit de façon détaillée les propriétés et les utilisations des alkylphénols et du bisphénol A. Elle synthétise également les informations relatives à leur présence dans l'environnement urbain et le milieu naturel.

II. Après une description des sites d'étude et des campagnes de prélèvement, le protocole analytique mis au point dans cette étude est détaillé.

III. La caractérisation de la pollution du bassin versant de la Seine et des sources urbaines par les alkylphénols et le bisphénol A est présentée, puis l'impact de la région Île-de-France sur l'axe fluvial de la Seine est discuté.

IV. Les résultats obtenus par le biais de la modélisation et des campagnes de prélèvement spécifiques sont discutés. Les constantes de biodégradation des alkylphénols sont présentées, puis utilisées pour simuler les concentrations de la Seine à Meulan en 2010 et aux horizons 2050 et 2100.

V. Les flux annuels de polluants véhiculés par la Seine en 2010 sont déterminés, ainsi que l'importance de l'agglomération parisienne sur ces flux. Les flux simulés dans la Seine à Meulan aux horizons 2050 et 2100 sont également décrits.

Enfin une synthèse des principaux enseignements et différentes perspectives à cette étude sont données en conclusion.

Chapitre I : Contexte bibliographique

1 Présentation générale

1.1 Origine des alkylphénols et du bisphénol A

Les alkylphénols dits « simples », tel le para-nonylphénol (4-NP) et le para-*tertiaire*-octylphénol (4-t-OP), sont des composés xénobiotiques synthétisés par réaction d'alkylation entre un alcane et un phénol. Ces alkylphénols sont ensuite majoritairement utilisés pour la fabrication d'alkylphénols polyéthoxylés par réaction d'éthoxylation avec un ou plusieurs oxydes d'éthylène qui vont former la chaîne éthoxylée. La longueur de cette chaîne (n), pouvant atteindre 50 unités éthoxylées, variera en fonction du nombre d'oxydes d'éthylène qui auront réagi avec l'alkylphénol.

Le 4,4'-dihydroxi-2,2'-diphénylpropane, plus communément connu sous le nom de bisphénol A (BPA), est issu de la synthèse entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone. La première synthèse du BPA a été attribuée au professeur Alexander P. Dianin en 1891. Dans les années 1930, le BPA a été étudié dans le cadre de la recherche d'œstrogènes de synthèse. Toutefois, le BPA n'a jamais servi à des fins contraceptives en raison de la découverte de molécules considérées, à l'époque, plus performantes (diéthylstilbestrol ou distilbène). C'est au début des années 1960 que les industriels ont commencé à utiliser largement le BPA dans la confection de plastiques et de résines en raison de ses propriétés d'antioxydant ou de durcissant.

1.2 Structures des alkylphénols et du bisphénol A

Les structures, les noms et les abréviations des alkylphénols étudiés dans ce travail ainsi que le bisphénol A sont présentés dans le Tableau I-1. Bien qu'il existe de nombreux alkylphénols (propylphénol, méthylphénol, éthylphénol, nonylphénol et octylphénol), seules deux familles, les plus utilisées industriellement, seront étudiées : d'une part les dérivés du para-nonylphénol (4-NP) et d'autre part les dérivés du para-*tertiaire*-octylphénol (4-t-OP).

Tableau I-1 : Structures, abréviations et noms des composés alkylphénoliques et du bisphénol A

Structures	Abréviations	Noms
$H_{19}C_9$—C$_6$H$_4$—$O(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n$—H	NPnEO	Nonylphénol polyéthoxylé
$H_{19}C_9$—C$_6$H$_4$—O-CH_2-CH_2—O-CH_2-CH_2-OH	NP_2EO	Nonylphénol diéthoxylé
$H_{19}C_9$—C$_6$H$_4$—O-CH_2-CH_2-OH	NP_1EO	Nonylphénol monoéthoxylé
$H_{19}C_9$—C$_6$H$_4$—O—CH_2—C(=O)—OH	NP_1EC	Acide nonylphénoxy acétique
$H_{19}C_9$—C$_6$H$_4$—OH	4-NP	Para-nonylphénol
HOOC—C_xH_{2x}—C$_6$H$_4$—$O(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_{n-1}$—COOH	CAPnEC	Alkylphénols dicarboxylés
$H_{17}C_8$—C$_6$H$_4$—O-CH_2-CH_2—O-CH_2-CH_2-OH	OP_2EO	Octylphénol diéthoxylé
$H_{17}C_8$—C$_6$H$_4$—O-CH_2-CH_2-OH	OP_1EO	Octylphénol monoéthoxylé
H_3C, CH_3, CH_3, H_3C, H_3C — C$_6$H$_4$—OH	4-t-OP	Para-*tertiaire*-octylphénol
H_3C, CH_3 — C — C$_6$H$_4$—OH, C$_6$H$_4$—HO	BPA	Bisphénol A

Le terme 4-NP ne fait pas référence à une seule molécule, mais à tout alkylphénol contenant neuf atomes de carbone dans sa chaîne alkyle. Le Tableau I-2 donne deux exemples de ramifications possibles du 4-NP parmi les 211 référencées par Guenther *et al.* (2006) : d'une part le 4-nNP ou para-nonylphénol linéaire et d'autre part le $4\text{-}NP_{36}$ qui contient trois groupements méthyles sur une chaîne principale (héxyle) contenant 6 atomes de carbone.

Tableau I-2 : Exemples de ramification du 4-NP

Structures	Abréviations	Noms
H_3C—$(CH_2)_6$—C$_6$H$_4$—OH	4-nNP ou $4\text{-}NP_1$	para-nonylphénol linéaire
H_3C—CH_2—CH_2—C(CH_3)$_2$—C$_6$H$_4$—OH, CH_3	$4\text{-}NP_{36}$	4-(1,1,3 triméthylhéxyl)-phénol

Les mélanges commerciaux de 4-NP, produits industriellement, ne contiennent pas l'ensemble des 211 isomères. Une analyse des différents mélanges commerciaux (Acros, Aldrich, Fluka Schenectady international) par Eganhouse *et al.* (2009), en chromatographie gazeuse bidimensionnelle, a révélé que chacun des mélanges techniques contiendrait environ 60 isomères de 4-NP dans des proportions différentes. Parmi les composés analysés, les auteurs évaluent le 4-NP_{36} comme le composé le plus abondant, représentant entre 10 % et 15% du mélange de 4-NP, et notent que le 4-nNP souvent assimilé au 4-NP n'est retrouvé dans aucun mélange commercial. Contrairement au 4-NP, le 4-t-OP et le BPA ne font référence qu'à un unique composé (Tableau I-1).

1.3 Propriétés physico-chimiques des alkylphénols

Les propriétés physico-chimiques des alkylphénols étudiés dans ce travail et du bisphénol A, retrouvées dans la littérature, sont présentées dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques des alkylphénols et du bisphénol A

Composés	PM ($g.mol^{-1}$)	Log K_{ow} [(1)]	Solubilités [(2)] ($mg.L^{-1}$)	K_H ($Pa.m^3.mol^{-1}$)
BPA[(5)]	228	2,20 - 3,82	120 - 300	1.10^{-5}
4-NP	220	4,48[(1)] – 5,92[(3)]	5,43	0,43 [(3)] – 11,0[(4)]
NP_1EO	264	4,17	3,02	-
NP_2EO	308	4,21	3,38	-
NP_1EC	278	-	-	-
4-t-OP	206	4,12[(1)] – 5,28[(3)]	12,60	0,69 [(3) (4)]
OP_1EO	250	4,10	8,00	-
OP_2EO	294	4,00	13,20	-

[(1)] : (Ahel et Giger 1993b) ; [(2)] :(Ahel et Giger 1993a) ; [(3)] : (Hildebrandt *et al.* 2007) ; [(4)] : (IFREMER 2005) ; [(5)] : (Staples *et al.* 1998)

Les poids moléculaires des alkylphénols et du bisphénol A ont été estimés à partir de leur structure. Ces valeurs, inférieures à 300 $g.mol^{-1}$, les classent parmi les composés organiques légers et peu complexes (INERIS 2005).

Peu de données de log K_{ow} (coefficient de partage eau / octanol) sont disponibles pour les composés éthoxylés ($NP_{1-2}EO$ et $OP_{1-2}EO$) et aucune pour le NP_1EC. Au contraire, plusieurs valeurs souvent différentes sont disponibles dans la littérature pour le 4-NP et le 4-t-OP et le BPA.

Dans le cas du 4-NP, les larges variations du log K_{ow} (de 4,48 à 5,92) peuvent être une conséquence des différents protocoles analytiques, mais aussi une conséquence de la différence de formulation des mélanges techniques de 4-NP. Ces variations pourraient donc révéler que tous les isomères n'auraient pas le même log K_{ow}, ce qui ferait varier l'indice du mélange technique selon leur proportion dans ce mélange. Les variations de mélanges industriels pourraient également être à l'origine de la variation de constante de Henry (K_H) retrouvée pour le 4-NP (de 0,43 à 11 $Pa.m^3.mol^{-1}$).

Le 4-t-OP et le BPA étant des molécules uniques, les variations de log K_{ow} retrouvées, de 4,12 à 5,28 pour le 4-t-OP et de 2,2 à 3,82 pour le BPA, mettent en évidence la difficulté de mesurer précisément ce paramètre pour un même composé. La valeur de la constante de Henry du 4-t-OP (0,69 $Pa.m^3.mol^{-1}$) est, elle, identique dans les deux références retrouvées dans la littérature (IFREMER 2005 ; Hildebrandt *et al.* 2007) tandis qu'une seule référence est disponible pour le BPA ($1,0.10^{-5}$ $Pa.m^3.mol^{-1}$) (Staples *et al.* 1998).

Les log K_{ow} des alkylphénols, généralement supérieurs à 4, laissent supposer de bonnes affinités de ces composés avec les sols et les sédiments, tandis que pour le BPA, les log K_{ow} plus faibles (de 2,2 à 3,8) suggèrent une affinité réduite. Au contraire, les valeurs de

solubilité dans l'eau des alkylphénols, entre 3,02 mg.L^{-1} et 13,20 mg.L^{-1}, montrent qu'ils sont modérément solubles alors que le BPA, avec une solubilité allant de 120 mg.L^{-1} à 300 mg.L^{-1}, semble plus soluble. Les alkylphénols et le BPA pourront être retrouvés dans les fractions dissoute et particulaire des eaux de surface. Les valeurs des constantes de Henry du 4-NP, du 4-t-OP et du BPA, révèlent que ces composés sont semi volatils.

Avec ces données sur les propriétés physico-chimiques, Cousins *et al.* (2002) ont estimé la répartition dans l'environnement du BPA en utilisant le modèle de Mackay niveau I (état stationnaire), l'IFREMER (2005) a fait de même pour les 4-NP et 4-t-OP (Figure I-1).

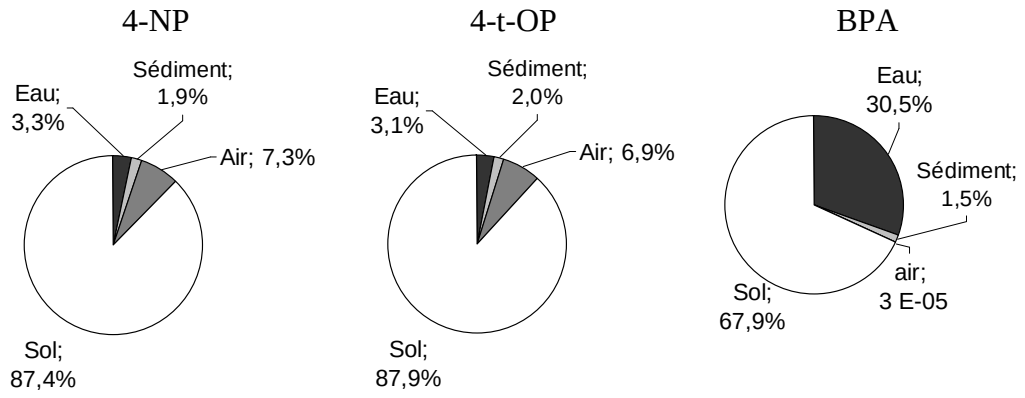


Figure I-1 : Répartition du 4-NP, 4-t-OP et du BPA selon le modèle de Mackay (Cousins *et al.* 2002 ; IFREMER 2005)

D'après la Figure I-1, le 4-NP et le 4-t-OP seraient préférentiellement associés au sol avec plus de 87 % de leur distribution. Pour le BPA, le sol resterait majoritaire mais moins prépondérant que pour les 4-NP et 4-t-OP avec 68 % de la répartition. Pour les alkylphénols, le second réservoir serait l'air avec approximativement 7 % tandis que pour le BPA ce réservoir ne représenterait que 3.10^{-5} % de sa distribution en raison de sa faible évaporation (K_H = 1.10^{-5} Pa.m^3.mol^{-1}). Compte tenu de sa forte solubilité (120 - 300 mg.L^{-1}), le second réservoir du BPA est le compartiment eau (31 %) contrairement au 4-NP et 4-t-OP pour lesquels il ne représente que 3 %. Enfin, le sédiment serait minoritaire pour le 4-NP, le 4-t-OP et le BPA malgré leur forte affinité potentielle pour la phase particulaire déterminée à partir de leur log K_{ow} élevé (entre 2,2 et 5,9).

2 Utilisations industrielles

La section des utilisations industrielles s'inspire largement des travaux édités par l'INERIS (2005) et du rapport de la Commission européenne de 2002 pour les alkylphénols, alors que les rapports de la Commission européenne de 2003 et 2008 ont été utilisés pour le BPA.

2.1 Utilisations du para-nonylphénol

D'après un rapport de l'INERIS, paru en 2005, il n'existerait en France aucun site de production d'alkylphénols. Les 4-NP et le 4-t-OP utilisés en France seraient importés depuis l'Europe.

La production de 4-NP dans l'Union Européenne (UE) s'élevait à 73 500 tonnes en 1997, alors que, la consommation atteignait 78 500 tonnes. L'UE importait donc environ 5 000 tonnes de 4-NP par an (Commission européenne 2002). Le 4-NP, produit ou importé, est ensuite utilisé dans différentes applications qui sont regroupées dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 : Utilisations du 4-NP en Europe en 1994 et 1997 (Commission européenne 2002)

Utilisations	Consommations ($t.an^{-1}$)		Pourcentages (%)	
	1994	1997	1994	1997
Production de nonylphénols éthoxylés	42 350	47 000	54	60
Production de résines, plastiques et stabilisants	33 750	29 000	43	37
Production d'oximes phénoliques	2 400	2 500	3	3
Total	78 500	78 500	100	100

2.1.1 Production d'alkylphénols éthoxylés

D'après le Tableau I-4, l'utilisation la plus courante du 4-NP est la production de nonylphénols éthoxylés qui représente entre 54 % et 60 % de l'utilisation du 4-NP dans l'UE (données de 1994 et 1997).

Au cours de la réaction d'éthoxylation, le nonylphénol est chauffé, sous vide d'air, avec des oxydes d'éthylène et de l'hydroxyde de potassium en guise de catalyseur. Le temps de réaction entre le 4-NP et les acides d'éthylène déterminera la longueur des chaînes éthoxylées formées au cours de la réaction.

Actuellement, il existe en France, deux sites de production d'alkylphénols éthoxylés. Le premier est situé à Lavéra dans les Bouches du Rhône (Hunstmann et produirait annuellement 50 000 tonnes de nonylphénols éthoxylés), le second site se situe à Castre en Loire-Atlantique (SEPPIC, Société d'Exploitation de Produits Pour les Industries Chimiques) ; le tonnage de production est inconnu (INERIS 2005).

Les alkylphénols éthoxylés sont ensuite très largement utilisés au niveau industriel pour leur pouvoir surfactant (cf. : Chapitre I : § 2.2).

2.1.2 Production de résines

La seconde utilisation, en volume, du 4-NP est la production de résines avec un tonnage de 33 750 tonnes en 1994 et 29 000 tonnes en 1997, représentant approximativement 40 % de l'utilisation totale du 4-NP (Tableau I-4).

Le 4-NP entre directement dans la composition des résines formophénoliques et trinonylphénol phosphite (TNPP) en tant que monomère, et sert de catalyseur à la synthèse de certaines résines époxydes. Ces résines sont ensuite utilisées industriellement dans l'extraction du pétrole (formophénolique), pour améliorer les performances de certains plastiques (TNPP) ou dans les peintures, encres et adhésifs (résines époxydes)

Sur les 29 000 tonnes de 4-NP que les industries ont utilisées en 1997 pour produire des résines, 22 500 tonnes servaient à la production de résines formophénoliques, 4 000 tonnes étaient utilisées pour le TNPP, 1 500 tonnes pour la catalyse des résines époxydes et environ 1 000 tonnes dans la stabilisation d'autres plastiques (Commission européenne 2002).

2.1.3 Production d'oxime phénolique

La dernière utilisation du 4-NP est la production d'oximes phénoliques qui sont utilisées comme réactif dans l'extraction et la purification du cuivre dans le minerai. Les oximes phénoliques ne sont actuellement ni produites ni utilisées en France et dans l'UE.

2.2 Utilisations des alkylphénols éthoxylés

La première utilisation européenne des alkylphénols éthoxylés a été enregistrée en 1944 en Angleterre (Warhurst 1995). Depuis, la production et l'utilisation des alkylphénols éthoxylés n'ont cessé d'augmenter en Europe et dans le monde jusqu'à atteindre approximativement 500 000 tonnes en 2000 (Ying *et al.* 2002). Parmi les différents alkylphénols, deux familles sont majoritairement utilisées industriellement. D'une part, les dérivés du para-nonylphénol (4-NP) qui représentent 80 % de la consommation mondiale d'alkylphénols éthoxylés, et d'autre part, les dérivés du para-tertiaire-octylphénol (4-t-OP) qui représentent les 20 % restants (Ying *et al.* 2002).

Dans leur étude, Ayorinde *et al.* (1999) ont mis en évidence la répartition des longueurs de chaînes éthoxylées dans différents mélanges industriels (Figure I-2)

La Figure I-2 met en évidence que les produits SURFONIC® N-95, N-100 et N-102, principalement utilisés comme agents mouillants et détergents, sont des mélanges dont les longueurs de chaînes éthoxylées varient entre 5 et 20 unités et sont centrées autour de n = 11. Le SURFONIC® N-300, essentiellement utilisé comme détergent pour des systèmes d'électrolyse industrielle, est un mélange de nonylphénols polyéthoxylés à chaînes plus longues (entre 15 et 40 unités, centrées en n = 26).

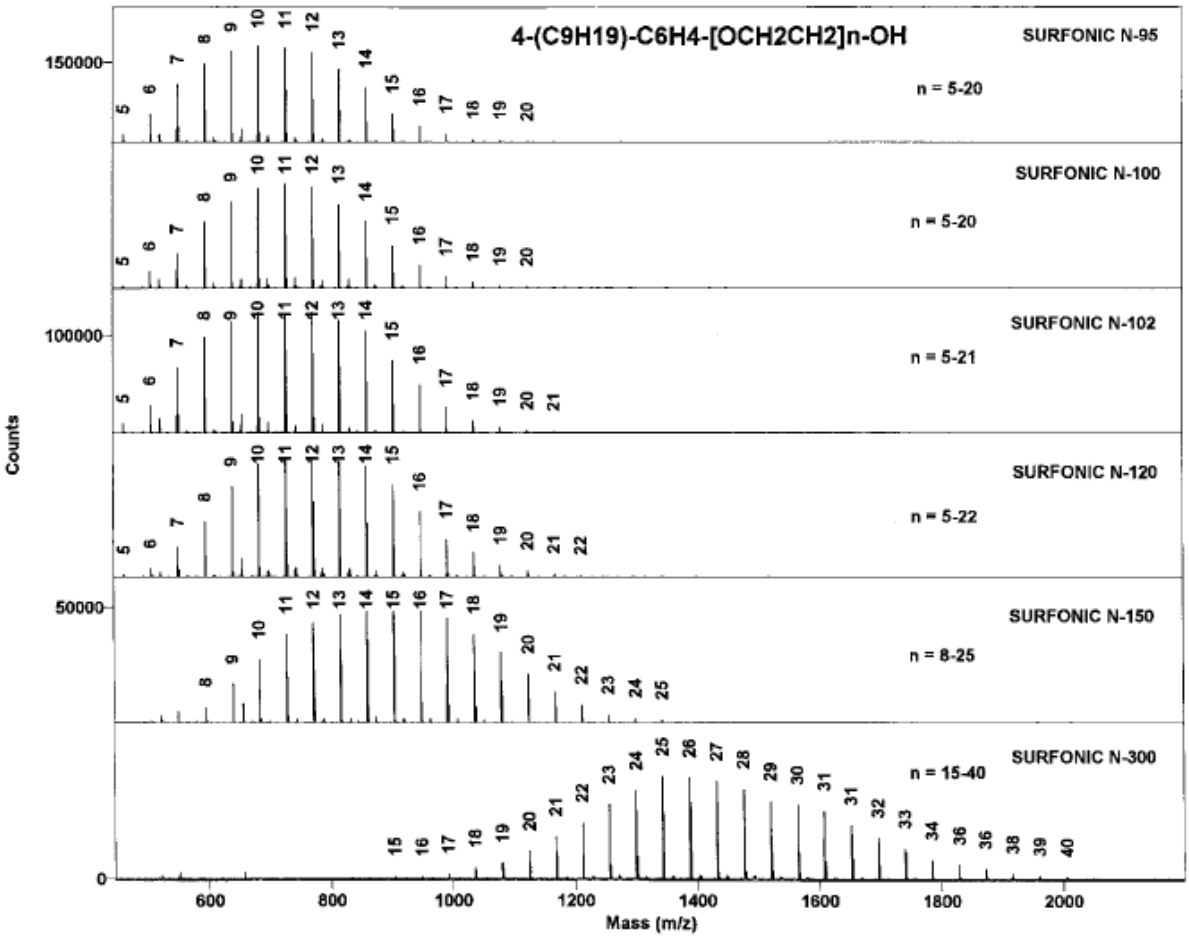


Figure I-2 : Compositions de différents mélanges de nonylphénols éthoxylés (Ayorinde et al 1998)

Les alkylphénols éthoxylés sont majoritairement utilisés pour leurs propriétés tensio-actives (surfactants), et sont donc essentiellement retrouvés dans les agents mouillants industriels (44,7 %) et les détergents pour l'entretien des surfaces (46,0 %) (Figure I-3). Toutefois, ces composés sont également utilisés, de façon plus marginale (1,4 %), comme additif dans certains matériaux de construction (bétons, ciments) (Commission européenne 2002).

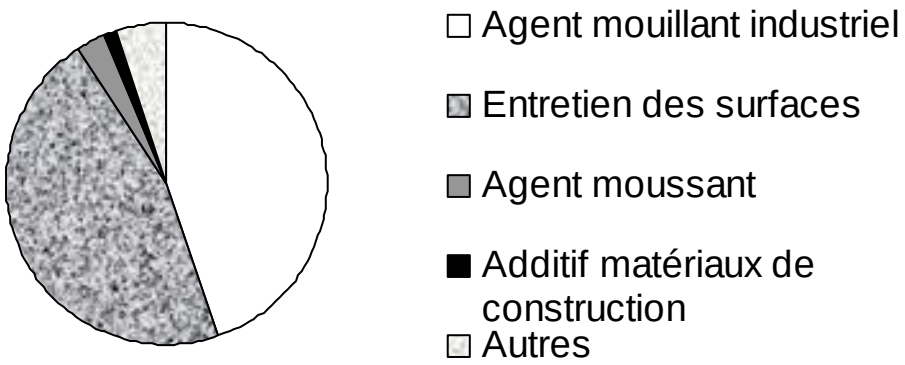


Figure I-3 : Répartition des utilisations des nonylphénols éthoxylés dans l'UE en 1994

En raison de leurs propriétés tensio-actives et leurs faibles coûts de production, les alkylphénols éthoxylés sont abondamment utilisés partout dans le monde (Tableau I-5). En 1997, 77 600 tonnes étaient consommées dans l'UE, dont approximativement 13 500 tonnes en Allemagne et 17 600 tonnes en Angleterre. Outre-Atlantique, la consommation du Canada

s'élevait à 19 000 tonnes en 1996 et celle des États-Unis (USA) avoisinait les 172 000 tonnes en 2010. Malgré l'existence de nombreuses études de l'INERIS aucune valeur de consommation annuelle française de nonylphénols éthoxylés n'est disponible.

Tableau I-5 : Consommation de nonylphénols éthoxylés dans le monde

Pays	Années	Consommations ($t.an^{-1}$)	Références
Union Européenne	1997	77 600	(Commission européenne 2002)
Allemagne	1989	13 500	(Warhurst 1995)
Angleterre	1992	17 600	(Warhurst 1995)
Canada	1996	19 000	(Canada Environnement 2001)
USA	2006	172 000	(US EPA 2008)
Mondiale	2000	500 000	(Ying *et al*. 2002)

Le rapport de la Commission européenne (2002) évalue le tonnage d'utilisation des nonylphénols éthoxylés dans l'UE en 1994 par secteur d'activité. Ces résultats ont été regroupés dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Utilisations des NPnEO dans l'UE en 1994 (d'après Commission européenne 2002)

Utilisations	Consommations ($t.an^{-1}$)	% Utilisations européenne
Agriculture	4 919	7,6
Industrie chimique	4 588	7,1
Entretien domaine privé	3 670	5,7
Entretien domaine public	19 286	29,9
Usinage du cuir	6 274	9,7
Industrie des polymères	4 679	7,3
Papeterie	802	1,2
Industrie textile	7 734	12,0
Peinture et laques	3 997	6,2
Autres	8 500	13,2
Somme	64 450	100

D'après les données du Tableau I-6, en 1994, 64 450 $t.an^{-1}$ d'alkylphénols éthoxylés étaient utilisées dans l'UE ce qui est proche de la valeur annoncé pour 1997 (77 600 $t.an^{-1}$) révélant une certaine stabilité d'utilisation dans les années 1990.

Le Tableau I-6 montre que l'entretien des surfaces des domaines privés et publics combinés représente une utilisation approximative de 23 000 tonnes annuelles, soit plus de 35 % de l'ensemble des utilisations des NPnEO. Les secteurs de l'usinage du cuir ou des industries textiles sont aussi de grands consommateurs de NPnEO avec respectivement 6 274 tonnes (10 %) et 7 734 tonnes (12 %) (Tableau I-6). D'autres secteurs sont plus modérément consommateurs de NPnEO avec un tonnage annuel d'environ 4 000 tonnes. Parmi ces secteurs d'activité, on retrouve l'agriculture, avec l'utilisation de certains pesticides pouvant contenir des NPnEO, et les industries de polymères qui les utilisent soit en monomère, soit comme catalyseur de réaction.

Ces données sont relativement anciennes et datent d'avant les nombreuses réglementations européennes (cf. : Chapitre I : § 2.4.1). Malgré nos recherches, aucune donnée plus récente n'est disponible sur la consommation d'alkylphénols éthoxylés en France et en Europe.

2.3 Utilisations du bisphénol A

Le BPA est utilisé depuis le début des années 1960 par les industries du plastique et des résines époxydes en raison de ses propriétés d'antioxydant et de durcissant.

2.3.1 Production et consommation

En Europe, seules quatre entreprises produisent du BPA (Commission européenne 2008). Elles sont basées en Allemagne, Belgique, Espagne et aux Pays-Bas. En France, deux industries chimiques ont été référencées comme utilisatrices de bisphénol A : Rhône-Poulenc Chimie et la SEPPIC (Ministère de l'économie de l'industrie et de l'emploi 2007).

Selon le rapport de la Commission européenne (2003), la production de BPA en Europe s'élevait à 700 000 $t.an^{-1}$ entre 1997 et 1999 pour une consommation de 690 000 $t.an^{-1}$. Plus récemment, le rapport de la Commission européenne (2008) annonçait qu'en 2005 la production et la consommation de BPA en Europe s'élevaient à environ 1,15 millions $t.an^{-1}$. Ainsi entre les années 1997 et 2005, la production et la consommation de BPA en Europe ont augmenté d'environ 65 % par rapport à 1997. Dans la même période, à l'échelle mondiale, l'évolution de la consommation de BPA a doublé (Figure I-4), passant de 1,7 à plus de 3,2 millions de tonnes.

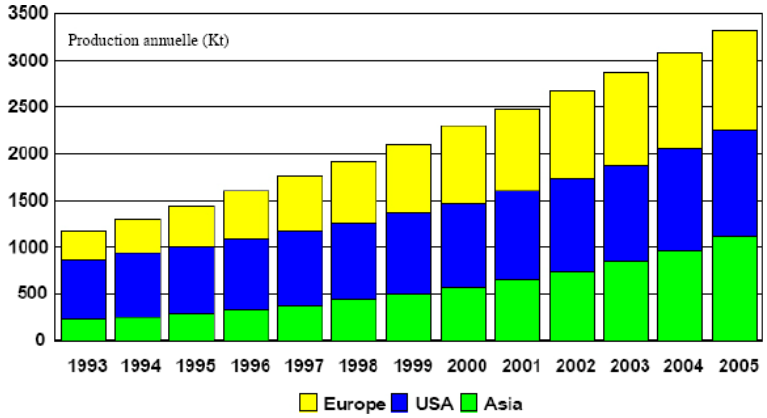


Figure I-4 : Evolution mondiale de la consommation de BPA (Commission européenne 2008)

La distribution mondiale de la consommation de BPA pour l'année 2006 d'après le rapport de l'INERIS (2010) est présentée dans la Figure I-5. Les données montrent que les plus grands consommateurs de BPA sont l'Asie, l'Europe de l'ouest, les USA et le Japon (Figure I-5).

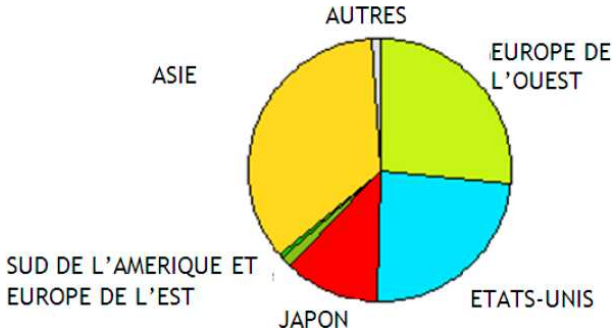


Figure I-5 : Répartition de la consommation du BPA en 2006 (INERIS 2010)

Une étude des perspectives du marché mondial du BPA, réalisée par la Global Industry Analyst inc (2010), indique qu'en 2015 la consommation mondiale de BPA pourrait dépasser 6,3 millions de tonnes en raison de l'augmentation du marché des plastiques polycarbonates et des résines époxydes.

2.3.2 Utilisations

Le bisphénol A est utilisé dans de nombreux secteurs industriels pour ses propriétés d'antioxydant et de durcissant. Toutefois, deux utilisations totalisent plus de 97 % de la

consommation de BPA en Europe : la fabrication de plastiques polycarbonates et la fabrication de résines époxydes (Commission européenne 2008).

Le Tableau I-7 synthétise les principales utilisations du bisphénol A en Europe ainsi que leur tonnage moyen estimé entre 2005 et 2006 (Commission européenne 2008).

Tableau I-7 : Utilisations majeures du BPA dans l'UE en 2005 (Commission européenne 2008)

Utilisations	Consommations ($t.an^{-1}$)	% utilisation européenne
Production de BPA	1 150 000	
Plastiques polycarbonates	865 000	79,7
Résines époxydes	191 500	17,6
Résines à mouler phénoplastiques	8 800	0,8
Polyesters insaturés	3 600	0,3
Papiers thermiques	1 890	0,2
Polychlorure de vinyle	1 800	0,2
Autres	12 400	1,1
Consommation totale	1 085 000	100

Le Tableau I-7 révèle que parmi les utilisations majeures du BPA, deux se distinguent particulièrement : la production de plastiques polycarbonates (865 000 $t.an^{-1}$) qui représente près de 80 % du BPA consommé en Europe et la production de résines époxydes (191 500 $t.an^{-1}$) qui représente environ 18 % de la consommation. Hormis ces deux utilisations majeures, le BPA est utilisé dans des procédés mineurs telles les fabrications de résines à mouler phénoplastiques (8 800 $t.an^{-1}$), de polyesters insaturés (3 600 $t.an^{-1}$), de papiers thermiques (Liao et Kannan 2011) (1 900 $t.an^{-1}$), du polychlorure de vinyle (PVC) (1 800 $t.an^{-1}$) et d'autres procédés (12 400 $t.an^{-1}$). Ces utilisations minoritaires ne dépassent pas, individuellement, 1 % de la consommation de BPA alors que la totalité de ces activités représente à peine 2,6 %. En conséquence, seules les productions de plastiques polycarbonates et de résines époxydes sont ici détaillées.

- **Les plastiques polycarbonates**

Les plastiques polycarbonates (PC) sont des plastiques polymères qui peuvent être synthétisés selon deux procédés : par polymérisation interfaciale entre une molécule de bisphénol A et une molécule de carbonate simple ou par transestérification (INERIS 2010). La chaîne macromoléculaire principale des plastiques polycarbonates est illustrée sur la Figure I-6.

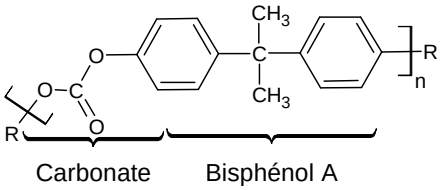


Figure I-6 : Chaîne macromoléculaire principale des plastiques polycarbonates

Les plastiques polycarbonates sont généralement transparents et possèdent une forte résistance à la chaleur et aux chocs. Ces caractéristiques les rendent particulièrement utiles dans les équipements optiques (verre de vue, CD, DVD, optiques de phares automobiles), mais aussi dans les équipements électriques, électroniques, médicaux, les contenants alimentaires (bouteilles d'eau, biberons, plats industriels destinés au micro-onde), ou encore les matériaux de construction (Plastic Europe 2007). Ainsi en 2010, la consommation de plastiques polycarbonates s'élevait à environ 3,4 millions de tonnes en Europe, réparties comme indiqué dans la Figure I-7.

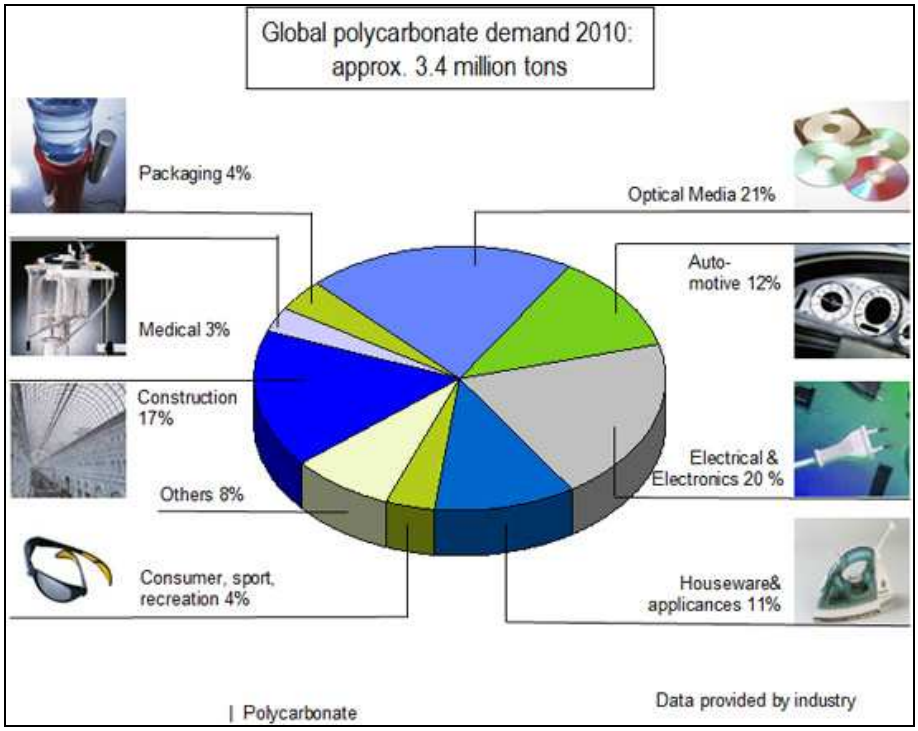


Figure I-7 : Répartition des utilisations du PC en 2010 (www.bisphenol-a-europe.org)

- **Les résines époxydes**

La fabrication des résines époxydes est le deuxième procédé consommateur de BPA avec environ 18 % de la consommation européenne (Tableau I-7). Il existe de nombreuses formules de résines époxydes, toutes ne contenant pas du bisphénol A. Il convient de signaler que les résines époxydes contenant du BPA ne sont pas identiques à celles catalysées par le 4-NP. Le diglycidyl ether de bisphénol A (DGEBPA) est la résine époxyde la plus utilisée à travers le monde (95 % de la consommation) en raison de son prix relativement faible et de son adéquation à de nombreuses utilisations (Pham et Marks 2004). Le DGEBPA est synthétisé à partir de bisphénol A et d'épichlorohydrine (INERIS 2010) ; Sa structure est présentée sur la Figure I-8.

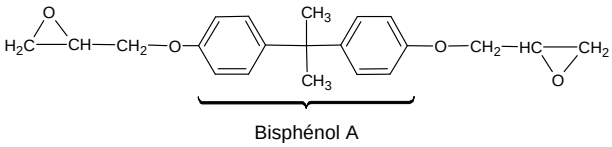


Figure I-8 : Chaîne macromoléculaire principale du DGEBPA

Le DGEBPA est majoritairement utilisé pour ses propriétés de protection contre la corrosion et sa stabilité thermique. Ainsi, on retrouve le DGEBPA dans un grand nombre d'utilisations comme la confection de revêtements de protection dans l'alimentaire (cannettes de soda, boîtes de conserve), la fabrication de composants électroniques, les matériaux composites ou encore dans l'ingénierie civile (Plastic Europe 2007). Toutes utilisations confondues, la consommation de résines époxydes était estimée à environ 1,8 millions de tonnes en 2009 (Figure I-9).

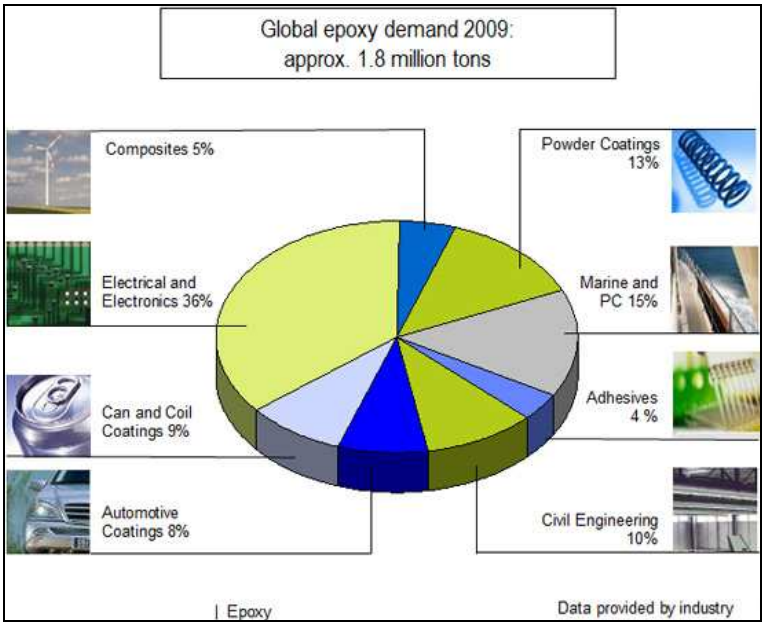


Figure I-9 : Répartition des utilisations du DGEBPA en 2009 (www.bisphenol-a-europe.org)

En définitive, en cumulant les utilisations des plastiques polycarbonates et des résines époxydes, le bisphénol A est présent dans au moins 160 applications différentes, dont de nombreux objets de la vie quotidienne et une large gamme de matériaux urbains (Plastic Europe 2007).

2.4 Réglementations

2.4.1 Législations européennes et françaises

a) Alkylphénols et alkylphénols éthoxylés

La première réglementation européenne concernant les alkylphénols et les alkylphénols éthoxylés est la décision n°2455/2001/CE de 2001 qui établit l'annexe X de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE : Directive 2000/60/CE) et fixe la liste des polluants prioritaires. Dans cette liste de 33 substances, le 4-NP et le 4-t-OP ont été classés comme substances prioritaires dangereuses, dont la présence dans l'environnement aquatique est à « réduire au maximum ». La DCE a ensuite été retranscrite dans le droit français à travers la loi n°2004-338 du 21 avril 2004.

A la suite de l'inscription de ces deux alkylphénols dans la liste des substances prioritaires dangereuses, ces derniers ont fait l'objet d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché à plus de 0,1% en masse des produits finis par la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 portant 26ème modification de la directive 76/69/CEE du 27 juillet 1976. Cette directive a ensuite été retranscrite dans le droit français par le décret n°2005-577 du 26 mai 2005. Cette interdiction concerne les applications suivantes :

- Nettoyage industriel et institutionnel (sauf si le produit est recyclé ou incinéré) ;
- Produit de nettoyage domestique ;
- Traitement des textiles et cuir (sauf certains traitements mis en place) ;
- Produit de traitement des trayons (médecine vétérinaire) ;
- Usinage des métaux (sauf si le produit est recyclé ou incinéré) ;
- Fabrication de papier et de pâte à papier ;

- Produit cosmétique et d'hygiène corporelle (sauf spermicide) ;
- Coformulant dans les pesticides et biocides (sauf produit bénéficiant d'une autorisation nationale, jusqu'à expiration de l'autorisation).

Plus récemment, la directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008, modifiant la DCE, établit les normes de qualité environnementale dans l'eau (NQE) du 4-NP et du 4-t-OP. Cette directive impose des concentrations moyennes annuelles (NQE-MA) et des concentrations maximales admissibles (NQE-CMA) pour le 4-NP et le 4-t-OP dans les eaux de surface (Tableau I-8). Cette directive considère les concentrations totales.

Tableau I-8 : NQE du 4-NP et du 4-t-OP de la directive 2008/105/CE en ng.L^{-1}

Substances	NQE-MA[1] Eaux de surface intérieures	NQE-MA[1] Autres eaux de surface	NQE-CMA[2] Eaux de surface intérieures	NQE-CMA[2] Autres eaux de surface
4-NP	300	300	2 000	2 000
4-t-OP	100	10	Sans objet	Sans objet

[1] : NQE-MA = norme qualité environnementale moyenne annuelle
[2] : NQE-CMA = norme qualité environnementale concentration maximale admissible

Les concentrations totales de 4-NP ne doivent pas dépasser 300 ng.L^{-1} en moyenne annuelle et 2 000 ng.L^{-1} en concentration ponctuelle maximale (Tableau I-8). Les concentrations du 4-t-OP ne doivent pas dépasser 100 ng.L^{-1} en moyenne annuelle dans les eaux de surface intérieures et seulement 10 ng.L^{-1} dans les autres eaux de surface. Pour ce composé, aucune valeur maximale admissible n'a été publiée.

Cette directive a été retranscrite dans le droit français par l'arrêté du 25 janvier 2010 (modifié par les arrêtés du 8 juillet 2010, et du 28 juillet 2011) qui fixe les critères du bon état écologique selon la DCE.

Il est difficile de connaître l'impact véritable de ces réglementations sur les usages et les rejets des alkylphénols éthoxylés dans l'environnement, du fait qu'aucune étude n'a été faite auprès des industries depuis l'établissement de ces lois. Il est cependant probable que les restrictions d'utilisation et les normes de qualité environnementale ont entrainé une diminution des quantités d'alkylphénols éthoxylés utilisés dans les procédés industriels par rapport à celles relevées en 1994 (Commission européenne 2002) (Tableau I-6). Cette baisse est d'autant plus probable que des substituts aux alkylphénols éthoxylés sont connus (les sulfonates d'alkylbenzène linéaires aussi appelés LAS).

b) Bisphénol A

La majeure partie des règlementations européennes et françaises, visant le bisphénol A, ont été promulguées dans le domaine de la santé publique.

Au niveau européen, la Directive 2002/72/CE du 6 août 2002 autorisait l'utilisation du BPA pour la fabrication d'objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. En 2006, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a édicté, suite à des études indépendantes sur la toxicité du BPA, une dose journalière admissible (DJA) de 0,05 mg/kg de poids corporel (EFSA 2006). La DJA est la dose de BPA que peut ingérer un adulte de corpulence moyenne sans effet notoire sur son organisme. Cette dose journalière a été reconfirmée en 2010 suite à un nouvel examen de la littérature récente (EFSA 2010). L'étude de 2006 révèle également qu'au vu des utilisations actuelles du bisphénol A (plastiques polycarbonates et résines époxydes), la dose supposée ingérée quotidiennement est nettement inférieure à la DJA (EFSA 2006). Finalement, la Directive 2011/8/UE du 28 janvier 2011, venant modifier la Directive 2002/72/CE, interdit l'utilisation du bisphénol A pour la fabrication de biberons en plastique destinés aux nourrissons.

La France a été l'un des premiers pays européens à restreindre l'utilisation du bisphénol A dans les biberons. Avant la directive 2011/8/CE du 28 janvier 2011, la France réglementait la présence du bisphénol A dans les biberons par la loi n°2010-729 du 30 juin 2010. Cette loi interdit : « *la fabrication, l'importation, l'exportation et la mise sur le marché à titre gratuit ou onéreux de biberons contenant du bisphénol A jusqu'à l'adoption, par l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments, d'un avis motivé autorisant à nouveau ces opérations* ». Plus récemment, au cours de la séance du 12 octobre 2011, l'Assemblée Nationale a voté, en première lecture, l'extension de cette loi à tous les contenants et ustensiles destinés à recevoir des produits alimentaires, pour janvier 2014 (Assemblée nationale, séance du 12 octobre 2011). Le 9 octobre 2012, ce texte a été modifié et accepté en première lecture au Sénat. Avant d'être promulguée par le gouvernement, cette proposition de loi doit encore être acceptée en seconde lecture à l'Assemblée Nationale et au Sénat.

Au niveau environnemental, le bisphénol A est cité dans l'annexe III de la Directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 parmi les substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance dangereuse ou substance dangereuse prioritaire. Toutefois, un rapport du 31 janvier 2012 de la Commission européenne (2012) conclut que selon le réexamen, il n'y a pas de preuves suffisantes d'un risque significatif pour l'environnement nécessitant d'inclure le bisphénol A dans la liste des polluants prioritaires de la DCE. Au niveau français, aucune restriction de rejet n'existe indépendamment du droit européen.

2.4.2 Autres législations dans le monde

Les règlementations sur les alkylphénols et le BPA diffèrent selon les pays. A titre d'illustration, les rêglementations suisse, canadienne et américaines sont exposés brièvement.

a) Suisse

Le premier protocole suisse citant le 4-NP et le 4-t-OP, est le protocole N°5 du recueil systématique du 22 juillet 1972. Ce protocole, visant à permettre à la Suisse « *de reconstituer des réserves obligatoires de certains produits* », autorise l'importation et le stockage de nonylphénols et d'octylphénols éthoxylés sur le territoire. Ce protocole a donc entraîné dans les années 1980 une forte consommation d'alkylphénols éthoxylés en Suisse. Toutefois, après

la découverte de leur toxicité, la Suisse a suivi le droit européen en interdisant la mise sur le marché de produits contenant plus de 0,1 % en masse de nonylphénols éthoxylés dans l'ordonnance n°814.81 de 2005.

b) Canada

Suite à un rapport établi en septembre 2004 dans le cadre de la loi sur la protection de l'environnement de 1999, le gouvernement canadien a décrété la nécessité d'un contrôle de l'importation et de l'utilisation du 4-NP et des nonylphénols éthoxylés sur le sol canadien. Cependant, dans cette loi de 1999 aucune réglementation claire limitant l'utilisation des NPnEO n'a été éditée.

Concernant le BPA, dès octobre 2008, le gouvernement canadien a fait savoir son intention d'interdire les biberons contenant du bisphénol A compte tenu des incertitudes soulevées par les études toxicologiques (Canada environnement 2008). Cependant, ce n'est que le 11 mars 2010 que le décret n°DORS/2010-53, venant interdire l'utilisation du BPA dans la fabrication de biberons, a été promulgué par le gouvernement canadien (gazette du Canada partie II 2010). Concernant l'impact environnemental, le document publié par Canada environnement (2008) soulève déjà la question des rejets de BPA dans l'environnement sans, toutefois, proposer de les réglementer.

c) États-Unis d'Amérique (USA)

Aucune loi restrictive sur l'utilisation des nonylphénols éthoxylés n'existe actuellement (US EPA 2010). En 1990, dans le cadre de la loi nommée : « Toxic substance control act », une demande a été effectuée afin de réaliser des enquêtes de toxicologie et de dangerosité du 4-NP et des NPnEO (US EPA 1990). Les tests n'ont débuté qu'en juin 2007 avec un niveau de priorité classé non significatif, marquant le manque de considération de l'administration américaine pour ces molécules. Cependant, suite aux tests réalisés par l'US EPA, la législation pourrait, dans un proche futur, devenir plus restrictive sur l'utilisation des NPnEO (US EPA 2010). Ainsi ce dernier « act » de l'US EPA d'août 2010 prévoit d'une part d'encourager, sur la base du volontariat, la réduction de l'utilisation industrielle de ces composés, mais également de proposer d'inscrire les NPEO dans les substances nécessitant un contrôle d'ici 2011. Dans un rapport émis le 9 mai 2012, l'US EPA identifiait 8 substituts aux NPnEO considérés « sans danger pour l'environnement », et encourageait fortement les industries à les préférer aux NPnEO sans, toutefois, les imposer (US EPA 2012).

Dans le cas du bisphénol A, en mars 2009 durant la polémique sur les biberons contenant du BPA, les plus gros fabricants américains de biberons en plastique ont décidé de stopper l'utilisation de ce composé. Malgré cela, aucune loi limitant l'utilisation du BPA n'était alors émise. Cependant, suite à une pétition faite par l'American chemistry council (syndicat professionnel des industries chimiques américaines), la Food and Drug Administration (FDA) a publié, le 17 juillet 2012 dans le Federal Register 2012, son accord pour retirer les biberons et les gobelets en plastique de la liste des ustensiles alimentaires pouvant contenir du BPA. A l'heure actuelle aucune réglementation environnementale n'existe aux USA concernant le BPA.

3 Dégradation des alkylphénols et du bisphénol A

3.1 Biodégradation des alkylphénols éthoxylés

Sous conditions oxique, les alkylphénols éthoxylés sont des composés peu persistants dans l'environnement en raison de leur forte biodégradabilité (Ferguson *et al.* 2003; Jonkers *et al.* 2003; Chang *et al.* 2004; Chang *et al.* 2008). Celle-ci a fait l'objet de nombreuses études puisque les produits de biodégradation (4-NP, 4-t-OP) se révèlent bien plus toxiques que leurs précurseurs (cf. : Chapitre I : § 4.2).

Ces études menées sur la biodégradation des alkylphénols éthoxylés ont généralement deux objectifs distincts. Le premier objectif vise à déterminer les processus de biodégradation afin de mieux comprendre l'apparition et la disparition des intermédiaires. Le second objectif a pour but de déterminer les constantes cinétiques de biodégradation des alkylphénols éthoxylés dans des matrices naturelles.

3.1.1 Détermination des voies de biodégradation

D'après les connaissances actuelles, il existe deux voies de biodégradation des alkylphénols éthoxylés. La première décrite par John et White (1998) est dite « non-oxydative » et peut avoir lieu en l'absence d'oxygène. Au cours de cette biodégradation non-oxydative, réalisée par des bactéries de genre *Pseudomonas*, la chaîne éthoxylée des NP_nEO est dégradée d'une unité éthoxylée pour former le $NP_{n-1}EO$ et une molécule d'acétaldéhyde (Figure I-10). Cette étape est répétée jusqu'à obtention du NP_2EO qui s'accumule car *Pseudomonas* n'est pas capable de le dégrader (Figure I-10). La présence de NP_1EO et de 4-NP dans des milieux anaérobies, a permis à Ahel *et al.* (1994a) de déduire l'existence de mécanismes permettant de dégrader le NP_2EO qui demeurent inconnus.

La seconde voie, décrite par Jonkers *et al.* (2001), est initiée par une oxydation rapide de la chaîne éthoxylée transformant les NPnEO en acides alkylphénoxy polyéthoxy acétiques (NPnEC) (Figure I-10). Dans leur schéma de biodégradation, Jonkers *et al.* (2001) supposent que l'ultime étape de la biodégradation oxydative des alkylphénols est une oxydation de la chaîne alkyle donnant des alkylphénols dicarboxylés (CAPnEC). Toutefois, Montgomery-Brown *et al.* (2008) ont observé que l'étape ultime de biodégradation du NP_1EC dépend de l'abondance d'oxygène du milieu. En milieu fortement oxygéné, le NP_1EC se dégrade lentement et exclusivement en 4-NP ; en milieu micro-oxygéné, les CAPnEC deviennent les produits finaux de biodégradation sans présence de 4-NP (Figure I-12).

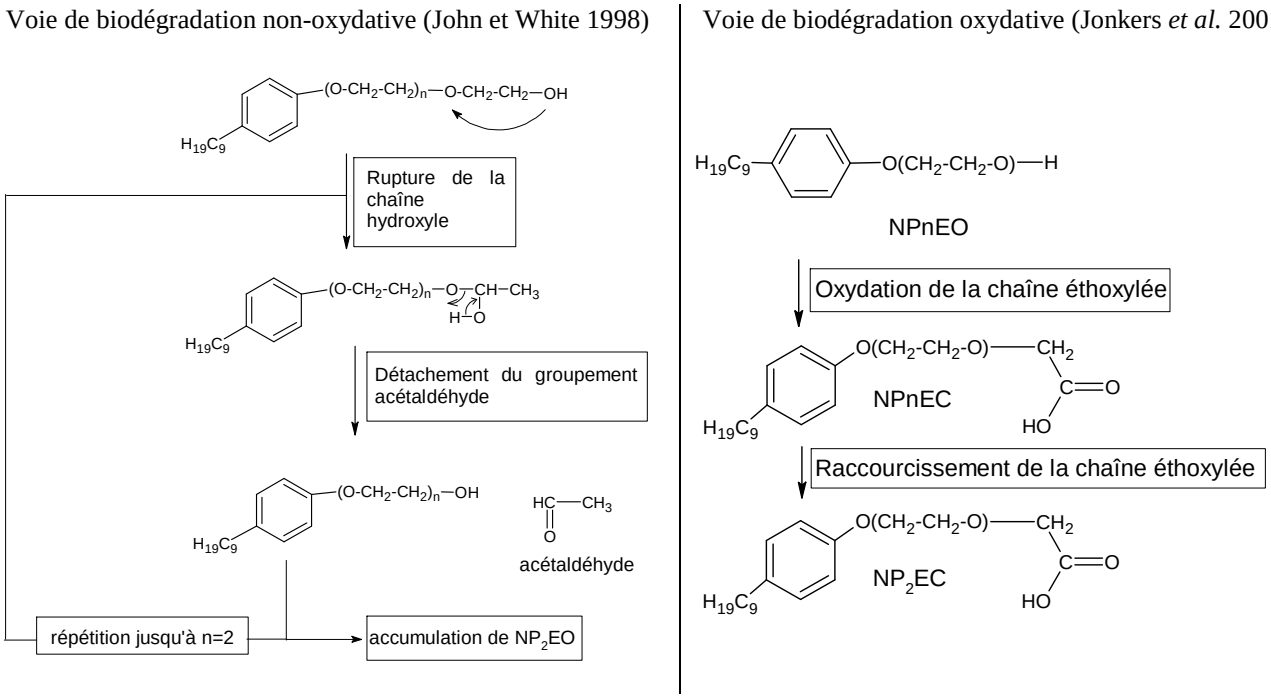


Figure I-10 : Voies de biodégradation des alkylphénols éthoxylés

Bien qu'en milieu aérobie les biodégradations oxydative et non-oxydative s'effectuent en même temps, Jonkers *et al.* (2001) ont montré que la voie oxydative prédomine dans l'environnement. Les auteurs l'ont prouvé grâce au rapport entre les concentrations de NP_2EC et NP_2EO, largement en faveur du NP_2EC dans les eaux de surface.

A partir des informations sur les deux voies de biodégradation possibles des NPnEO, il est envisageable d'extrapoler, en fonction du milieu, celle qui sera majoritaire (Tableau I-9).

Tableau I-9 : Extrapolation de la voie de biodégradation en fonction du milieu

Milieux	Aérobie/anaérobie	Voies majoritaires	Intermédiaires formés
Station d'épuration : Traitement secondaire	Phase aérobie	Oxydative	$NP_{1-2}EC$
Station d'épuration : Traitement secondaire	Phase anaérobie	Non-oxydative	$NP_{1-2}EO$
Eau de surface	Aérobie	Oxydative	$NP_{1-2}EC$
Sédiment	Anaérobie	Non-oxydative	$NP_{1-2}EO$

Dans les stations d'épuration et les eaux de surface, milieux essentiellement aérobies, la voie de biodégradation oxydative serait préférentielle. Par conséquent les composés majoritaires devraient être les NP_2EC et NP_1EC. Cette hypothèse est confirmée par les travaux d'Ahel *et al.* (1994a) qui ont démonté que les formes oxydées des alkylphénols étaient prédominantes dans les rivières et les rejets de station d'épuration. Au contraire, les sédiments considérés comme milieux anaérobies, favoriseront la dégradation des NPnEO par voie non-oxydative et pourront conduire à la présence majoritaire de NPnEO à courte chaîne tels les NP_2EO et NP_1EO.

Un récapitulatif des voies de biodégradation des NPnEO regroupant l'ensemble des connaissances actuelles a été proposé par Giger *et al.* (2009) et a été représenté Figure I-12.

3.1.2 Détermination des constantes cinétiques de biodégradation

Les résultats concernant la détermination des constantes cinétiques de disparition et les temps de demi-vie des NPnEO sont listés dans le Tableau I-10.

Les travaux de Lu *et al.* (2009), réalisés sur des sédiments, ont mis en évidence des temps de demi-vie des NPnEO dans ce milieu de 2,1 jours à 4,5 jours en milieu aérobie et de 3,6 jours à 7,5 jours en milieu anaérobie. Chang *et al.* (2004 et 2008) révèlent que les 4-NP et NP_1EO, produits de biodégradation des NPnEO, sont bien plus persistants dans les sédiments avec des temps de demi-vie allant de 46,2 jours à 99,3 jours. Selon les temps de demi-vie de ces composés, il est probable que le NP_1EO et le 4-NP sont prédominants dans les sédiments du fait de leur production par biodégradation des NPnEO et de leur persistance dans cette matrice.

Tableau I-10 : Constantes de biodégradation de nonylphénols éthoxylés dans différents milieux

Milieux	Molécules	Aérobie/anaérobie	Ctes cinétiques (j^{-1})	$t_{1/2}$ (j)	Références
Sédiment	4-NP	Aérobie	0,039 - 0,139	17,9 - 5,0	(Chang *et al.* 2008)
Sédiment	NP_1EO	Anaérobie	0,009 - 0,014	77,0 - 49,5	(Chang *et al.* 2004)
Sédiment	4-NP	Anaérobie	0,007- 0,015	99,3 - 46,2	(Chang *et al.* 2004)
Sédiment	NPnEO	Anaérobie	0,093 - 0,194	7,5 - 3,6	(Lu *et al.* 2009)
Sédiment	NPnEO	Aérobie	0,154 - 0,333	4,5 - 2,1	(Lu *et al.* 2009)
Aqueux[1]	NPnEO	Aérobie	1,30	0,53	(Karahan *et al.* 2010)
Aqueux[2]	NPnEO	Aérobie	1,13	0,63	(Karahan *et al.* 2010)
Aqueux	NPnEO	Aérobie	1,66	0,41	(Jonkers *et al.* 2001)
Estuaire	4-NP	Aérobie	0,024 - 0,043	28,9 - 16,1	(Jonkers *et al.* 2005)

[1] : Réalisé en réacteur avec microorganismes acclimatés à la présence de NPnEO
[2] : Réalisé en réacteur avec microorganismes non-acclimatés

Il est intéressant de souligner que ces études ont été réalisées en réacteur au laboratoire (avec ajout de substrat) et ne sont pas directement applicables dans un contexte environnemental. Des travaux sur des archives sédimentaires ont observé la persistance du 4-NP sur plusieurs dizaines d'années soulignant une persistance bien plus importante (Ayrault *et al.* 2009; Isobe *et al.* 2001).

Dans la colonne d'eau, la biodégradation des NPnEO semble bien plus rapide que dans les sédiments. Effectivement, selon les travaux de Jonkers *et al.* (2001) et Karahan *et al.* (2010), les temps de demi-vie de ces composés dans ce compartiment varient de 0,41 jours à 0,63 jours soit 10 fois moins que dans les sédiments. Pour le 4-NP, Jonkers *et al.* (2005) trouvent des temps de demi-vie dans l'estuaire du Rhin plus élevés que pour les NPnEO et variant de 16 jours à 29 jours soit environ 3 fois moins que dans les sédiments.

In fine, ces travaux montrent que les NPnEO sont plus facilement biodégradés en condition aérobie qu'en condition anaérobie (Chang *et al.* 2004; Chang *et al.* 2008) et dans la colonne d'eau que dans les sédiments (Lu *et al.* 2009; Karahan *et al.* 2010).

3.2 Biodégradation du para-nonylphénol

Dans les premières études concernant la biodégradation des NPnEO, le 4-NP était considéré comme le produit final de biodégradation (Ahel *et al.* 1994a). Toutefois, des études plus récentes ont montré que le 4-NP était également biodégradable dans l'environnement (Gabriel *et al.* 2005; Corvini *et al.* 2006). Gabriel *et al.* (2005) observent la capacité de *Sphingomonas xenophaga* Bayram (isolée depuis des bassins de boues activées) à réaliser un clivage entre le cycle phénol et la chaîne alkyle permettant la libération d'un alcool généralement ramifié. Gabriel *et al.* (2008) ont mis en évidence tous les mécanismes de biotransformation du 4-NP par *Sphingomonas xenophaga* Bayram (Figure I-11).

D'après la Figure I-11, il existe deux voies de biotransformation du 4-NP selon la substitution du carbone en α du cycle. Dans le cas A, la chaîne alkyle possède un carbone

quaternaire en α du cycle. La biodégradation commence par une ipso-substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement OH, sur le carbone n°4 du cycle phénol (Figure I-11). Cette ipso-substitution entraîne un réarrangement de la répartition des électrons. Dans le cas A, le réarrangement conduit au détachement de la chaîne alkyle qui devient un carbocation. Ce détachement n'est possible que si le carbone en α du cycle est quaternaire permettant aux substituants (CH_3 ou C_2H_5) de compenser la création de la charge positive. Le carbocation réagit, ensuite, avec une molécule d'eau pour donner un alcool quaternaire. Le cycle phénol, quant à lui, subit une réaromatisation donnant en produit final une hydroquinone (benzène-1,4-diol).

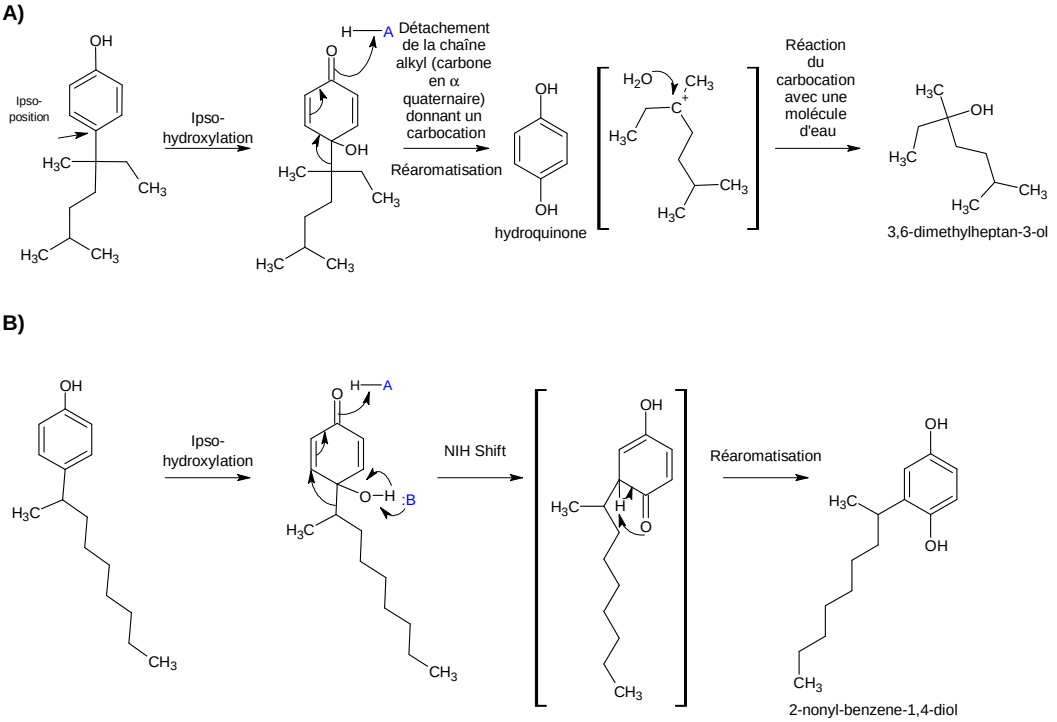


Figure I-11 : Schéma de biodégradation du 4-NP (Gabriel *et al.* 2008)

Dans le cas B, l'hydrogène sur le carbone n°4 du cycle phénol est remplacé par un groupement OH par ipso-substitution. Puis, un réarrangement des électrons va entraîner la migration de la chaîne alkyle sur le carbone voisin. Dans ce cas, la chaîne alkyle ne peut pas se détacher car le carbocation qui serait formé ne serait pas assez stable. Cette instabilité provient du fait que la chaîne alkyle ne contient pas de carbone quaternaire en α du cycle. Une ultime réaromatisation de la molécule donnera en produit final de cette biotransformation du 2-nonyl-benzene-1,4-diol ou 2 nonyl-hydroquinone (Figure I-11).

Bien que toutes les formes de 4-NP soient biotransformables par *Sphingomonas xenophaga* Bayram, Gabriel *et al.* (2008) soulignent l'importance des substituants du carbone en α du cycle dans la vitesse de biotransformation du 4-NP. Les 4-NP, possédant un carbone quaternaire, sont plus rapidement biotransformés que ceux qui n'en possèdent pas. Toutefois, si les substituants de ce carbone quaternaire sont trop volumineux (ex. C_3H_7 ou plus), l'encombrement stérique qu'ils produiront pourra inhiber l'étape d'ipso-substitution nécessaire au détachement de la chaîne alkyle.

En conséquence la biotransformation du 4-NP par *Sphingomonas xenophaga* Bayram est optimale pour les chaînes alkyles possédant un carbone quaternaire en α du cycle mais dont les substituants sont peu volumineux (CH_3 ou C_2H_5).

Hormis *Sphingomonas xenophaga* Bayram, d'autres microorganismes tel le champignon *Gliocephalotrichum simplex* est capable de biodégrader le 4-NP avec une minéralisation totale en CO_2 et H_2O (Rózalska *et al.* 2010).

La revue de Corvini *et al.* (2006) traite également des différentes espèces et voies de biodégradation du 4-NP. Dans cette revue, les auteurs référencent 37 bactéries capables de biodégrader le 4-NP appartenant aux genres, *Sphingomonas*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Acinobacter baumannii* et également différents champignons (*Bjerkandera sp.*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, et *Trametes versicolor*). Les voies de biodégradation, décrites dans la revue, aboutissent toutes au clivage entre la chaîne alkyle et le cycle phénol pour donner une hydroquinone et un alcool. L'hydroquinone pouvant ensuite être dégradée par clivage de son cycle benzénique. Les auteurs concluent leur revue sur l'importance des ramifications de la chaîne alkyle pour la biodégradation du 4-NP et soulignent également le rôle que joue le positionnement de cette chaîne sur le cycle. Corvini *et al.* (2006) précisent que les 2-NP, dont la chaîne alkyle est en position ortho par rapport au groupement OH, sont bien moins dégradables que les 4-NP (chaîne alkyle en para).

En conclusion, Giger *et al.* (2009) publient un schéma récapitulatif des différentes voies de biodégradation des NPnEO dans l'environnement (Figure I-12). Ce schéma synthétise les informations recueillies jusqu'en 2009 et permet d'appréhender les voies de biodégradation en milieu anaérobie, microaérobie ou aérobie.

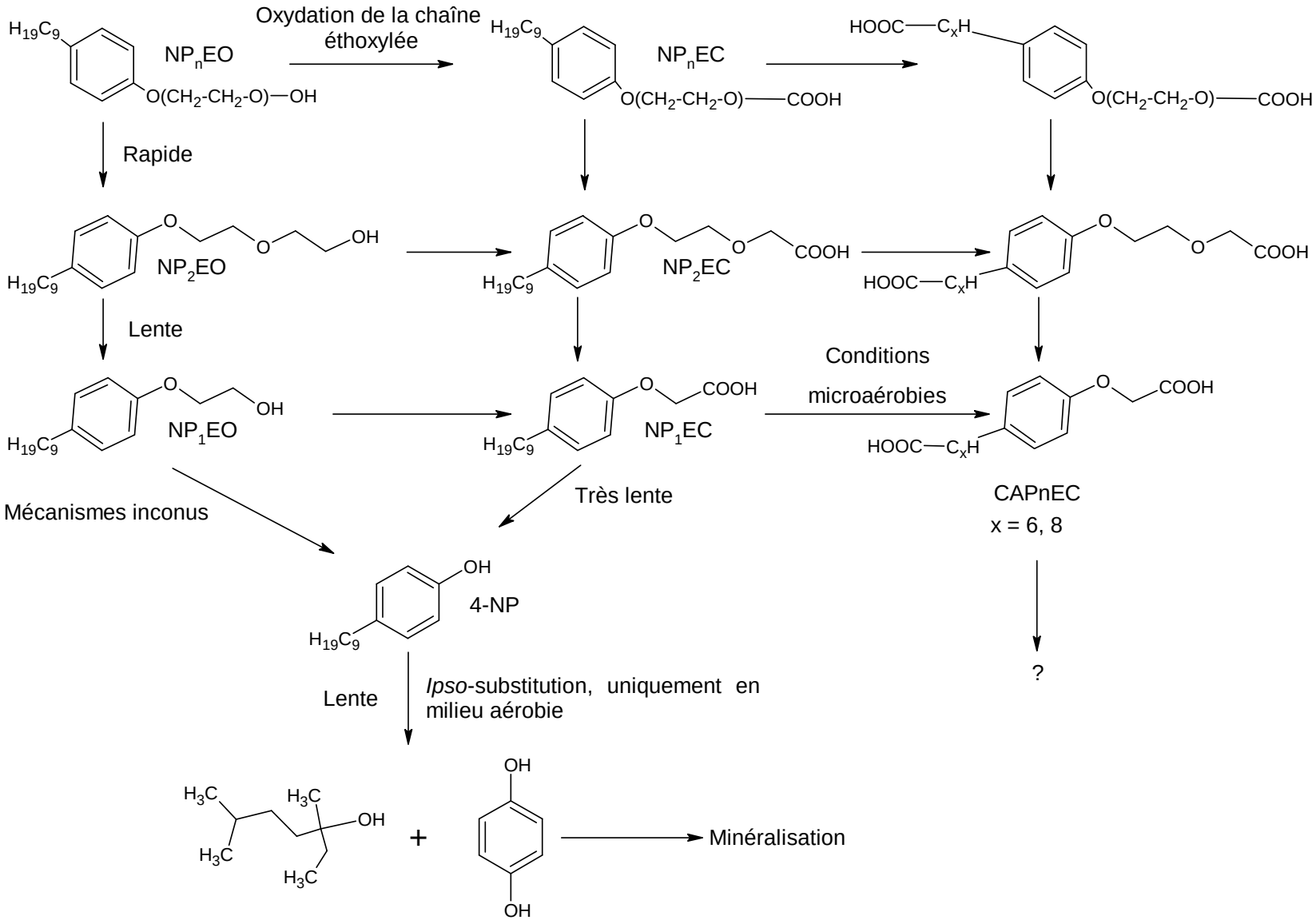


Figure I-12 : Schéma récapitulatif de la biodégradation des alkylphénols éthoxylés (Giger *et al.* 2009)

3.3 Biodégradation du bisphénol A

Dorn *et al.* (1987) ont été les premiers à avoir montré la biodégradabilité du BPA par des microorganismes naturels ou issus de stations d'épuration. En 1992, Lobos *et al.* (1992) mettent en évidence les mécanismes de biodégradation du BPA en milieu aérobie par des bactéries à Gram négatif. Ces mécanismes ont été amendés et complétés par Spivack *et al.* (1994) et sont illustrés sur la Figure I-13.

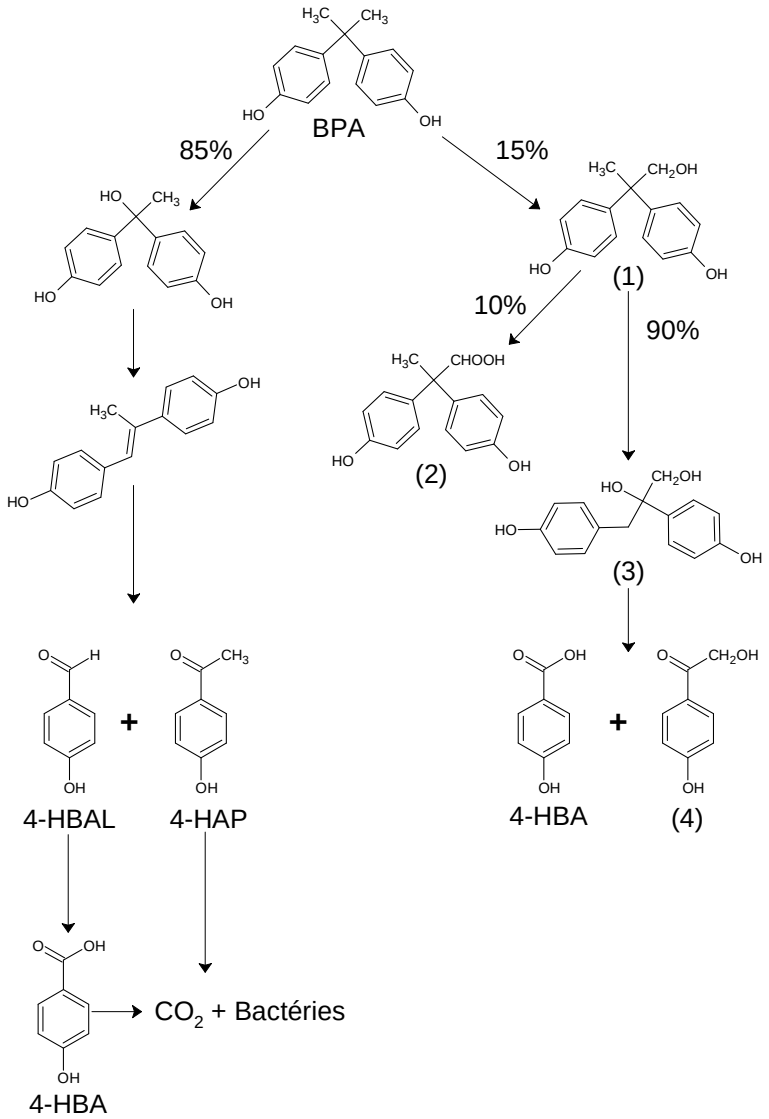


Figure I-13 : Mécanismes de biodégradation du BPA (Spivack *et al.* 1994)

Les mécanismes de biodégradation du BPA sont répartis en deux voies. La première voie dite « majeure » représenterait 85 % de la biodégradation du BPA (Spivack *et al.* 1994) (à gauche sur la Figure I-13). Cette voie consiste en une première oxydation du BPA puis en une métabolisation menant à la production de 4-hydroxybenzaldéhyde (4-HBAL) et de 4-hydroxyacetophénone (4-HAP). Le 4-HBAL subit ensuite une oxydation pour se transformer en acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBA). Le 4-HBA et le 4-HAP peuvent être métabolisés par les bactéries et transformés en CO_2 et en biomasse. La seconde voie, caractérisée comme « minoritaire » avec 15 % de la biodégradation, commence par une métabolisation du BPA pour donner du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propan-1-ol (1). Ce

composé va également pouvoir soit s'oxyder en se transformant en acide 2,2bis(4-hydroxyphényl)propanoïque (10 %) (2), soit se métaboliser en 2,3bis(4-hydroxyphényl)propan-1,2-diol (90 %) (3) (à droite sur la Figure I-13). La chaîne propanediol de ce dernier va pouvoir être séparée pour donner soit du HBA, soit du 4-hydroxyphenacyl alcohol (4). Bien que Spivack *et al.* (1994) montrent la capacité de biodégradation d'une seule souche de bactérie, Ike *et al.* (2000) ont révélé que 40 des 44 souches de bactérie, testées dans les rivières japonaises, sont capables de biodégrader le BPA, dont 8 complètement. Les auteurs rapportent également qu'après 1 mois de biodégradation les composés (3) et (4) sont toujours présents et semblent être réfractaires. Dans une revue, Gassara *et al.* (2011) reprennent les mécanismes de biodégradation du BPA connus pour différents organismes.

Plusieurs études se sont intéressées au devenir du BPA dans l'environnement. Les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) retrouvés dans ces études sont regroupés dans le Tableau I-11.

Tableau I-11 : Temps de demi-vie du BPA dans le milieu naturel

Références	Ctes cinétiques (j^{-1})	$t_{1/2}$ (j)	Commentaires
(Dorn *et al.* 1987)	0,35 à 0,17	2 à 4	milieu acclimaté au BPA
(Kang et Kondo 2002a)	0,35 à 0,12	2 à 6	à 30°C
(Kang et Kondo 2002a)	0,17 à 0,10	4 à 7	à 20°C
(West *et al.* 2001)	0,15	4,6	latence de 3,4 jours
(Cousins *et al.* 2002)	0,15	4,5 à 4,7	
(Kang et Kondo 2002b)	0,35 à 0,23	2 à 3	milieu aérobie
(Kang et Kondo 2002b)	-	très faible dégradation	milieu anaérobie

De manière générale, les résultats présentés dans le Tableau I-11 montrent que le BPA est rapidement biodégradable en milieu naturel avec des $t_{1/2}$ allant de 1,2 jours (après une latence de 3,4 jours) à 7 jours. La plupart des publications traitant du devenir du BPA dans les rivières ont conclu que ce dernier est peu persistant dans l'environnement en raison de sa forte biodégradation. Kang et Kondo (2002a) ont constaté que la température jouait un rôle clé dans la biodégradation du BPA dans les rivières. Leurs résultats montrent qu'à 4°C aucune biodégradation du BPA n'est enregistrée tandis qu'à 20°C et 30°C les temps de demi-vie varient entre 2 jours et 7 jours. De plus, Kang et Kondo (2002a) ont mis en évidence l'importance de la biomasse bactérienne sur la cinétique de biodégradation du BPA.

Dans une autre étude, Kang et Kondo (2002b) ont comparé les biodégradations du BPA par des microorganismes dulçaquicole dans des conditions aérobie et anaérobie. Les résultats montrent, qu'en condition aérobie, le BPA est rapidement biodégradé, tandis qu'en condition anaérobie aucune diminution significative n'est observable en 10 jours. Les auteurs concluent que si le BPA est facilement biodégradable en milieu aérobie, ce dernier semble peu sensible à la biodégradation en absence d'oxygène. Dans le cas des sédiments, deux études ont abouti à un constat similaire (Voordeckers *et al.* 2002; Chang *et al.* 2011). Chang *et al.* (2011) n'ont observé aucune dégradation significative après 140 jours d'incubation du BPA dans un sédiment maintenu en condition anaérobie.

En définitive, le BPA semble peu persistant dans les rivières, en accord avec les temps de demi-vie retrouvés dans la littérature. Cependant, il ne présente aucune dégradabilité significative en condition anaérobie, signifiant que ce composé va pouvoir se stocker dans les sédiments sur le long terme. Ces sédiments sont ensuite susceptibles de relarguer le bisphénol A, contribuant de manière diffuse à la contamination des eaux de surface (Cousins *et al.* 2002).

3.4 Photodégradation des alkylphénols et du bisphénol A

3.4.1 Alkylphénols

Outre la biodégradation, considérée comme le premier facteur de disparition des NPnEO dans l'environnement, quelques études se sont intéressées à leur photodégradation (Ahel *et al.* 1994c; Neamtu et Frimmel 2006b). Ahel *et al.* (1994c) ont été les premiers à étudier la possible disparition des NPnEO dans les milieux aquatiques par photodégradation. Ces derniers, analysant l'eau d'un lac, reproduisent le rayonnement solaire équivalent à un midi d'été et trouvent des valeurs de demi-vie du 4-NP de 10 heures à 15 heures. Les auteurs précisent que ces temps de demi-vie ne sont valables que dans les 20 premiers centimètres d'eau, puis diminuent fortement en raison de la turbidité des eaux de surface qui réduit la pénétration du rayonnement solaire.

Chen *et al.* (2007) ont mis en évidence que les NPnEO subissaient deux types de dégradation photochimique. La première consiste en une réduction de la chaîne éthoxylée produisant ainsi des NPnEO à courte chaîne, tandis que la seconde est le clivage du cycle benzénique par absorption du rayonnement de longueur d'onde 270 nm. Goto *et al.* (2004) ont étudié les effets de la photodégradation des NPnEO sur la toxicité d'un milieu à partir de deux mélanges, le premier à très longues chaînes ($NP_{70}EO$) et le second à chaînes intermédiaires ($NP_{10}EO$). Dans le cas du $NP_{70}EO$, la photodégradation entraîne, dans un premier temps, une augmentation de la toxicité du mélange en raison de la production de composés à courte chaîne plus toxiques. Dans un second temps, la toxicité diminue en raison du clivage du cycle benzénique. Dans le cas du $NP_{10}EO$, les auteurs montrent que le clivage du cycle benzénique est prédominant conduisant à la réduction de la toxicité du mélange.

3.4.2 Photodégradation du bisphénol A

Certaines études s'intéressent au devenir environnemental du BPA par photodégradation (Nakatani *et al.* 2004; Neamtu et Frimmel 2006a; Barbieri *et al.* 2008). Neamtu et Frimmel (2006a) ont réalisé des tests en laboratoire afin d'évaluer la photodégradabilité du BPA dans le Rhin et dans un effluent de station d'épuration sous ultraviolet (UV). En considérant les 4 premiers centimètres d'eau, les auteurs trouvent des demi-vies de 2,8 heures dans le Rhin et 2,3 heures dans l'effluent de la station d'épuration (probablement dues à une plus forte concentration de catalyseurs). Ces temps de demi-vie sont extrêmement courts comparés à ceux trouvés pour la biodégradation (1 jour à 7 jours). Toutefois, les tests ont été réalisés sous UV uniquement et ne sont pas représentatifs des phénomènes dans le milieu naturel. Au contraire, Nakatani *et al.* (2004) ont reproduit, dans leurs tests en laboratoire, un rayonnement équivalent au soleil à son zénith (printemps). Les temps de demi-vie observés dans ces conditions s'échelonnent entre 0,6 jour et 1,6 jours, valeurs plus proches de celles rapportées pour la biodégradation mais qui demeurent inférieures. Les résultats de ces deux études montrent que le BPA peut se photodégrader dans l'environnement et que ce phénomène pourrait même être majoritaire dans les premiers centimètres d'eau des rivières et lacs.

4 Toxicité des alkylphénols et bisphénol A

Les alkylphénols et le bisphénol A sont aujourd'hui reconnus comme étant des perturbateurs endocriniens (Staples *et al.* 1998; Servos 1999). Il existe différentes formes de perturbation endocrinienne, certaines molécules peuvent agir sur le système thyroïdien (polybromodiphényléther : PBDE) d'autres peuvent agir sur l'activité œstrogénique. Les alkylphénols et le bisphénol A sont classés dans cette dernière catégorie.

La toxicité du BPA sur les organismes aquatiques a été révélée en 1988 grâce à des tests sur des espèces de référence comme *Daphnia magna* et *Oncorhynchus mykiss* (truite arc-en-ciel) (Alexander *et al.* 1988). La toxicité du 4-NP a également été révélée durant les années 1980 sur des boues de stations d'épuration (Giger *et al.* 1984) et à partir de tests sur une variété commune de moules (Granmo et al 1989).

Des études ont montré que les processus de biodégradation du bisphénol A et des alkylphénols entraînent des impacts sur la toxicité des milieux (Giger *et al.* 1984; Ike *et al.* 2002). Ces impacts sont cependant opposés. Dans le cas des alkylphénols, alors que les NPnEO sont considérés comme peu toxiques et ayant une faible activité œstrogénique (Jobling et Sumpter 1993), leurs produits de dégradation, le 4-NP et le 4-t-OP sont reconnus plus toxiques et plus œstrogéniques que leurs précurseurs (Giger *et al.* 1984; Routledge et Sumpter 1997). Au contraire, dans le cas du BPA, Ike *et al.* (2002) ont montré que le 4-HBA et le 4-HBAL, métabolite du BPA, ne présentent aucune activité œstrogénique. Le même constat a été établi par Neamtu et Frimmel (2006a) pour la photodégradation du BPA dans l'environnement.

4.1 Modes d'action sur les organismes

Les structures moléculaires du 4-NP, 4-t-OP et du BPA sont suffisamment proches de celle de l'hormone naturelle 17β-œstradiol pour pouvoir se fixer sur les récepteurs des œstrogènes pouvant, ainsi, agir à sa place (Figure I-14).

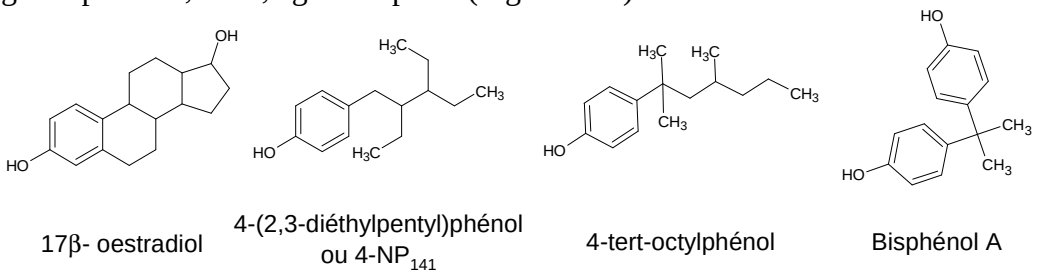


Figure I-14 : Structures des 4-NP, 4-t-OP et BPA comparées à celle du 17β-œstradiol

Les œstrogènes naturels (comme le 17β-œstradiol) sont considérés comme des hormones sexuelles femelles. Les actions principales de ces hormones naturelles sont de contrôler, chez les femelles, le cycle de reproduction, la production de vitellogénine par le foie (protéine servant au vitellus des œufs) ou encore la lactation. Ces hormones sont produites chez les femelles par les ovaires et le placenta lors de la grossesse, et chez les mâles par les testicules (en quantité très réduite). Il existe deux types de récepteurs des œstrogènes, les récepteurs de type alpha (ERα) et bêta (ERβ). Les ERα ont été détectés principalement dans les ovaires, l'utérus, l'hypophyse, les testicules, l'épididyme, les reins, le foie, les glandes mammaires et dans plusieurs régions du cerveau. Les ERβ, quant à eux, se retrouvent principalement dans la prostate, les ovaires, l'utérus, les poumons, la rate et, tout comme les ERα, dans plusieurs régions du cerveau (Kuiper *et al.* 1997).

Le potentiel œstrogénique du bisphénol A est connu depuis le début des années 1930 car ce dernier était envisagé comme contraceptif (Erler et Novak 2010). Au contraire, le

potentiel œstrogénique du 4-NP a été découvert par hasard par Soto *et al.* (1991) qui, étudiant le potentiel œstrogénique d'autres molécules, se sont aperçus qu'un composant du plastique qu'ils utilisaient perturbait leurs résultats. Après plusieurs tests, les auteurs ont pu mettre en évidence que le 4-NP, contenu dans le plastique de leurs tubes à essais, était l'élément qui venait perturber ces tests. Le 4-NP, le 4-t-OP et le BPA présentent des potentiels œstrogéniques (facteur équivalent au 17β-oestradiol) très faibles comparés à celui du 17β-œstradiol (Tableau I-12).

Tableau I-12 : Potentiels œstrogéniques des alkylphénols et du bisphénol A

Molécules	Potentiels œstrogéniques	Références
17β-œstradiol	1	
4-NP	$1{,}0.10^{-4*}$ - $9{,}0.10^{-6**}$	* : (Routledge et Sumpter 1996) ** : (Jobling et Sumpter 1993)
4-t-OP	$3{,}7.10^{-5}$	(Jobling et Sumpter 1993)
NP_2EO	$6{,}0.10^{-6}$	(Jobling et Sumpter 1993)
NP_1EC	$6{,}3.10^{-6}$	(Jobling et Sumpter 1993)
BPA	$1{,}0.10^{-4}$	(Soto *et al.* 1997)

Le 4-NP présente un potentiel entre $1{,}0.10^{-4}$ et $9{,}0.10^{-6}$. La forte variation du potentiel œstrogénique du 4-NP provient des différents tests possibles pour mesurer ce dernier. Alors que le potentiel présenté par Routledge et Sumpter (1996) a été déterminé à partir de tests sur des levures, appelés YES pour « yeast estrogeny screen », celui donné par Jobling et Sumpter (1993) a été déterminé à partir de cellules hépatites de truites. Réalisés avec les mêmes tests, les précurseurs du 4-NP, le NP_2EO et le NP_1EC ont des potentiels œstrogéniques plus faibles que celui du 4-NP avec respectivement $6{,}0.10^{-6}$ et $6{,}3.10^{-6}$. Le 4-t-OP présente un potentiel œstrogénique supérieur à celui du 4-NP ($3{,}7.10^{-5}$ soit 4 fois plus fort que pour le 4-NP). Soto *et al.* (1997) ont déterminé la valeur du potentiel œstrogénique du BPA par un test YES proche de celui de Routledge et Sumpter (1996). Les résultats du Tableau I-12 montrent que la valeur du potentiel œstrogénique du BPA est identique à celle du 4-NP. Etant donné les poids moléculaires et les potentiels œstrogéniques du BPA et du 4-NP très proches (BPA : 228 $g.mol^{-1}$, 4-NP : 220 $g.mol^{-1}$), les comparaisons des concentrations massiques ($ng.L^{-1}$) qui seront effectuées dans la suite de ce travail permettront de comparer leur activité œstrogénique.

4.2 Toxicité sur les organismes

4.2.1 Toxicité aiguë

Les toxicités aiguës des 4-NP, 4-t-OP et BPA ont fait l'objet de nombreuses études. Afin de pouvoir comparer les valeurs de toxicité des trois composés, les CL_{50} et CE_{50} (voir définition Tableau I-13) d'espèces de référence ont été regroupées dans le Tableau I-13.

Il faut prendre en considération que l'étude des CE_{50} et CL_{50} est conditionnée par la durée des tests. De manière générale, les toxicités aiguës sont déterminées pendant 24h, 48h ou 96h. Comber *et al.* (1993) ont déterminé la CE_{50} (concentration entrainant l'immobilisation de 50% des daphnies) du 4-NP sur 24h et 48h. Leurs résultats, montrent que sur 24h la CE_{50} est de 300 $\mu g.L^{-1}$ alors que sur 48h la CE_{50} diminue à 190 $\mu g.L^{-1}$.

Tableau I-13 : Toxicités aiguës (en µg.L^{-1}) du 4-NP, 4-t-OP et BPA sur différents organismes aquatiques

Espèces	CL_{50} ou CE_{50} (µg.L^{-1})			Commentaires	Références
	4-NP	4-t-OP	BPA		
Daphnia magna	300			24h - CE_{50}	(Comber *et al.* 1993)
	190			48h - CE_{50}	(Comber *et al.* 1993)
			10 000	48h - CE_{50}	(Alexander *et al.* 1988)
		310 - 620		24h - CE_{50}	(Isidori *et al.* 2006)
Algue verte	75 - 125			48h - CE_{50}	(Naylor 1995)
			2 700	48h - CE_{50}	(Alexander *et al.* 1988)
		1 900		48h - CE_{50}	(Servos 1999)
Oncorhynchus mykiss	230			96h - CL_{50}	(Naylor 1995)
			3 000	96h - CL_{50}	(Staples *et al.* 1998)
		320 - 710		24h - CL_{50}	(Servos 1999)

CL_{50} : Concentration entrainant 50 % de mortalité d'une population observée
CE_{50} : Concentration entrainant un effet sur 50 % d'une population observée

Le BPA apparaît comme l'espèce la moins toxique sur les trois espèces étudié, suivi par le 4-t-OP. Le 4-NP apparaît comme la substance la plus toxique quelle que soit l'espèce considérée (Tableau I-13). Au contraire, en comparant les PNEC (predicted non effect concentration) donné par l'INERIS, le 4-NP (PNEC = 330 ng.L^{-1}) semble moins toxique à faibles concentrations que le BPA (PNEC = 100 ng.L^{-1}) ou le 4-t-OP (PNEC = 60 ng.L^{-1}). Ce résultat révèle que si le 4-NP à une toxicité aiguë importante, la toxicité chronique de ce composé est plus faible que pour les deux autres composés.

4.2.2 Toxicités chroniques

De nombreuses études ont montré l'existence de toxicités chroniques pour ces mêmes composés (Staples *et al.* 1998; Pickford *et al.* 2003; Zhang *et al.* 2003; Bhattacharya *et al.* 2008; Soares *et al.* 2008). Les toxicités chroniques des alkylphénols et du BPA proviennent de leurs activités œstrogéniques sur tous les organes pourvus de récepteurs ERα et ERβ, que ce soit sur des embryons ou des animaux adultes. Les effets des toxicités chroniques des 4-NP, 4-t-OP et BPA ont été retrouvés à des concentrations étant 10 à 100 fois inférieures aux CL_{50} (Bhattacharya *et al.* 2008).

a) Organismes aquatiques

Bhattacharya *et al.* (2008) ont mis en évidence que le 4-NP (concentrations : entre 20 µg.L^{-1} et 50 µg.L^{-1}) pouvait provoquer chez le barbus rosé adulte (*Puntius conchonius*), un petit poisson d'eau douce, des difformités du foie, des reins et des branchies. Ces constatations ont directement été effectuées via analyses microscopiques des cellules après 14 jours d'exposition. Les auteurs ont également retrouvé dans les poissons exposés aux 4-NP des taux enzymatiques significativement différents de leurs contrôles. Les auteurs concluent qu'en plus d'affecter le développement des cellules du foie, des reins et de branchies, le 4-NP perturbe leur fonctionnement enzymatique. Gushiken *et al.* (2002) ont également montré que le 4-NP et le BPA peuvent influencer le système immunitaire de la carpe (*Cyprinus carpio*) en perturbant l'activité phagocytaire des leucocytes. Enfin, Kwak *et al.* (2001) ont révélé que le 4-NP et le BPA pouvaient à la fois perturber la croissance du Xypho (*Xiphophorus helleri*), aussi appelé porte-épée, mais également ses performances de reproduction. Les auteurs ont montré que le 4-NP et le BPA étaient à l'origine de la production de vitellogénine chez les mâles provoquant une suppression partielle de la spermatogénèse.

L'étude de Zhang *et al.* (2003) montre que le 4-NP peut également avoir des effets néfastes sur le développement embryonnaire de *Daphnia magna*. Les auteurs rapportent à des concentrations inférieures à 100 µg.L^{-1} de fortes perturbations lors du développement des

embryons. Finalement, Brian *et al.* (2007) ont révélé l'existence d'une synergie entre les potentiels œstrogéniques du 4-NP, du 4-t-OP et du BPA. Les auteurs ont montré qu'en présence d'un mélange des trois composés, les impacts sur la reproduction de *Pimephales promelas* (nombre de pontes et nombre d'œufs par ponte) étaient plus importants que ceux observés sur une population soumise à une seule de ces trois substances.

b) Mammifères

De nombreux effets toxiques des 4-NP, 4-t-OP et BPA ont aussi été observés sur les mammifères. El-Dakdoky et Helal (2007) ont observé que le 4-NP (concentrations dans les tissus comprises entre 20 $mg.kg^{-1}$ et 40 $mg.kg^{-1}$ de poids corporel) peut entraîner, d'une part, une diminution sensible du nombre de spermatozoïdes par millilitre de sperme, et d'autre part, une diminution de leur mobilité. Un constat similaire a été établi pour le BPA (Chitra *et al.* 2003). Les 4-NP, 4-t-OP et BPA pourraient également avoir des effets sur la prostate (cancer, prolifération de cellule, inhibition d'activité) (Wetherill *et al.* 2002; Lee *et al.* 2003) et sont fortement suspectés d'être à l'origine de cancer du sein chez la femme (Vivacqua *et al.* 2003; Walsh *et al.* 2005).

D'autres études ont révélé, chez la souris, que le 4-NP et le BPA ont un impact sur le système immunitaire à travers leurs actions sur la rate. Ces composés entraîneraient une perturbation des lymphocytes spléniques et des anticorps produits par les souris (Han *et al.* 2002; Jie *et al.* 2010). Jie *et al.* (2010) ont montré qu'en faisant ingérer une dose importante de 4-NP à une souris gestante (200 mg/kg/jour), sa progéniture présente une diminution du nombre de lymphocytes spléniques entrainant une carence significative pour leur système immunitaire. Han *et al.* (2002) ont observé que la présence de BPA dans l'organisme de souris peut augmenter de façon significative la production d'immunoglobulines M, qui sont importantes dans la réponse immunitaire.

Le système nerveux peut également être la cible des effets du 4-NP, du 4-t-OP et du BPA. Narita *et al.* (2006) ont mis en évidence, chez la souris, qu'une exposition prénatale et postnatale au BPA engendre une augmentation de l'hyperactivité et de la sensibilité aux récompenses. Les auteurs en concluent que le BPA jouerait un rôle dans le cycle de la dopamine qui est le neurotransmetteur qui gère ces deux aspects au niveau cérébral.

4.3 Bioaccumulation dans différents organismes

La majeure partie des effets toxiques (aigus ou chroniques) ont été retrouvés pour des concentrations nettement supérieures à celles mesurées dans l'environnement (toxicité : > 10 $\mu g.L^{-1}$; environnement : < 1 $\mu g.L^{-1}$). Cependant, il faut rappeler que ces tests sont réalisés sur des périodes courtes (de 24 h à 15 jours) comparées aux temps de vie des animaux testés (daphnie : 45 jours, barbus rosé : 3 ans ; carpe : 40 ans ; souris : 3 ans ; homme ≈ 80 ans). En conséquence, la capacité des organismes à bioaccumuler le 4-NP, le 4-t-OP et le BPA jouera un rôle majeur dans leurs toxicités sur les organismes aquatiques et les mammifères. En raison de leur log K_{ow} de modéré à fort (Tableau I-3), les alkylphénols et le BPA sont supposés avoir une bonne affinité avec les graisses et devraient pouvoir se bioaccumuler. La détermination de la bioaccumulation s'effectue en général sur des périodes de plusieurs mois (entre 60 et 200 jours ce qui permet de voir l'impact des 4-NP, 4-t-OP et BPA sur des temps plus longs que la toxicité chronique. La meilleure façon d'évaluer la bioaccumulation des composés dans l'organisme est l'utilisation d'un facteur de bioaccumulation Ce facteur se calcule à partir de la concentration du composé dans l'organisme (en $\mu g.g^{-1}$) et de la concentration dans le milieu (en $\mu g.L^{-1}$). La formule utilisée est la suivante :

$$Facteur\ de\ bioaccumulation\ (FBC) = \frac{C°_{organisme}\ (\mu g.g^{-1})}{C°_{environnement}\ (\mu g.L^{-1})}$$ **Equation 1**

Les valeurs de facteurs de bioaccumulation retrouvées dans la littérature pour plusieurs espèces aquatiques sont regroupées dans le Tableau I-14.

Tableau I-14 : Facteurs de bioaccumulation (FBC) de plusieurs espèces aquatiques

Composés	Espèces	Types	FBC	Références
4-NP	Crapet arlequin	Poisson	87	(Liber *et al.* 1999)
4-NP	*Isochrysis galbana*	Algue	6940	(Correa-Reyes *et al.* 2007)
4-NP	*Eurytemora affinis*	Crustacé	23	(Cailleaud *et al.* 2007)
4-NP	*Plecoglossus altivelis*	Poisson	21	(Tsuda *et al.* 2000)
4-t-OP	*Plecoglossus altivelis*	Poisson	297	(Tsuda *et al.* 2000)
4-NP	Carpe commune	Poisson	83	(Liu *et al.* 2011)
4-t-OP	Carpe commune	Poisson	74	(Liu *et al.* 2011)
BPA	Carpe commune	Poisson	29	(Liu *et al.* 2011)
BPA	*Rana temporaria*	Grenouille	100	(Honkanen et Kukkonen 2006)

Les résultats du Tableau I-14 montrent que les facteurs de bioaccumulation retrouvés dans l'environnement sont élevés (entre 23 et 6940), mais variables d'une espèce à une autre. Le FBC le plus fort a été observé pour l'algue *I. galbana* par Correa-Reyes *et al.* (2007). Outre le facteur de bioaccumulation d'*I. galbana*, les auteurs ont également déterminé l'impact à travers la chaîne trophique. Leurs résultats montrent que même après plusieurs mois de régime alimentaire à base d'*I. galbana* contaminées, le crustacé *Artemia* ne présente aucune concentration en 4-NP dans son organisme. Correa-Reyes *et al.* (2007) en concluent que le crustacé est capable de métaboliser le 4-NP limitant ainsi sa bioaccumulation et protégeant le haut de la chaîne alimentaire d'une bioamplification.

Le FBC le plus faible a été déterminé par Cailleaud *et al.* (2007) sur un crustacé dans la Seine. La faiblesse de ce facteur de bioaccumulation a deux explications. La première est que le facteur a été déterminé directement dans l'environnement à des concentrations proches de 100 $ng.L^{-1}$. La seconde est que le crustacé étudié par Cailleaud *et al.* (2007) est probablement capable de métaboliser le 4-NP limitant la concentration dans son organisme.

Au vu des résultats du Tableau I-14, la bioaccumulation semble autant liée à l'espèce étudiée qu'aux propriétés lipophiles des composés. En effet, alors que Tsuda *et al.* (2000) présentent des FBC du 4-NP et du 4-t-OP très différents pour *Plecoglossus altivelis* (21 pour le 4-NP et 297 pour le 4-t-OP), Liu *et al.* (2011) ne révèlent aucune différence sensible dans les FBC du 4-NP et du 4-t-OP pour les carpes communes.

Finalement, la bioaccumulation apparaît comme un équilibre entre l'accumulation d'un composé dans les cellules graisseuses d'un organisme et sa métabolisation. Hayashi *et al.* (2008) ont montré qu'une palourde (*Curbicula japonica*) est capable de bioaccumuler le BPA dans un milieu contaminé, mais qu'une fois replacée dans un milieu propre, la palourde peut métaboliser le BPA et ainsi diminuer la teneur dans ses tissus.

5 Sources urbaines dans l'environnement

Le LEESU s'intéresse depuis plusieurs années aux alkylphénols. En collaboration avec la thèse d'Alexandre Bergé, les différentes sources urbaines et leurs niveaux de contamination ont fait l'objet d'une étude bibliographie étendue. Cette étude a donné lieu à la publication d'une revue dans le journal Environmental Science and Pollution Research : (Bergé et al. 2012a)

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B. et Moilleron, R. (2012) "*Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols*". **Environmental Science and Pollution Research**, n° 19 (9), 3798 - 3819 pp.

L'article se focalise sur les cas du 4-NP et de ses précurseurs. Ainsi, la suite de ce chapitre reprendra la structure et les conclusions de la revue pour le 4-NP et ses précurseurs, et intègrera les cas du BPA et du 4-t-OP, traités en parallèle du 4-NP.

5.1 Origine dans l'environnement urbain

Très peu d'études abordent la présence des alkylphénols et du bisphénol A dans les sources urbaines (Vethaak *et al.* 2005; Jackson et Sutton 2008; Terzic *et al.* 2008; Bergé 2012). Ces études permettent, toutefois, d'appréhender à la fois les origines industrielles et domestiques des alkylphénols et du bisphénol A.

5.1.1 Origines industrielles

En raison de leurs utilisations massives dans les domaines industriels, les alkylphénols et le bisphénol A vont être relargués dans l'environnement via les eaux usées (Musolff *et al.* 2010). Jackson et Sutton (2008) ont montré que la présence du BPA dans les eaux usées provient essentiellement des rejets industriels indépendamment du type d'activité. La présence du BPA dans ces rejets provient de son utilisation dans les plastiques polycarbonates ou les résines époxydes utilisés dans de nombreux objets équipant les industries. Les concentrations de 4-NP dans les rejets industriels sont comprises entre 0,13 $\mu g.L^{-1}$ à plus de 200 $\mu g.L^{-1}$ (Commission OSPAR 2001; Jackson et Sutton 2008; Terzic *et al.* 2008). Les précurseurs (NPnEO) sont nettement plus concentrés que le 4-NP, avec des concentrations allant de 0,24 $\mu g.L^{-1}$ à plus de 70 000 $\mu g.L^{-1}$ (Vethaak *et al.* 2005 ; Commission OSPAR 2001). Ces niveaux caractérisent une présence forte des composés nonylphénoliques et du BPA dans les effluents d'origine industrielle.

5.1.2 Origines domestiques

La présence des alkylphénols dans les détergents et les produits d'entretien domestiques en tant que tensio-actif permet une contamination des eaux usées d'origine domestique. Ainsi les concentrations de 4-NP retrouvées dans la littérature varient entre 0,24 $\mu g.L^{-1}$ et 170 $\mu g.L^{-1}$ et celle de NPnEO varient de 1 $\mu g.L^{-1}$ à 400 $\mu g.L^{-1}$. En analysant les eaux de fosses septiques d'un quartier résidentiel aux USA, Swartz *et al.* (2006) trouvent des concentrations de 4-NP allant de 10 $\mu g.L^{-1}$ à 16 $\mu g.L^{-1}$ tandis que les concentrations des précurseurs vont de 13 $\mu g.L^{-1}$ à 15 $\mu g.L^{-1}$. Ces résultats soulignent clairement que les utilisations des alkylphénols ne sont pas uniquement industrielles, mais que les eaux usées d'origine domestique vont également pouvoir contribuer à la pollution retrouvée dans les réseaux d'assainissement.

Jackson et Sutton (2008) n'ont pas quantifié de BPA au niveau de deux sites résidentiels américains lors de leurs deux campagnes de mesures. Fürhacker *et al.* (2000)

rapportent, en Autriche, des concentrations dans les eaux usées domestiques allant de leur limite de quantification (0,1 µg.l^{-1}) à plus de 2 µg.L^{-1}, mais qui restent faibles devant les effluents industriels (environ 40 µg.L^{-1}).

En conclusion, les eaux d'origine industrielle présentent une contamination en alkylphénols et BPA plus importante que celles d'origine domestique (Vethaak *et al.* 2005; Jackson et Sutton 2008; Fürhacker *et al.* 2000). Sanchez-Avila *et al.* (2009) ont établi un constat similaire. Les auteurs concluent que les niveaux de concentrations retrouvées dans les eaux usées en 2003 (plusieurs centaines de µg.L^{-1}) suggèrent que la Directive 2003/53/CE n'a pas réduit la consommation des alkylphénols éthoxylés dans les domaines industriels ou domestiques. Finalement, dans la majorité des cas, les eaux usées industrielles et domestiques, générées par les villes, sont mélangées dans les réseaux d'assainissement puis transportées jusqu'aux stations d'épuration.

5.2 Eaux usées et assainissement

5.2.1 Contamination des eaux usées entrant en station d'épuration

Les niveaux de contamination des eaux usées entrant dans les stations d'épuration (STEP) ont été très largement étudiés depuis le milieu des années 1990 (Tableau I-15 ; vingt références).

De manière générale, les résultats du Tableau I-15 montrent une forte contamination des eaux usées entrant en STEP par les alkylphénols, de 0,30 µg.L^{-1} à 430 µg.L^{-1} (médiane : 9,6 µg.L^{-1}) pour le 4-NP, de 1,5 µg.L^{-1} à 960 µg.L^{-1} (médiane : 17,5 µg.L^{-1}) pour les NPnEO et de 0,006 µg.L^{-1} à 66,6 µg.L^{-1} (médiane : 0,321 µg.L^{-1}) pour le 4-t-OP. Le BPA présente des concentrations nettement plus faibles allant de 0,13 µg.L^{-1} à 2,88 µg.L^{-1} (médiane : 0,5 µg.L^{-1}). Selon les valeurs médianes des études disponibles (Tableau I-15) le BPA est environ 19 fois moins concentré dans les eaux usées entrant en STEP que le 4-NP (35 fois moins que les précurseurs). La présence des alkylphénols éthoxylés dans les eaux usées peut être liée aux rejets industriels et domestiques (Vethaak *et al.* 2005; Sanchez-Avila *et al.* 2009) tandis que la présence du 4-NP peut provenir des processus de dégradation survenant lors du transport vers les STEP (Lian *et al.* 2009). Le BPA, lui, est issu majoritairement des sources industrielles (Jackson et Sutton 2008) ce qui permet probablement d'expliquer les différences de concentrations entre alkylphénols et bisphénol A dans les eaux usées entrant en STEP.

Tableau I-15 : Concentrations (µg.L^{-1}) des alkylphénols et du bisphénol A dans les eaux usées

Pays	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
Suisse	-	110 - 430	230 - 570		80,0 - 270	-	(Ahel *et al.* 1994a)
Espagne	-	40,0 - 343	-	-	-	-	(Sole *et al.* 2000)
Allemagne	2,88	2,13	-	-	-	0,321	(Körner *et al.* 2000)
Japon	-		<LOQ - 938		<LOQ - 25,8	-	(Fujita *et al.* 2000)
Espagne	-	1,00 - 80,0	-	-	1,00 - 65,0	-	(Petrovic *et al.* 2002)
Canada	-	<LOQ - 51,8	<LOQ - 4,00	<LOQ - 1,80	<LOQ - 27,0	-	(Berryman *et al.* 2003)
Japon	-	0,50 - 20,0	0,80 - 17,0	0,50 - 11,0	0,08 - 0,78	-	(Okayasu *et al.* 2003)
Chine	-	9,30	-	-	-	-	(Shao *et al.* 2003)
Japon	-	1,00	-	-	0,10	0,04 - 0,08	(Isobe et Takada 2004)
Japon	0,2 - 0,7	0,30 - 10,0	-	-	-	0,03 - 3,0	(Nakada *et al.* 2006)
Australie	0,14	9,61	-	-	-	-	(Tan *et al.* 2007)
USA	0,38	<LOQ - 5,00	-	-	-	-	(Jackson et Sutton 2008)
USA	<LOQ - 1,25	<LOQ - 1,25	-	-	-	-	(Jackson et Sutton 2008)
Espagne	-		1,47		-	<LOQ	(Céspedes *et al.* 2008)
Espagne	-	7,23	7,96		-	3,16	(Céspedes *et al.* 2008)
Espagne	-	17,5	8,19		-	1,94	(Céspedes *et al.* 2008)
Espagne	-	5,59	10,3		-	3,16	(Céspedes *et al.* 2008)
Espagne	-	10,4	5,41		-	1,26	(Céspedes *et al.* 2008)
Danemark	-	1,10 - 8,40	-	-	-	-	(Seriki *et al.* 2008)
Chine	-	4,18 - 18,7	16,0 - 60,6	2,40 - 66,0	-	-	(Lian *et al.* 2009)
Espagne	2,40	102	128	345	-	66,6	(Sanchez-Avila *et al.* 2009)
Espagne	0,13	0,1	0,17	0,19	-	0,006	(Vega-Morales *et al.* 2010)
France	-	15,7	9,00	2,90	-	-	(Martin-Ruel *et al.* 2010)
France	-	0,80	0,97	0,98	-	0,2 - 0,25	(Gilbert *et al.* 2012)
France	-	4,08 - 10,6	-	-	-	-	(Bergé *et al.* 2012b)
Min	0,13	0,1		0,3		0,006	
Max	2,88	430		964		66,6	n = 20
Med*	0,5	9,61		17,5		0,321	

* : le calcul de la médiane ne se base que sur les valeurs médianes présentées dans les publications

Une comparaison continentale des concentrations de 4-NP + NPnEO des eaux usées révèle que les concentrations médianes retrouvées en Europe et aux USA sont très similaires (respectivement 15,5 µg.L^{-1} et 15,9 µg.L^{-1}) tandis que la valeur médiane calculée pour l'Asie est plus élevée (39,5 µg.L^{-1} ; Figure I-15). La forte médiane déterminée pour le continent asiatique résulte des concentrations importantes retrouvées en Chine (Lian *et al.* 2009), et de données japonaises anciennes (antérieures à 2005) (Fujita *et al.* 2000). Au niveau européen, des concentrations relativement faibles (< 10 µg.L^{-1}) sont retrouvées à partir de 2008 (Céspedes *et al.* 2008; Vega-Morales *et al.* 2010; Gilbert *et al.* 2012).

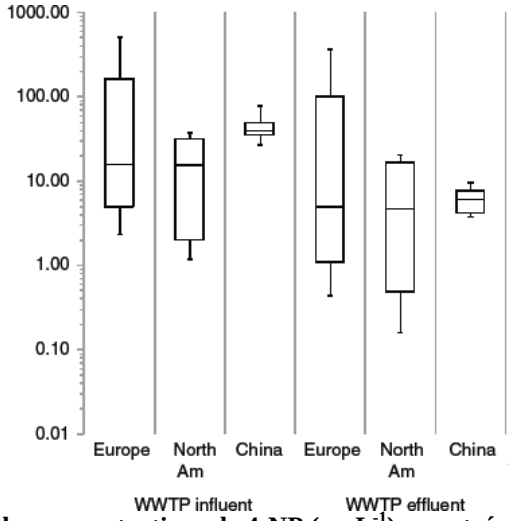


Figure I-15 : Comparaisons des concentrations de 4-NP (µg.L^{-1}) en entrée et sortie de STEP en Europe, Amérique du Nord et Asie (China) (Bergé *et al.* 2012a)

Les sept études qui traitent de la concentration du BPA dans les eaux usées entrant en STEP (Tableau I-15) ne permettent pas de faire une comparaison continentale comme pour le 4-NP. Le seul fait remarquable dans le Tableau I-15 est que les deux concentrations les plus élevées, 2,88 µg.L^{-1} en Allemagne (Körner *et al.* 2000) et 2,40 µg.L^{-1} en Espagne (Sanchez-Avila *et al.* 2009), ont été retrouvées en Europe.

5.2.2 Rendements des stations d'épuration

De nombreuses études se sont intéressées au devenir de ces polluants au cours du traitement des eaux usées au sein des STEP. Le Tableau I-16 liste les rendements épuratoires retrouvés dans la littérature en fonction du type de traitement secondaire.

Tableau I-16 : Rendements épuratoires des STEP en fonction du traitement secondaire

Pays	Traitements	Rendements épuratoires (%)				Références
		4-NP	NPnEO	BPA	4-t-OP	
Allemagne	Boues activées	85	-	70	13	(Körner *et al.* 2000)
Allemagne	Boues activées	40	-	91	96	(Körner *et al.* 2000)
Espagne	Boues activées	96	87	-	50	(González *et al.* 2007)
Espagne	Bioréacteur à membrane	96	97	-	85	(González *et al.* 2007)
Autriche	Boues activées	91	-	-	77	(Clara *et al.* 2007)
Autriche	Boues activées	97			84	(Clara *et al.* 2007)
France	Biofiltration (temps sec)	60	70	-	40	(Gilbert *et al.* 2012)
France	Biofiltration (temps pluie)	70	70	-	60	(Gilbert *et al.* 2012)
Suisse	Boues activées	76	99	74	82	(Jonkers *et al.* 2009)
Chine	Boues activées	65	-	85	55	(Zhou *et al.* 2010)

Les résultats du Tableau I-16 montrent que globalement les rendements épuratoires sont supérieurs à 50 % voire proches de 90 % et ne semblent pas permettre de dégager des tendances nettes en fonction du traitement secondaire utilisé.

Dans le cas des alkylphénols, si les rendements épuratoires individuels semblent très bons, une estimation des rendements tenant compte de l'ensemble des alkylphénols, entraîne une diminution d'efficacité. A titre d'exemple, Gonzáles *et al.* (2007) ont estimé que pour une STEP utilisant un traitement secondaire classique (boues activées), les rendements épuratoires individuels du 4-NP et des NPnEO sont supérieurs à 80 %. En effectuant le bilan sur l'ensemble des dérivés du 4-NP (i.e. 4-NP + NPnEC + NPnEO), le rendement épuratoire de la STEP n'est plus que de 54 %. Les auteurs concluent que le traitement secondaire classique

des NPnEO se résume plus en leur transformation en composés à chaînes courtes ou en produits carboxylés (NPnEC qui représentent 60 % des composés nonylphénoliques rejetés par la STEP) qu'en une réelle disparition. Ahel *et al.* (1994a) ont établi une conclusion similaire, annonçant que 65 % des composés nonylphénoliques entrant en STEP étaient rejetés sous la forme de produits de biodégradation. Toutefois, pour une technologie de traitement plus récente (bioréacteurs à membranes), González *et al.* (2007) trouvent un rendement épuratoire total sur la famille des composés nonylphénoliques de 94 % (principalement en raison d'une forte biodégradation des NPnEC après leur production).

Au final, si aucune tendance ne se dégage des rendements individuels des composés, les nouvelles technologies de traitement biologique (type bioréacteurs à membranes) apparaissent, selon González *et al.* (2007), plus performantes que les traitements classiques (boues activées) sur l'ensemble des composés nonylphénoliques.

Dans leur publication, Loyo-Rosales *et al.* (2007) observe l'existence d'une variation saisonnière importante de l'efficacité de dégradation des alkylphénols dans le cas d'une STEP conventionnelle (boues activées) avec des concentrations en NPnEO 7 fois plus importantes en hiver qu'en été, tandis que celles des NPnEC varient d'un facteur 5. Ces variations seraient corrélées à la température de l'eau traitée et pourraient être la conséquence d'une biodégradation plus intense en été qu'en hiver. Gilbert (2011) a montré que les rendements épuratoires des STEP de Seine Centre et Seine Amont (situées dans l'agglomération parisienne) ne sont pas affectés par le temps de pluie. Malgré l'augmentation du débit, et le changement de configuration pour Seine Centre[†], les rendements épuratoires du 4-NP, du NP_1EO, du NP_2EO et du 4-t-OP sont similaires, voire supérieurs, à ceux déterminés par temps sec (Tableau I-16).

Dans le cas du BPA, les rendements épuratoires regroupés dans le Tableau I-16, sont cohérents (entre 70 % et 91 %) et montrent que ce dernier est en partie éliminé durant le traitement des eaux usées. Cette élimination s'effectue principalement lors de l'étape de biodégradation aérobie (Zhou *et al.* 2010).

5.2.3 Rejets des stations d'épuration

Les stations d'épuration sont depuis longtemps reconnues comme des sources importantes d'alkylphénols dans les eaux de surface (Ahel *et al.* 1994a). Musolff *et al.* (2010) ont estimé qu'environ 80 % du 4-NP et du BPA émis par la ville de Leipzig vers les eaux de surface proviennent des rejets de STEP. En conséquence, ces dernières ont fait l'objet de nombreuses études (Tableau I-17).

[†] Par temps de pluie, l'unité de biofiltration de Seine Centre n'assure plus la dénitrification des effluents. Seuls le traitement de la pollution carbonée et la nitrification sont assurés.

Tableau I-17 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et bisphénol A dans les rejets de STEP

Pays	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
Suisse	-	5 000 - 11 000	30 000 - 65 000	47 000 - 77 000	-	-	(Ahel et Giger 1985)
USA	-	-	<LOQ - 80 000	<LOQ - 150 000	<LOQ - 160 000	-	(Clark *et al.* 1992)
Suisse	-	10 00 - 200 000		10 000 - 620 000		-	(Ahel *et al.* 1994a)
USA	-	800 - 15 100	-	-	-	-	(Lee et Peart 1995)
Canada	-	1 000 - 2 000	-	-	-	-	(Lee et Peart 1995)
Taiwan	-	1 600	9 600	15 300	19 200	-	(Ding et Tzing 1998b)
USA	-	16 000	5 500	800	-	-	(Rudel *et al.* 1998)
Allemagne	220	-	320 - 1 570		-	281	(Körner *et al.* 2000)
Espagne	-	6 000 - 289 000	-	-	-	-	(Sole *et al.* 2000)
Japon	-	<LOQ - 1 250	<LOQ - 60 000		<LOQ - 111 900	-	(Fujita *et al.* 2000)
Allemagne	-	250 - 2 300	-	-	-	-	(Spengler *et al.* 2001)
Japon	-	80 - 1 240	200 - 2 960	-	-	20 - 480	(Isobe *et al.* 2001)
Espagne	-	<LOQ - 154 000	-	-	4 - 105	-	(Petrovic *et al.* 2002)
Canada	-		<LOQ - 3 100	<LOQ - 1 400	<LOQ - 20 000	-	(Berryman *et al.* 2003)
Chine	-	1 500	-	-	-	-	(Shao *et al.* 2003)
Allemagne	-	240	180	210	800	8 - 19	(Jahnke *et al.* 2004)
Japon	-	100	-	-	2 900	10	(Isobe et Takada 2004)
Norvège	-	50 - 1 310	-	-	-	-	(Johnson *et al.* 2005)
Pays-Bas	-	550 - 1 500	1 900 - 2 200		-	450 - 1 300	(Vethaak *et al.* 2005)
Japon	10 - 110	500 - 1 100	-	-	-	15 - 150	(Nakada *et al.* 2006)
Belgique	-	250 - 730	200 - 1 300	50 - 2 100	10 - 4 500	11 - 14	(Loos *et al.* 2007)
USA	<LOQ	<LOQ - 250	-	-	-	-	(Jackson et Sutton 2008)
Danemark	-	<LOQ - 600	-	-	-	-	(Seriki *et al.* 2008)
Espagne	-		3 850		-	160	(Céspedes *et al.* 2008)
Espagne	-	380	4 980		-	130	(Céspedes *et al.* 2008)
Espagne	-	2 070	3 630		-	<LOQ	(Céspedes *et al.* 2008)
Espagne	-	1 420	3 810		-	320	(Céspedes *et al.* 2008)
Espagne	-	330	4 450		-	330	(Céspedes *et al.* 2008)
Chine	-	<LOQ - 440	<LOQ - 4 580		<LOQ - 16 800	-	(Lian *et al.* 2009)
Espagne	620	21 900	47 700	12 600	-	53 800	(Sanchez-Avila *et al.* 2009)
Grèce	-	850 - 37 900	50 - 1 300	50 - 1 000	-	-	(Arditsoglou et Voutsa 2010)
Espagne	60	170	270	160	-	9	(Vega-Morales *et al.* 2010)
France	-	1 300	470	950	-	-	(Martin-Ruel *et al.* 2010)
France	-	150 - 220	100	150	-	25 - 70	(Gilbert *et al.* 2012)
France	-	310 - 1 360	-	-	-	-	(Bergé *et al.* 2012b)
Min	10	30		10		10	
Max	620	200.10^3		620.10^3		53 800	n = 31
Med	220	1 280		4 500		100	

Dans le cas du BPA, les concentrations ne dépassent pas 1 000 ng.L^{-1} (de 10 ng.L^{-1} à 620 ng.L^{-1} la médiane étant de 220 ng.L^{-1}) (Tableau I-17) et sont cohérentes avec les rendements épuratoires élevés (cf. : Chapitre I : § 5.2.2).

Les concentrations du 4-NP varient entre 30 ng.L^{-1} et 200.10^3 ng.L^{-1} (médiane : 1 280 ng.L^{-1}) tandis que ses précurseurs (NPnEO + NPnEC) varient entre 10 ng.L^{-1} et 620.10^3 ng.L^{-1} (médiane : 4 500 µg.L^{-1}) (Tableau I-17). Les études analysant les NPnEC dans les rejets de STEP ont révélé que ces composés étaient les plus abondants dérivés nonylphénoliques (Ahel *et al.* 1994a; Ding et Tzing 1998a; Fujita *et al.* 2000; Lian *et al.* 2009). Fujita *et al.* (2000) rapportent que dans le rejet d'une STEP japonaise la concentration cumulée de NP_1EC et NP_2EC est supérieure à 100.10^3 ng.L^{-1} alors que celle de 4-NP est inférieure à 1 250 ng.L^{-1}.

Contrairement aux conclusions de Sanchez-Avila *et al.* (2009), en analysant plus précisément les valeurs de concentrations de 4-NP dans les rejets de STEP d'Europe (Suisse, Allemagne, France, Espagne, Grèce, Danemark, Norvège) il est possible de déceler les effets

de la DCE sur la qualité des rejets. Les résultats sont présentés dans la Figure I-16 où les concentrations retrouvées dans les rejets ont été classées selon la date de parution des publications (à défaut d'avoir une date de campagne pour toutes les études).

La Figure I-16 montre que les concentrations retrouvées avant l'établissement de la Directive 2003/53/CE, ont augmenté d'environ 10 000 ng.L^{-1} en 1985 à près de 289.10^{3} ng.L^{-1} en 2000 (Ahel et Giger 1985; Ahel *et al.* 1994a; Sole *et al.* 2000)

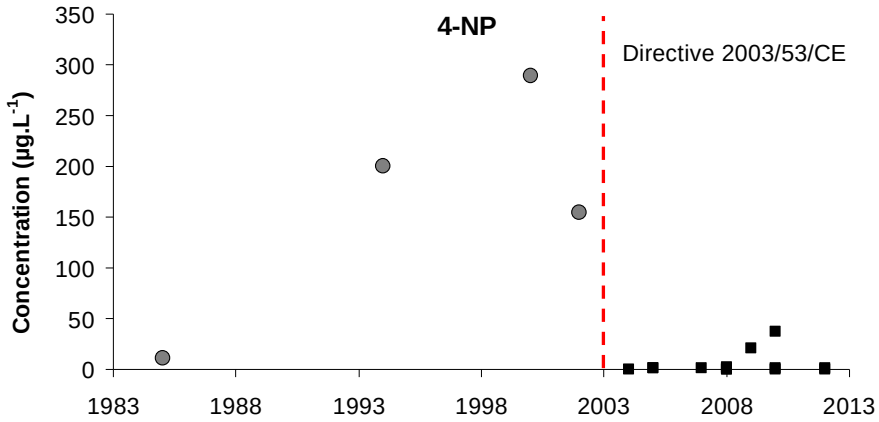


Figure I-16 : Tendances historiques des concentrations de 4-NP dans les rejets de STEP *vs*. Directive 2003/53/CE.

La seconde partie des résultats de la Figure I-16 montre que suite à l'établissement de la directive 2003/53/CE (qui contrôle les usages du 4-NP), les concentrations de 4-NP mesurées dans les rejets de STEP ont chuté et sont globalement inférieures à 1 000 ng.L^{-1} (Loos *et al.* 2007; Céspedes *et al.* 2008; Gilbert *et al.* 2012). La diminution importante des concentrations de 4-NP dans les rejets de STEP pourrait provenir de la réduction des usages des alkylphénols et des alkylphénols éthoxylés en raison de la législation. Ces résultats doivent être considérés avec précaution car les STEP étudiées avant et après 2003 ne sont pas exactement les mêmes et un biais pourrait exister. Toutefois, un considérant les études portant sur le bassin de la rivière Glatt en Suisse (Ahel *et al.* 1996, Ahel *et al.* 1998, Voutsa *et al.* 2006 Jonkers *et al.* 2009) une chute importantes des concentrations a été constaté entre la fin des années 1990 et le début des années 2000.

La Figure I-15 permet également de comparer les rejets de STEP entre l'Europe, l'Amérique du nord (USA + Canada) et l'Asie (Chine + Japon + Taiwan). Les résultats de la Figure I-15 montrent que les niveaux médians retrouvés en Asie, en Amérique du nord et en Europe sont similaires (entre 4 000 ng.L^{-1} et 5 000 ng.L^{-1}) alors que les eaux usées présentaient une forte variabilité de concentrations. Ce lissage des concentrations des rejets de STEP provient probablement de la standardisation des traitements.

5.3 Sources urbaines de temps de pluie

Peu de travaux ont étudiées la présence et les niveaux de concentrations des alkylphénols et du bisphénol A dans les sources de temps de pluie telles que les eaux des exutoires pluviaux ou les surverses unitaires de temps de pluie (SUTP).

5.3.1 Surverses unitaires de temps de pluie (SUTP)

Dans le cas des micropolluants organiques, des études récentes ont montré que les SUTP étaient contaminées par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) (Gasperi *et al.* 2010a), les polychlorobiphényles (PCBs) et les sulfonates d'alkylbenzène linéaires

(Eganhouse et Sherblom 2001) ou encore par une majeure partie des polluants prioritaires de la DCE (Gasperi *et al.* 2008). Toutefois, en dépit de nos recherches, très peu d'études évoquent la présence des alkylphénols ou du bisphénol A dans les SUTP (Ozaki *et al.* 2003; Gasperi *et al.* 2008; Musolff *et al.* 2010; Gasperi *et al.* 2011; Phillips *et al.* 2012). Les résultats de ces cinq études sont regroupés dans le Tableau I-18.

Tableau I-18 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et bisphénol A dans les SUTP

Pays	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
Allemagne	2 340	770	-	-	-	-	(Musolff *et al.* 2010)
USA	150	-	-	-	-	-	(Phillips *et al.* 2012)
France	-	< 30	-	-	-	200	(Gasperi *et al.* 2008)
Japon	-	500 - 9 000	-	-	-	-	(Ozaki *et al.* 2003)
France	-	< 30	-	-	-	90 - 620	(Gasperi *et al.* 2011)

Les résultats montrent une variabilité importante des concentrations d'une étude à l'autre. Dans le cas du BPA, alors que Musolff *et al.* (2010) donnent une concentration de 2 340 ng.L^{-1} en Allemagne, Phillips *et al.* (2012) trouvent une concentration de 150 ng.L^{-1} dans les SUTP américaines. Similairement, des différences de concentrations de 4-NP ont été notées entre Musolff *et al.* (2010) et Gasperi *et al.* (2008). Cependant, le manque important de données sur ces surverses ne permet pas de tirer de conclusions sur les alkylphénols et le bisphénol A.

La présence des alkylphénols et du BPA dans les SUTP peut être reliée à leur présence dans les eaux usées (Musolff *et al.* 2010). Cependant, Gasperi *et al.* (2010) ont montré que les sources de polluants organiques dans les SUTP peuvent être multiples. Les auteurs mentionnent la contamination des eaux usées, la contamination des eaux de ruissellement (par lessivage de surfaces contaminées) et également des processus intervenant dans le réseau (érosion des dépôts formés par temps sec). Dans le cas des HAPs, Gasperi *et al.* (2010) ont montré que les processus d'érosion des dépôts sont un facteur important de la contamination des SUTP (entre 60 % et 90 %). La forte contamination des eaux usées brutes par les alkylphénols et le BPA, couplée à leurs bonnes affinités avec les particules (log K_{ow} > 4), laissent supposer que les processus d'érosion pourraient jouer un rôle important dans la contamination des SUTP par ces composés.

En plus d'évaluer la contamination des SUTP par les alkylphénols et le BPA, Musolff *et al.* (2010) et Phillips *et al.* (2012) étudient la proportion des flux annuels émis par les SUTP par rapport aux flux urbains (SUTP + STEP). Musolff *et al.* (2010) ont révélé qu'à Leipzig, les flux annuels de 4-NP et BPA émis par les SUTP ne représentent qu'environ 10 % des flux totaux émis par l'aire urbaine. Phillips *et al.* (2012) constatent le même rapport (10%) entre les flux annuels de BPA émis par les SUTP et les flux annuels émis par l'ensemble des rejets urbains.

5.3.2 Eaux des exutoires pluviaux

La présence des alkylphénols dans les eaux des exutoires pluviaux a fait l'objet de plus d'attention que dans les réseaux unitaires. Cependant, concernant le BPA, seulement deux références citant des concentrations aux USA et à Singapour ont été retrouvées (Boyd *et al.* 2004; Xu *et al.* 2011). Les résultats des études traitant des eaux des exutoires pluviaux sont regroupés dans le Tableau I-19.

Concernant le bisphénol A, les concentrations retrouvées dans la littérature varient entre 20 ng.L^{-1} et 620 ng.L^{-1}. Ces valeurs sont relativement faibles si l'on tient compte des multiples sources de BPA présentes dans le milieu urbain (plastiques polycarbonates, plastiques PVC, résines époxydes).

Tableau I-19 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et bisphénol A des eaux des exutoires pluviaux

Pays	Types	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	NP1EC	4-t-OP	Références
USA	Canal	20 - 130	-	-	-	-	-	(Boyd *et al.* 2004)
USA	Canal	20 - 150	-	-	-	-	-	(Boyd *et al.* 2004)
Angleterre	Exutoire	-	1 600 - 4 900	-	-	-	-	(Rule *et al.* 2006)
Suède	Exutoire	-	100 - 1 200	1 100	2 000	-	-	(Björklund *et al.* 2009)
France	Bâtiment	-	150 - 750	-	-	-	20 - 30	(Bressy *et al.* 2011)
France	Route	-	1 500-1 900	-	-	-	100 - 200	(Bressy *et al.* 2011)
France	Exutoire	-	160 - 920	-	-	-	10 - 70	(Bressy *et al.* 2011)
Singapour	Canal	30 - 620	100 - 3 900	-	-	40 -5 870	< 10 - 500	(Xu *et al.* 2011)
France	Exutoire	-	300 - 9 100	-	-	-	< 100 - 200	(Zgheib *et al.* 2012b)
Min		20	100		40		< 10	
Max	-	620	4 900		2 000		500	n = 6
Med		60	1 060		150		80	

Les concentrations en alkylphénols retrouvées dans les eaux des exutoires pluviaux à travers le monde sont plus importantes que celles de BPA. Zgheib *et al.* (2012b) rapportent, en région parisienne, des concentrations de 4-NP en sortie d'exutoire variant de 300 ng.L^{-1} à plus de 9 100 ng.L^{-1}. Les concentrations retrouvées à Singapour (100 ng.L^{-1} à 3 900 ng.L^{-1}) et en Angleterre (1 600 ng.L^{-1} à 4 900 ng.L^{-1}) dénotent également la forte contamination des eaux des exutoires pluviaux par les alkylphénols. Dans l'étude d'un petit bassin résidentiel urbain francilien, Bressy *et al.* (2011) ont révélé que les lessivages des routes (4-NP : 1 500 ng.L^{-1} à 1 900 ng.L^{-1}) et des bâtiments (4-NP : 150 ng.L^{-1} à 750 ng.L^{-1}) contribuent fortement à la contamination des eaux des exutoires pluviaux.

Bressy *et al.* (2012) ont estimé que le flux annuel de 4-NP émis par les eaux des exutoires pluviaux du bassin résidentiel francilien est compris entre 180 µg.m^{-2}.an^{-1} et 190 µg.m^{-2}.an^{-1}, tandis que Björklund *et al.* (2009) annoncent un flux à l'exutoire pour le 4-NP et ses précurseurs de 110 µg.m^{-2}.an^{-1} dans une banlieu résidentielle de Sotckholm en Suède. Ces deux valeurs sont concordantes et montrent que les eaux des exutoires pluviaux peuvent être une source de 4-NP dans l'environnement aquatique urbain.

6 Niveaux dans le milieu naturel

La contamination du milieu naturel par les alkylphénols et le bisphénol A a été très largement étudiée dans la littérature. Toutefois, les différentes matrices environnementales ne bénéficient pas du même intérêt. Ainsi le compartiment atmosphérique (huit références dans l'atmosphère, six références pour les retombées atmosphériques) et les sols (neuf références) sont peu étudiés en comparaison des eaux de surface (quarante-deux références) ou des sédiments (trente-cinq références). La disparité du nombre de références des compartiments environnementaux reflète d'une part leurs potentielles contaminations par les sources urbaines, et d'autre part leur impact possible sur les animaux et l'Homme. Les eaux de surface et les sédiments sont fortement soumis aux pressions urbaines liées aux polluants organiques (rejets de STEP, eaux des exutoires pluviaux, SUTP) tandis que de nombreuses cibles de ces polluants existent à travers la flore et la faune dulçaquicole ou leur utilisation comme ressource d'eau potable.

6.1 Niveaux dans l'atmosphère

6.1.1 Niveaux dans la phase atmosphérique

La présence du 4-NP dans la phase gazeuse et les aérosols de l'atmosphère est peu, mais convenablement, documentée (Dachs *et al.* 1999; Van Ry *et al.* 2000a), tandis que les précurseurs sont rarement cités (Cincinelli *et al.* 2003; Salapasidou *et al.* 2011) (Tableau I-20). Les études examinant le 4-NP et ses précurseurs montrent que le 4-NP est dominant.

La présence du 4-NP dans la phase gazeuse de l'atmosphère est générée par des sources urbaines variées telles que le trafic urbain, certains processus industriels et l'incinération des ordures ménagères (Berkner *et al.* 2004). Cincinelli *et al.* (2003) ont révélé que le 4-NP pouvait être émis vers l'atmosphère depuis les bassins de traitement biologique des STEP. Le 4-NP peut également être émis vers l'atmosphère via les processus d'échange eau-air provenant des rivières ou des océans (Van Ry *et al.* 2000a; Xie *et al.* 2004). Ces échanges entre les phases aqueuse et gazeuse sont possibles en raison d'une constante de Henry importante (0,43 $Pa.m^3.mol^{-1}$ à 11 $Pa.m^3.mol^{-1}$). Berkner *et al.* (2004) ont mesuré des niveaux atmosphériques de 4-NP sur des sites isolés (0,1 $ng.m^{-3}$ à 1 $ng.m^{-3}$) équivalents à ceux mesurés en centre ville (0,1 $ng.m^{-3}$ à 0,4 $ng.m^{-3}$).

Tableau I-20 : Concentrations ($ng.m^{-3}$) des alkylphénols dans la phase gazeuse de l'atmosphère

Pays	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
USA	0,50 - 70,4	-	-	-	-	(Dachs *et al.* 1999)
USA	0,90 - 4,60	-	-	-	-	(Dachs *et al.* 1999)
USA	<LOQ - 81,0	-	-	-	-	(Van Ry *et al.* 2000a)
USA	45,0 - 95,0	-	-	-	-	(Wilson *et al.* 2001)
Italie	<LOQ - 10,0	<LOQ - 14,0		-	-	(Cincinelli *et al.* 2003)
Japon	<LOQ - 53,0	-	-	-	-	(Saito *et al.* 2004)
Allemagne	0,15 - 1,00	-	-	-	-	(Berkner *et al.* 2004)
Allemagne	0,10 - 0,30	-	-	-	-	(Berkner *et al.* 2004)
Allemagne	0,20 - 0,50	-	-	-	-	(Berkner *et al.* 2004)
Mer du Nord	0,03 - 0,11	0,01 - 0,03	-	-	-	(Xie *et al.* 2006a)
Grèce	1,60 - 16,5	0,29 - 12,8	-	-	-	(Salapasidou *et al.* 2011)
Grèce	2,50 - 10,9	<LOQ - 2,41	-	-	-	(Salapasidou *et al.* 2011)
Min	0,10		0,03			
Max	95,0		22,2			n = 8
Med	4,60		3,33			

Dachs *et al.* (1999) ont montré que le 4-NP est préférentiellement retrouvé dans la phase gazeuse (entre 90 % et 98 % pour la phase gazeuse contre 10 % à 2 % pour les aérosols).

Fu et Kawamura (2010) ont montré l'absence du BPA dans la phase gazeuse de l'atomsphère quel que soit le site considéré (Pékin, Antartique, Océan atlantique, région montagneuse). Cette absence dans la phase gazeuse de l'atmosphère est explicable par le temps de demi-vie extrêmement court (4 heures) en raison d'une photodégradation très rapide (Cousins *et al.* 2002). Toutefois la présence du BPA a été signalée dans les aérosols à des concentrations variant de 5 pg.m^{-3} à 15 pg.m^{-3} en Allemagne (région montagneuse), de 380 pg.m^{-3} à 1 260 pg.m^{-3} à Pékin en Chine ou encore de 1 à 11 pg.m^{-3} en Antarctique (Fu et Kawamura 2010). Ces derniers ont étudié la présence du BPA dans les aérosols provenant de différents environnements urbains (Chine, Japon, USA), océaniques (Océan atlantique, Océan indien) et même en Antarctique, révélant l'ubiquité du BPA. Cependant, les résultats présentés par Fu et Kawamura (2010) montrent une très forte disparité des teneurs en fonction des lieux de prélèvement. Les points urbains, proches des sources d'émission sont fortement contaminés (de 70 pg.m^{-3} à 17 400 pg.m^{-3}) tandis que les points en milieu océanique ou en Antarctique sont très faiblement contaminés (inférieur à 11 pg.m^{-3}).

6.1.2 Niveaux dans les eaux de pluie

La contamination des eaux de pluie découle directement de la contamination de l'atmosphère par les processus d'échange et de lessivage entre les phases gazeuse et liquide (Fries et Püttmann 2004). Les quelques références disponibles sur les niveaux de contamination des eaux de pluie par les alkylphénols et le BPA sont d'origine européenne (Fries et Püttmann 2004; Björklund *et al.* 2009; Bressy *et al.* 2012). Les résultats retrouvés sont présentés dans le Tableau I-21.

Tableau I-21 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et du bisphénol A dans les eaux de pluie

Pays	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
Pays-Bas	90 - 450	-	-	-	-	-	(Hamers *et al.* 2003)
Allemagne	-	30 - 950	-	-	-	-	(Fries et Püttmann 2004)
Pays-Bas	50	41	360 - 990	-	-	280	(Vethaak *et al.* 2005)
Belgique	-	530	-	-	-	-	(Michalowicz et Duda 2007)
Allemagne	-	250	-	-	-	-	(Michalowicz et Duda 2007)
Pays-Bas	<LOQ - 130	920	-	-	-	-	(Peters *et al.* 2008)
France	-	50 - 330	-	-	-	8	(Bressy *et al.* 2012)
Min	10	30		360		8	
Max	450	950		990		180	n = 6
Med	130	290		-		-	

Les concentrations de BPA dans l'eau de pluie ont été mesurées entre 50 ng.L^{-1} et 450 ng.L^{-1}. La comparaison des concentrations en BPA dans les eaux de pluie avec les quelques références disponibles pour les eaux des exutoires pluviaux (20 ng.L^{-1} à 620 ng.L^{-1}) met en évidence un enrichissement de la contamination entre l'atmosphère et le réseau. Peters *et al.* (2008) ont révélé une diminution forte des concentrations de BPA dans les eaux de pluie à mesure de l'éloignement des centres-villes. Les sites proches des centres urbains révèlent des concentrations dans la pluie importantes tandis que les sites plus éloignés ne présentent pas de contamination quantifiable. Cette diminution de la contamination des eaux de pluie rappelle celle retrouvée sur les aérosols (Fu et Kawamura 2010) et tend à renforcer l'hypothèse de pollution locale du BPA par la voie atmosphérique.

Les concentrations de 4-NP dans les eaux de pluie varient entre 30 ng.L^{-1} et 950 ng.L^{-1}. Bien que les eaux de pluie soient indirectement impactées par les activités

humaines, les niveaux de contamination retrouvés dans ce compartiment sont similaires à ceux reportés dans les eaux de surface (Tableau I-22). La forte contamination des eaux de pluie par les alkylphénols et le bisphénol A confirme l'ubiquité de ces composés dans l'environnement. Bressy *et al.* (2012) ont évalué le flux de retombées atmosphériques totales de 4-NP sur les sols d'Île-de-France entre 71 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$ et 85 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$ (environ 4,0 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$ pour le 4-t-OP). Comme pour le BPA, Peters *et al.* (2008) observent une diminution des concentrations de 4-NP dans les eaux de pluie selon la distance aux centres-villes. Les concentrations de 4-NP qu'ils mesurent sont plus importantes sur les sites proches des centres urbains que sur les sites éloignés. Toutefois, la diminution est nettement moins marquée que pour le BPA, mais suffisante pour que les auteurs concluent que la contamination en alkylphénols des eaux de pluie n'est probablement pas globalisée à l'échelle de la planète, mais dépendra plutôt des régions fortement urbanisées.

6.2 Niveaux dans les eaux de surface

Les eaux de surface sont reconnues pour être le compartiment environnemental le plus impacté par les activités humaines, en raison des déversements d'eau usée traitée (rejet de STEP) ou non traitée (SUTP) ou encore des eaux des exutoires pluviaux (Musolff *et al.* 2010). En conséquence ce compartiment est également le mieux documenté avec pas moins de quarante-deux références s'échelonnant entre 1991 (Guardiola *et al.* 1991) et 2012 (Wu *et al.* 2012). Les concentrations relevées dans ces publications sont listées dans le Tableau I-22.

Parmi les composés étudiés dans la littérature, les composés nonylphénoliques sont les plus concentrés avec des concentrations variant entre 10 $ng.L^{-1}$ et 45.10^3 $ng.L^{-1}$ pour le 4-NP (médiane : 330 $ng.L^{-1}$) et entre 30 $ng.L^{-1}$ et 215.10^3 $ng.L^{-1}$ pour les précurseurs (NPnEO et NPnEC ; médiane : 990 $ng.L^{-1}$), tandis que les concentrations de BPA varient entre 2 $ng.L^{-1}$ et 3 000 $ng.L^{-1}$ (médiane 98 $ng.L^{-1}$) et celles de 4-t-OP évoluent entre 1 $ng.L^{-1}$ et 6 300 $ng.L^{-1}$ (médiane : 50 $ng.L^{-1}$) (Tableau I-22). Les études visant le 4-NP et ses précurseurs ont toutes mis en évidence que les acides nonylphénoxy polyéthoxy acétiques (représentés par le NP_1EC) sont prédominants dans les eaux de surface (Ahel *et al.* 1994b; Petrovic *et al.* 2001; Cailleaud *et al.* 2007). La prédominance de ces composés dans les eaux de surface est en accord avec les conclusions de Jonkers *et al.* (2001) et prouve l'importance des mécanismes de biodégradation aérobie dans les cours d'eau.

De nombreux auteurs ont rapporté que les concentrations de 4-NP, BPA et 4-t-OP présentent de fortes variabilités spatiales et temporelles (Cailleaud *et al.* 2007; Micic et Hofmann 2009; Wu *et al.* 2012). Micic et Hofmann (2009) ont montré que dans le Danube les concentrations de 4-NP étaient plus importantes aux points proches de rejets urbains (rejets de STEP, rejets industriels) que plus en aval ou dans des régions plus agricoles. De leur coté, Cailleaud *et al.* (2007) ont mis en évidence dans l'estuaire de la Seine un cycle annuel des concentrations de 4-NP et de ses précurseurs (NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC), tandis que Wu *et al.* (2002) ont fait le même constat pour le 4-t-OP et le BPA dans la rivière Huangpu en Chine. Pour Cailleaud *et al.* (2007), les concentrations les plus élevées ont été relevées en hiver et en été (environ 2 224 $ng.L^{-1}$, pour l'ensemble des composés nonylphénoliques) tandis que les valeurs les plus faibles sont retrouvées au printemps et en automne (environ 399 $ng.L^{-1}$). Les auteurs relient les variations saisonnières trouvées dans l'estuaire de la Seine avec l'activité biologique dans le cours d'eau (forte au printemps et faible en hiver).

Tableau I-22 : Concentrations (ng.L^{-1}) des alkylphénols et bisphénol A dans les eaux de surface

Pays	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
Espagne	-	-	<LOQ - 4 800	<LOQ - 1 900	-	-	(Guardiola *et al.* 1991)
USA	-	-	<LOQ - 0.60	<LOQ - 1 200	<LOQ - 20 000	-	(Naylor *et al.* 1992)
Suisse	-	300 - 45 000	3 000 - 69 000	30 - 30 000	1 00 - 45 000	-	(Ahel *et al.* 1994b)
Angleterre	-	<LOQ - 12 000	-	-	-	-	(Blackburn et Waldock 1995)
Suisse	-	700 - 26 000	2 800 - 41 000		29 000 - 48 800	-	(Ahel *et al.* 1996)
Angleterre	-	<LOQ - 2 000	-	-	-	-	(Janbakhsh 1996)
Canada	-	210	1 300	1 400	-	-	(Bennie *et al.* 1997)
USA	-	120 - 290	40 - 370		-	-	(Naylor 1998)
Chine	-	600	400	900	-	-	(Ding et Tzing 1998b)
Autriche	-	<LOQ - 570	<LOQ - 710	<LOQ - 110	-	-	(UBA 1999)
USA	-	<LOQ - 1 190	-	-	-	-	(Snyder *et al.* 1999)
Belgique	-	160 - 710	<LOQ - 2 450		-	-	(Ghijsen et Hoogenboezem 2000)
Suisse	-	30 - 480	-	-	500 - 3 000		(Ahel *et al.* 2000)
Japon	-	110 - 3 080	-	-	-	< LOQ - 90	(Tsuda *et al.* 2000)
USA	-	200	150	320	-		(Ferguson *et al.* 2001c)
Japon	-	80 - 1 080	-	-	-	10 - 180	(Isobe *et al.* 2001)
Allemagne	1 - 14	10 - 130	-	-	-	1 - 54	(Kuch et Ballschmiter 2001)
Italie	-	-	1 100 - 38 500		600 - 102 000	-	(Petrovic *et al.* 2001)
Allemagne	10 - 300	<LOQ - 2 720	<LOQ - 3 270	<LOQ - 840	-	-	(Fromme *et al.* 2002)
Pays-Bas	-	<LOQ - 6 300	-	-	-		(Vethaak *et al.* 2002)
USA	-	100 - 500	20 - 420	<LOQ - 1 500	-	-	(Rice *et al.* 2003)
USA	6 - 113	-	-	-	-	-	(Boyd *et al.* 2004)
Corée du Sud	-	<LOQ - 15 800	-	-	-	-	(Vitali *et al.* 2004)
Espagne	-	<LOQ - 15 000	<LOQ - 31 000		<LOQ - 35 000	-	(Petrovic et Barcelo 2004)
Italie	-	100 - 1 600	-	-	-	-	(Vitali *et al.* 2004)
Chine	19 - 106	110 - 300	-	-	-	18 - 22	(Jin *et al.* 2004)
Pays - Bas	8,8 - 1 000	110 - 4 100	180 - 8 700		-	50 - 6 300	(Vethaak *et al.* 2005)
Portugal	30 - 920	<LOQ - 25 500	-	-	-	70 - 2 300	(Quiros *et al.* 2005)
Espagne	90 - 3 000	150 - 37 300	280 - 10 000			220 - 3 700	(Cespedes *et al.* 2005)
Suisse	10 - 80	30 - 330	-	-	-	-	(Voutsa *et al.* 2006)
Espagne	-	50 - 310	50 - 410		-	-	(Prieto *et al.* 2007)
Canada	-	<LOQ - 290	<LOQ - 280	<LOQ - 4 000	<LOQ - 2 490	5 - 120	(Mayer *et al.* 2007)
Chine	-	20 - 28 600	-	-	-	-	(Fu *et al.* 2007)
Belgique	16 - 175	630	-	220	6 370	16 - 111	(Loos *et al.* 2007)
France	-	<LOQ - 380	<LOQ - 140	<LOQ - 240	250 - 1 400	-	(Cailleaud *et al.* 2007)
Chine	-	<LOQ - 690	<LOQ - 550	<LOQ - 1 380	<LOQ - 3 840	-	(Yu *et al.* 2009)
Suisse	2 - 46	29 - 195	7,3 - 42	2,8 - 110	69 - 335	1,2 - 6,9	(Jonkers *et al.* 2009)
Grèce	15 - 138	150 - 390	70 - 340	20 - 70	-	5 - 78	(Arditsoglou et Voutsa 2010)
Espagne	-	<LOQ - 530		<LOQ - 270	<LOQ - 6 110	<LOQ - 230	(Brix *et al.* 2010)
Singapour	105 - 233	460 - 880	-	-	840 - 1640	8 - 42	(Xu *et al.* 2011)
Malaisie	<LOQ - 214	-	-	-	-	-	(Santhi *et al.* 2012)
Chine	23	121	-	-	-	11	(Wu *et al.* 2012)
Min	2	10		30		1	
Max	3 000	45 000		215 000		6 300	n = 42
Med	98	330		990		50	

Comme pour les rejets de STEP, il est possible de comparer les concentrations de 4-NP (composé le plus étudié dans la littérature) selon les continents (européen, nord-américain et asiatique). Cette comparaison met en évidence que les médianes des concentrations publiées sur les continents nord-américain et asiatique sont similaires (environ 200 ng.L^{-1}) alors que la médiane européenne est plus importante (440 ng.L^{-1}). La forte valeur médiane européenne provient du nombre important de publications datant des années 1990,

durant lesquelles les alkylphénols étaient utilisés massivement en Europe. Si les valeurs publiées en Europe avant 2002 sont retirées, la médiane n'excède plus 300 ng.L^{-1}.

L'étude plus précise des concentrations publiées dans les rivières européennes entre 1990 et 2010 (Tableau I-22) révèle une diminution des concentrations selon la directive européenne 2003/53/CE. Alors que les concentrations mesurées dans les rivières européennes entre 1990 et 2005 (avant l'application de la directive 2003/53/CE) montrent des concentrations en 4-NP, NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC souvent nettement supérieures à 1 000 ng.L^{-1}, les données recueillies après 2005 montrent une forte diminution des concentrations (Tableau I-22). Après l'application de la Directive européenne 2003/53/CE, les concentrations de 4-NP retrouvées dans les rivières n'excèdent plus 1 000 ng.L^{-1} (hormis les cas isolés de Céspedes *et al.* (2005) et Quiros *et al.* (2005)). Parmi les composés nonylphénoliques, seul le NP_1EC présente encore des concentrations supérieures à 1 000 ng.L^{-1} en raison de sa prédominance dans les eaux de surface (Cailleaud *et al.* 2007; Loos *et al.* 2007; Brix *et al.* 2010). Il est possible d'illustrer la décroissance des concentrations des composés nonylphénoliques (4-NP, NPnEO et NPnEC) à travers l'étude de la rivière Glatt qui est suivie depuis les années 1980 par l'EAWAG (Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology).

6.2.1 Cas de la rivière Glatt en Suisse

A travers le monde, la rivière Glatt est la mieux documentée dans la littérature concernant les concentrations des composés nonylphénoliques, avec 5 études réalisées entre 1984 et 2006 (Ahel *et al.* 1994b; Ahel *et al.* 1996; Ahel *et al.* 2000; Voutsa *et al.* 2006; Jonkers *et al.* 2009). Les résultats de ces cinq études sont illustrés Figure I-17. Les concentrations sont indiquées en µg.L^{-1} et représentées selon une échelle logarithmique en raison de la très forte variation des concentrations.

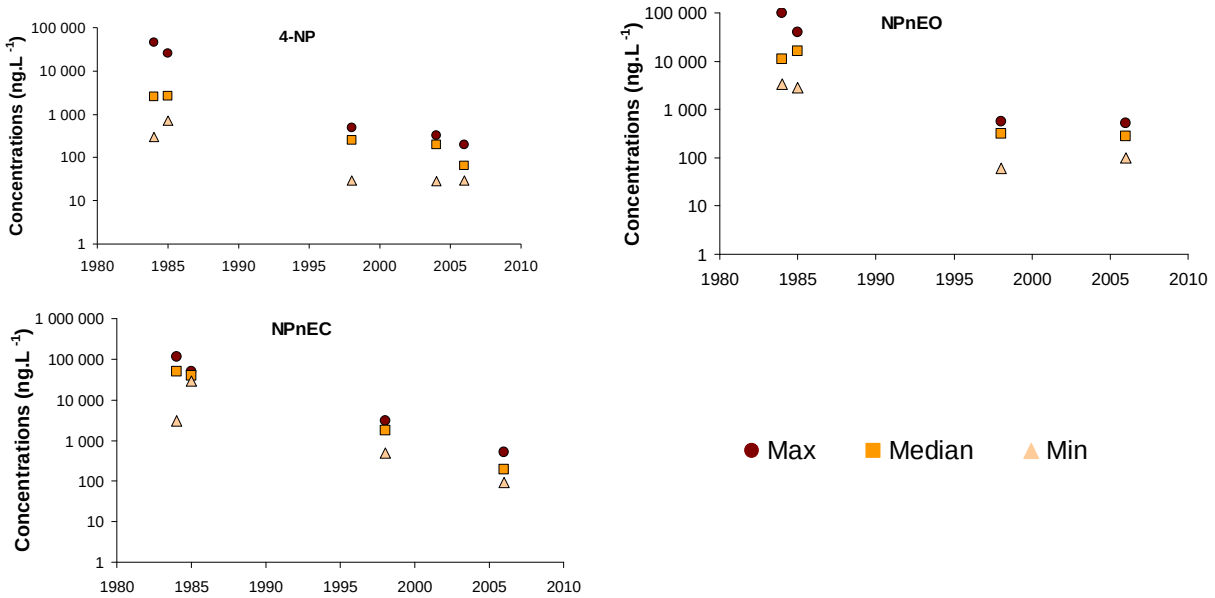


Figure I-17 : Evolution temporelle des concentrations de 4-NP, NPnEO et NPnEC dans la rivière Glatt en Suisse (Bergé *et al.* 2012a)

Dans le cas du 4-NP, une forte décroissance des concentrations est observable entre 1984 et 2006. En 1984, les concentrations de 4-NP dans la Glatt étaient comprises entre 300 ng.L^{-1} et 45.10^3 ng.L^{-1} (médiane : 2 000 ng.L^{-1} ; Ahel *et al.* 1994b) tandis qu'en 2006 les concentrations variaient entre 30 ng.L^{-1} et 195 ng.L^{-1} (médiane : 64 ng.L^{-1} ; Jonkers *et al.* 2009). En 2006, les concentrations retrouvées dans la Glatt étaient, donc, entre 10 fois et

230 fois inférieures à celles de 1984. Des décroissances similaires sont visibles pour les NPnEO et les NPnEC entre 1984 et 2006 (Figure I-17).

Ces fortes décroissances de concentration peuvent provenir de deux facteurs. Le premier est l'évolution de la législation suisse entre 1984 et 2006. Alors que le protocole n°5 de 1972 autorise le stock et la consommation de nonylphénols éthoxylés en Suisse (provoquant de forte utilisation de ces composés), l'ordonnance du 16 mai 2005 (dérivée de la directive européenne 2003/53/CE) interdit l'utilisation de ces composés (cf. : Chapitre I : § 2.4.2). Le second facteur pouvant expliquer cette diminution est l'amélioration des traitements des eaux usées. En 1984, Ahel *et al.* (1994b) annonçaient des concentrations dans les rejets de STEP allant de 10^4 ng.L^{-1} à 200.10^3 ng.L^{-1} tandis qu'en 2006, les concentrations de 4-NP dans les rejets des mêmes STEP ne variaient plus qu'entre 30 ng.L^{-1} et 280 ng.L^{-1} soit environ 850 fois moins (Jonkers *et al.* 2009). La diminution des concentrations des rejets de STEP est telle, qu'en 2006, Jonkers *et al.* (2009) rapportent que la source majoritaire du flux de 4-NP déchargé dans le Rhin par la rivière Glatt provient du lac situé en amont et non des sources urbaines. Contrairement au 4-NP, les auteurs expliquent la totalité du flux des NPnEC par les sources urbaines de temps sec (rejets de STEP) et de temps de pluie (rejets de STEP et des SUTP).

Le cas particulier de la Glatt permet d'appréhender la diminution des concentrations de 4-NP dans les cours d'eau européens. Cependant, aucune autre rivière en Europe ou dans le monde n'a fait l'objet d'un tel suivi, ce qui ne permet aucune comparaison. En ce qui concerne la Seine, à l'heure actuelle, seules deux références sont disponibles sur l'estuaire (Cailleaud *et al.* 2007; Lardy-Fontan 2008) et aucune étude traitant de la présence du BPA ou des alkylphénols n'a été publiée sur la partie amont de son bassin (Île-de-France).

6.2.2 Devenir dans les eaux de surface

De nombreuses études ont étudié le devenir des alkylphénols et du BPA dans les eaux de surface (Jonkers *et al.* 2005; Loyo-Rosales *et al.* 2009; Zhang *et al.* 2009). Leur devenir va dépendre des phénomènes de biodégradation et/ou de sorption sur les matières en suspension (MES). Zhang *et al.* (2009) ont observé, pour la rivière Jialu en Chine, que 70 % du 4-NP et 24 % du 4-t-OP étaient éliminés de la rivière par l'intermédiaire de ces deux mécanismes avant d'atteindre la confluence.

Dans l'estuaire du Rhin, Jonkers *et al.* (2005) ont constaté que la biodégradation était le mécanisme le plus important contrôlant le devenir des alkylphénols et du BPA, suivie par l'adsorption sur les MES (presque négligeable). Les auteurs ont estimé que le temps de demi-vie des composés nonylphénoliques dans la phase aqueuse de l'estuaire du Rhin est d'environ 10 jours.

Malgré le grand nombre de références traitant de la présence des alkylphénols dans les eaux de surface, peu de données sont disponibles sur les teneurs dans les MES. Les teneurs en alkylphénols et BPA retrouvées dans la littérature sont indiquées dans le Tableau I-23. Dans les MES, le 4-NP prédomine avec des teneurs allant de 0,02 µg.g^{-1} à 120 µg.g^{-1} suivi de ses précurseurs (0,02 µg.g^{-1} à 95 µg.g^{-1}). Viennent ensuite le BPA (0,005 µg.g^{-1} à 0,64 µg.g^{-1}) et le 4-t-OP (0,03 µg.g^{-1} à 0,36 µg.g^{-1}) (Tableau I-23). La concentration dans les MES dépend, à la fois de la concentration dans le milieu (les composés nonylphénoliques sont majoritaires), et de l'affinité des composés avec la matière organique (le 4-NP est le composé le plus hydrophobe). En dépit de la contamination importante des MES dans certains cours d'eau du monde (Tableau I-23), ces dernières ne représentent qu'une faible part des concentrations totales (dissous + particulaire) retrouvées dans les eaux de surface.

Tableau I-23 : Teneurs (µg.g^{-1}) en alkylphénols et bisphénol A des matières en suspension

Pays	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
Japon	-	1,58 - 5,50	-	-	-	0,33	(Isobe *et al.* 2001)
USA	-	3,58 - 8,39	2,03 - 18,3	1,09 - 18,2	-	-	(Ferguson *et al.* 2001b)
Chine	-	1,00 - 16,6	-	-	-	-	(Li *et al.* 2004b)
Pays-Bas	-	0,08 - 120	0,09 - 95,0		-	-	(Jonkers *et al.* 2005)
Pays-Bas	-	0,02 - 20,0	0,09 - 88,0		-	-	(Jonkers *et al.* 2005)
Pays-Bas	0,005 - 0,05	<LOQ - 4,10	<LOQ - 22,0		-	-	(Vethaak *et al.* 2005)
Italie	<LOQ - 0,64	0,24 - 7,32	-	-	-	-	(Patrolecco *et al.* 2006)
France	-	0,29 - 7,11	0,04 - 0,69	0,02 - 0,76	0,02 - 0,51	-	(Cailleaud *et al.* 2007)
Europe	-	0,02 - 0,18	0,02 - 0,12	<LOQ - 0,10	-	<LOQ - 0,003	(Micic et Hofmann 2009)
Grèce	0,02 - 1,7	0,41 - 4,98	0,96 - 17,9	0,39 - 5,75	-	0,03 - 0,36	(Arditsoglou et Voutsa 2010)
Min	0,005	0,02		0,02		<LOQ	
Max	0,64	120		95,0		0,36	n = 10
Med	0,03	0,85		0,34		0,03	

La présence de 4-NP et 4-t-OP dans les MES est souvent reliée à l'affinité de ces composés pour le carbone organique. Cette affinité peut se traduire par l'intermédiaire du K_{oc} ($C_{MES}/C_{dissous}/f_{oc}$) où f_{oc} est la fraction de carbone organique présent dans les MES. Les log K_{oc} retrouvés par Isobe *et al.* (2001) varient entre 4,7 et 6,1 pour le 4-NP et entre 4,1 et 5,6 pour le 4-t-OP. Sekela *et al.* (1999) trouvent des valeurs de log K_{oc} pour le 4-NP variant entre 4,7 et 5,6 tandis que Johnson *et al.* (1998) annoncent des valeurs de 3,5 à 5,6 pour le 4-t-OP. Isobe *et al.* (2001) concluent que les log K_{oc} retrouvés pour les MES des eaux de surface ne s'expliquent pas entièrement à partir des interactions hydrophobes (log K_{ow}), mais que des interactions d'une autre nature vont également contrôler leur présence dans la phase particulaire.

Toutes les études traitant de la répartition dissous-particulaire des alkylphénols et du BPA sont cohérentes et annoncent que la phase dissoute est prépondérante (Isobe *et al.* 2001; Cailleaud *et al.* 2007; Arditsoglou et Voutsa 2010). Isobe *et al.* (2001) estiment que les MES ne représentent, que 23 % et 8 % des concentrations totales de 4-NP et 4-t-OP dans les eaux de surface. Les MES ne contribueraient que faiblement à la contamination des eaux de surface, mais vont alimenter le compartiment sédimentaire et contribuer à sa contamination.

La volatilisation est également susceptible d'affecter le devenir du 4-NP dans les eaux de surface. Seul le 4-NP a fait l'objet d'études de volatilisation dans les estuaires ou les baies. Van Ry *et al.* (2000) ont mis en évidence que la volatilisation était un facteur prépondérant dans le devenir du 4-NP dans l'estuaire du fleuve Hudson aux USA. Les auteurs expliquent que l'importance de la volatilisation provient d'une surface d'échange air-eau importante à l'estuaire. Plus en amont dans la rivière, la volatilisation n'a plus la même importance car la surface d'échange est diminuée (Van Ry *et al.* 2000a).

6.3 Niveaux dans les sédiments

La contamination des sédiments par les alkylphénols et le BPA est essentiellement issue de la sédimentation des MES (Isobe *et al.* 2001). Peng *et al.* (2007) ont estimé que dans la rivière des Perles en Chine, le flux de déposition de 4-NP, dans les sédiments, est de 140 ng.cm^{-2}.an^{-1} à 280 ng.cm^{-2}.an^{-1} et celui du BPA de 2 ng.cm^{-2}.an^{-1} à 4 ng.cm^{-2}.an^{-1}. Dans l'environnement aquatique, les sédiments vont agir comme un puits d'alkylphénols et de BPA, et ainsi contribuer à les stocker durablement (Peng *et al.* 2007). Pour ces raisons, ce compartiment a été largement étudié avec trente-cinq références disponibles actuellement (Tableau I-24). Les références sont classées par ordre chronologique de publication.

Tableau I-24 : Teneurs (µg.g^{-1}) en alkylphénols et bisphénol A dans les sédiments

Pays	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
Allemagne	-	-	0,80	0,70	-	-	(Marcomini *et al.* 1987)
Espagne	-	-	2,40	1,20	-	-	(Grifoll *et al.* 1990)
Italie	-	-	<LOQ - 0,08	<LOQ - 0,02	-	-	(Marcomini *et al.* 1990)
Suisse	-	-	0,10 - 8,85	<LOQ - 2,72	-	-	(Ahel *et al.* 1991)
USA	-	<LOQ - 2,96	-	-	-	-	(Naylor *et al.* 1992)
Canada	-	0,17 - 72,0	<LOQ - 3,80		-	<LOQ - 1,8	(Bennie *et al.* 1997)
USA	-	<LOQ - 37,0	-	-	-	-	(Bennett et Metcalfe 1998)
Angleterre	-	0,10 - 15,0	-	-	-	-	(Blackburn *et al.* 1999)
Angleterre	-	0,03 - 9,05	0,12 - 3,97		-	0,002 - 0,34	(Lye *et al.* 1999)
Corée du Sud	-	0,11 - 3,89	-	-	-	-	(Khim *et al.* 1999)
Japon	-	<LOQ - 5,54	-	-	-	-	(Yamashita *et al.* 2000)
Japon	-	0,03 - 13,0	-	-	-	0,003 - 0,05	(Isobe *et al.* 2001)
USA	-	<LOQ - 13,7	2,12	1,02	-	0,002 - 0,008	(Ferguson *et al.* 2001c)
France	-	0,02 - 3,00	-	-	-	-	(Fernet *et al.* 2003)
USA	-	<LOQ - 1,08	<LOQ - 0,32	<LOQ - 0,20	-	-	(Ferguson *et al.* 2001b)
Italie	-	0,04 - 0,60	-	-	-	-	(Guidotti 2004)
Japon	-	0,05 - 0,80	<LOQ - 2,60		-	-	(Mibu *et al.* 2004)
Pays-Bas	<LOQ - 0,04	<LOQ - 3,80	<LOQ - 2,80		-	<LOQ - 0,03	(Vethaak *et al.* 2005)
Espagne	-	0,14 - 1,10	<LOQ - 1,51		-	-	(Cortazar *et al.* 2005a)
Japon	0,04	<LOQ - 4,56	-	-	-	-	(Hashimoto *et al.* 2005)
France	-	0,05 - 15,0	-	-	-	-	(Quenea et Abarnou 2005)
Chine	-	0,06 - 0,57	-	-	-	0,001 - 0,02	(Chen *et al.* 2005)
Espagne	-	0,89 - 2,3	-	-	-	0,03 - 0,10	(Lacorte *et al.* 2006)
Corée du Sud	<LOQ - 0,19	0,03 - 0,34	-	-	-	0,03 - 0,08	(Koh *et al.* 2006)
Chine	-	2,5 - 7,8	-	-	-	0,001 - 0,09	(Chen *et al.* 2006)
Taïwan	-	0,13 - 0,19	-	-	-	0,03 - 0,05	(Cheng *et al.* 2006)
Chine	0,001 - 0,01	0,08 - 0,70	-	-	-	-	(Peng *et al.* 2007)
Japon	-	<LOQ - 20,7	-	-	-	-	(Kurihara *et al.* 2007)
USA	-	<LOQ - 1,75	<LOQ - 1,75	<LOQ - 0,69	-	<LOQ - 0,02	(Mayer *et al.* 2007)
Corée du Sud	-	0,11 - 0,47	-	-	-	-	(Moon *et al.* 2009)
Chine	-	0,34 - 1,03	0,42 - 2,38	0,53 - 6,17	0,13 - 0,95	1,61 - 2,23	(Yu *et al.* 2009)
Chine	-	<LOQ - 1,00	-	-	-	-	(Wang *et al.* 2010)
Espagne	-	<LOQ - 0,08	-	<LOQ - 0,03	<LOQ - 0,24	<LOQ - 0,53	(Brix *et al.* 2010)
Espagne	0,06	0,07 - 5,9	-	-	-	0,001 - 0,14	(Navarro-Ortega *et al.* 2010)
Chine	-	0,11 - 16,2	-	-	-	-	(Gong *et al.* 2011)
Chine	0,18	0,03	0,44	0,16	-	0,02	(Wang *et al.* 2011)
Min	0,001	0,02		0,01		0,001	
Max	0,19	72,0		11,7		2,23	n = 35
Med	0,04	0,62		0,66		0,1	

Les résultats du Tableau I-24 mettent en évidence que les teneurs retrouvées dans les sédiments sont légèrement plus faibles que celles des MES, mais restent dans des gammes proches. Comme pour les MES, les sédiments sont dominés par le 4-NP (teneurs allant de 0,02 µg.g^{-1} à 72 µg.g^{-1} ; la médiane étant 0,62 µg.g^{-1}). Cette prédominance du 4-NP est également due à son importante présence dans les eaux de surface et sa forte affinité pour les particules (Isobe *et al.* 2001). Les teneurs en BPA et 4-t-OP retrouvées dans les sédiments sont nettement plus faibles que celles du 4-NP et varient de 0,001 µg.g^{-1} à 0,19 µg.g^{-1} avec une médiane de 0,04 µg.g^{-1} pour le BPA et entre 0,001 µg.g^{-1} et 2,3 µg.g^{-1} avec une médiane à 0,1 µg.g^{-1} pour le 4-t-OP. La faible présence du BPA dans les sédiments provient de sa bonne solubilité (entre 120 mg.L^{-1} et 300 mg.L^{-1}) couplée à une plus faible hydrophobicité (log K_{ow} 2,2 à 3,8) (Tableau I-3). Pour le 4-t-OP, les faibles teneurs reflètent sa faible présence dans l'environnement.

Comme pour les eaux de surface, une variabilité spatiale forte des teneurs en 4-NP des sédiments a été mise en évidence par Chen *et al.* (2006). Alors que les sédiments collectés proche des sources urbaines présentent des teneurs en 4-NP importantes allant de 2,5 $\mu g.g^{-1}$ à 7,8 $\mu g.g^{-1}$, les sédiments collectés sur des sites amont (entre 0,11 $\mu g.g^{-1}$ et 0,44 $\mu g.g^{-1}$) ou proche des estuaires (entre 0,056 $\mu g.g^{-1}$ et 0,571 $\mu g.g^{-1}$) sont nettement moins contaminés (Chen *et al.* 2006). Les auteurs montrent donc que les sources urbaines telles que les rejets de STEP vont fortement conditionner la présence du 4-NP, du BPA et du 4-t-OP dans les sédiments. Un constat similaire a été observé en Espagne sur l'Ebre (Navarro-Ortega *et al.* 2010).

L'analyse de carottes sédimentaires de la rivière des Perles en Chine et du bassin de la Seine ont permis d'évaluer la contamination en 4-NP et BPA à partir de 1942 (Peng *et al.* 2007; Ayrault *et al.* 2009). Ces résultats témoignent de la très bonne conservation de ces deux composés dans les sédiments sur plusieurs décennies.

Bien qu'aucune étude ne traite de la remobilisation du 4-NP et du BPA stockés dans les sédiments, des études ont constaté que les phénomènes de bioturbation et de remise en suspension des sédiments (par les passages de bateaux) pouvaient permettre de remobiliser des métaux (Zoumis *et al.* 2001), des HAPs (Feng *et al.* 2007) ou des PCBs (Hedman *et al.* 2009). Dans ces conditions, les sédiments sont susceptibles de relarguer des alkylphénols et du BPA.

En définitive, les sédiments vont pouvoir agir dans le milieu récepteur comme un puit de 4-NP et de BPA, mais sous certaines conditions, ces derniers pourraient bien devenir des sources de polluants contribuant à une pollution diffuse des cours d'eau.

6.4 Niveaux dans les sols

Peu d'études sont disponibles sur les teneurs en alkylphénols et en BPA dans les sols. Le Tableau I-25 regroupe les teneurs retrouvées pour les neuf références disponibles. Ces références traitent aussi bien des sols agricoles amendés que des sols urbains.

De manière générale, les sols présentent des teneurs en 4-NP allant de 0,01 $\mu g.g^{-1}$ à 9 $\mu g.g^{-1}$. Les précurseurs sont également peu concentrés dans les sols avec des teneurs inférieures à 1,2 $\mu g.g^{-1}$. A l'heure actuelle aucune étude n'a été trouvée prouvant la présence du 4-t-OP dans les sols urbains ou agricoles.

La comparaison des teneurs en 4-NP des sols agricoles (entre 0,01 $\mu g.g^{-1}$ et 4,70 $\mu g.g^{-1}$) et des sols urbains (entre 0,05 $\mu g.g^{-1}$ et 9,0 $\mu g.g^{-1}$), faite à partir du Tableau I-25, révèle que la contamination de ces deux types de sols est similaire à travers le monde.

Selon Andreu *et al.* (2007), la présence de 4-NP dans les sols agricoles est essentiellement due à l'amendement de boues de stations d'épuration globalement très contaminées (teneurs de 4-NP variant entre 128 $\mu g.g^{-1}$ et 2 500 $\mu g.g^{-1}$). Toutefois, les retombées atmosphériques sont des sources non négligeables de contamination des sols par le 4-NP et le 4-t-OP (Bressy *et al.* 2012). Au niveau urbain, les sols peuvent être contaminés par différentes sources tels les déchets, les eaux de ruissellement ou encore l'entretien des surfaces urbaines (détergents) (Weltin *et al.* 2002).

Tableau I-25 : Teneurs (µg.g^{-1}) en alkylphénols et bisphénol A dans les sols

Pays	Types	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	Références
Allemagne	Sol agricole	-	4,70	1,20	-	-	-	(Marcomini *et al.* 1989)
Danemark	Sol agricole	-	0,30 - 1,00	-	-	-	-	(Torslov *et al.* 1997)
Danemark	Sol agricole	-	0,01	0,01	-	-	-	(Jensen et Krogh 1997)
Allemagne	Sol urbain	-	0,22	-	-	-	-	(Weltin *et al.* 2002)
Suède	Sol urbain	-	0,05 - 9,00	-	-	-	-	(Swedish ERI 2003)
Danemark	Sol urbain	-	1,40 - 1,60	-	-	-	-	(Danish EPA 2003)
Espagne	Sol amendé	-	0,14 - 0,50	<LOQ - 0,33		-	-	(Andreu *et al.* 2007)
Angleterre	Sol amendé	-	0,18 - 0,23	-	-	-	-	(Sjöström *et al.* 2008)
Espagne	Sol agricole	0,09 - 0,11	-	-	-	-	-	(Sanchez-Brunete *et al.* 2009)
Espagne	Site industriel	0,09 - 0,10	-	-	-	-	-	(Sanchez-Brunete *et al.* 2009)
	Min	0,09	0,01		0,01		-	
	Max	0,11	9,00		1,20		-	n = 9
	Med	0,10	1,62		0,46		-	

Les teneurs de 4-NP retrouvées dans les sols sont plus faibles que celles présentes dans les sédiments. Ceci peut s'expliquer par l'existence de processus qui vont réguler sa présence dans les sols comme la biodégradation ou la volatilisation. Selon Soares *et al.* (2008), la volatilisation dans les sols est mineure face à la biodégradation. Marcomini *et al.* (1989) ont montré qu'en un mois, la biodégradation permettait de réduire de 80 % la présence du 4-NP dans les sols. Toutefois, les auteurs précisent que les 20 % de 4-NP restant au-delà d'un mois sont réfractaires à la biodégradation et persistent dans le sol même après un an. La partie du 4-NP réfractaire à la biodégradation dans les sols est généralement celle liée aux substances humiques (Bosma *et al.* 1997)

Bien que peu d'études traitent de la présence du BPA dans les sols, certaines s'intéressent à sa présence dans les sites d'enfouissement de déchets (Asakura *et al.* 2004; Lin et Li 2009). Les deux études ont montré que les lixiviats provenant de ces sites d'enfouissement contenaient de très fortes concentrations en BPA (entre 70 ng.L^{-1} et 228.10^{3} ng.L^{-1}). Ces teneurs montrent, qu'à une échelle locale, les sites d'enfouissement peuvent relarguer du BPA et potentiellement contaminer les sols environnant. Hormis, les sites d'enfouissement, Sanchez-Brunete *et al.* (2009) ont souligné qu'il n'y avait aucune différence notable de contamination par le BPA entre les sols agricoles et les sols industriels. Les auteurs concluent que la pollution des sols ne proviendrait peut être pas de l'usage pour lequel ils sont destinés, mais d'une pollution plus globale de l'environnement.

7 Conclusions

Cette étude bibliographique met en évidence que les alkylphénols et le bisphénol A sont des molécules très largement utilisées industriellement pour des applications multiples. On retrouve ainsi, les alkylphénols dans les détergents, l'industrie textile ou encore les ciments, alors que le BPA est utilisé dans la fabrication de plastiques polycarbonates ou de résines époxydes, tous deux utilisés dans plus d'une centaine d'applications urbaines.

Ces composés ont un impact fort sur les organismes aquatiques en raison de leur toxicité ou de leur potentiel œstrogénique. Toutefois, leur forte biodégradabilité en milieu aérobie les rend peu persistants dans l'environnement (de l'ordre de la semaine). Seuls les sédiments anoxiques permettent un stockage à long terme des alkylphénols et du BPA.

La présence de ces composés dans l'environnement a fait l'objet d'une grande attention depuis les années 1990. Dans le cas des alkylphénols, l'accent est fortement porté sur le 4-NP et le 4-t-OP, réglementés dans les eaux de surface, tandis que peu d'études s'intéressent aux précurseurs éthoxylés (NP_1EO et NP_2EO) et moins encore à l'acide nonylphénoxy acétique (NP_1EC). Les matrices les plus étudiées sont les eaux usées (n = 20), les rejets de STEP (n = 32), les eaux de surface (n = 42) et les sédiments (n = 35). Ces études ont permis de révéler des niveaux de contamination en alkylphénols et bisphénol A dans ces matrices aqueuses variant d'une dizaine de $ng.L^{-1}$ à plusieurs centaines de $\mu g.L^{-1}$, tandis que les teneurs dans les sédiments varient entre 0,001 $\mu g.g^{-1}$ à près de 100 $\mu g.g^{-1}$. Cependant des matrices comme les surverses unitaires de temps de pluie (n = 5), les eaux des exutoires pluviaux (n = 6), l'atmosphère (n = 8), les eaux de pluie (n = 7) et les sols (n = 9) ont bénéficié de moins d'attention. Les quelques études traitant de ces matrices ont pourtant mis en évidence leur contamination (plusieurs milliers de $ng.L^{-1}$) et l'intérêt qu'elles peuvent représenter dans le cycle urbain ou environnemental des alkylphénols et du BPA. De plus, la majeure partie des études disponibles ne traitent qu'une ou deux matrices environnementales et/ou urbaines prise séparemmennt. Actuellement, seule l'étude de Vethaak *et al.* (2005) analyse la plupart des matrices environnementales et urbaines aux Pays-Bas, offrant ainsi une vision globale de la contamination d'un bassin versant par ces composés. Faute de données pour certaines sources et compartiments environnementaux, il apparaît aujourd'hui difficile d'appréhender le cycle global de ces contaminants à l'échelle d'un bassin versant, comme celui de la Seine.

Enfin, en dépit du nombre important de références disponibles sur la présence des alkylphénols et du bisphénol A dans les environnements urbains et naturels, à ce jour, seules les études de Cailleaud *et al.* (2007) et Lardy-Fontan (2008) sont disponibles sur la Seine. Ces études traitent des concentrations des composés nonylphénoliques à l'estuaire du fleuve. Ainsi, malgré nos recherches, il semble qu'aucune étude traitant des concentrations environnementales des alkylphénols et du bisphénol A dans la partie amont du bassin de la Seine ne soit disponible. Ce bassin revêt pourtant un intérêt majeur en intégrant la région Île-de-France et l'agglomération parisienne (plus de 12 millions d'habitants). En outre, Jugan *et al.* (2009) ont montré que l'eau de la Seine au niveau de Paris était capable d'induire une réponse œstrogénique partiellement due à la présence de 4-NP, 4-t-OP et BPA. A travers le monde, très peu d'études traitent de l'impact d'agglomérations aussi importantes que Paris et sa banlieue sur leur environnement. Les villes de Tokyo et New-York ont été étudiées à quelques reprises, mais aucune étude n'est disponible sur des villes européennes aussi importantes que Paris.

En conclusion, cette étude bibliographique prouve définitivement l'importance de comprendre les sources et le comportement des alkylphénols et du bisphénol A dans l'environnement, et plus particulièrement dans le contexte de l'agglomération parisienne. A

cette fin, il est indispensable d'étudier, dans un premier temps, les niveaux de ces composés dans les matrices urbaines (rejets de STEP, surverses unitaires de temps de pluie, eaux des exutoires pluviaux) et dans les matrices environnementales (eaux de surface, sols) à l'échelle de l'Île-de-France. Dans un second temps, la compréhension du comportement de ces composés dans la Seine passe par l'étude de leur biodégradabilité dans le milieu. Enfin, pour appréhender l'impact et l'influence de l'agglomération parisienne dans la contamination de son environnement, les flux dans le milieu naturel doivent être évalués puis comparés à ceux émis par la ville. Sept alkylphénols dont les composés nonylphénoliques (4-NP, NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC) et octylphénoliques (4-t-OP, OP_1EO et OP_2EO) et le bisphénol A (BPA) ont été considérés.

Chapitre II : Matériels et méthodes

1 Présentation des bassins d'étude

1.1 Présentation du bassin de la Seine

La Seine est un fleuve long de 777 km de sa source, dans le département de la Côte d'Or, jusqu'à son embouchure située au Havre. Son bassin représente une superficie de 78 650 km² dont le climat est considéré comme pluvial océanique. Ses principaux affluents sont l'Aube, l'Yonne, la Marne et l'Oise. La Seine est considérée comme un fleuve à faible débit avec un débit moyen à l'embouchure de 593 $m^3.s^{-1}$, à comparer avec les autres fleuves français (Loire : 930 $m^3.s^{-1}$; Rhône : 1 700 $m^3.s^{-1}$) ou européens (Rhin : 2 300 $m^3.s^{-1}$; Danube : 6 500 $m^3.s^{-1}$). Dans sa partie amont, le bassin de la Seine intègre la région Île-de-France (12 000 km² soit environ 15 % du bassin de la Seine) (Figure II-1).

.

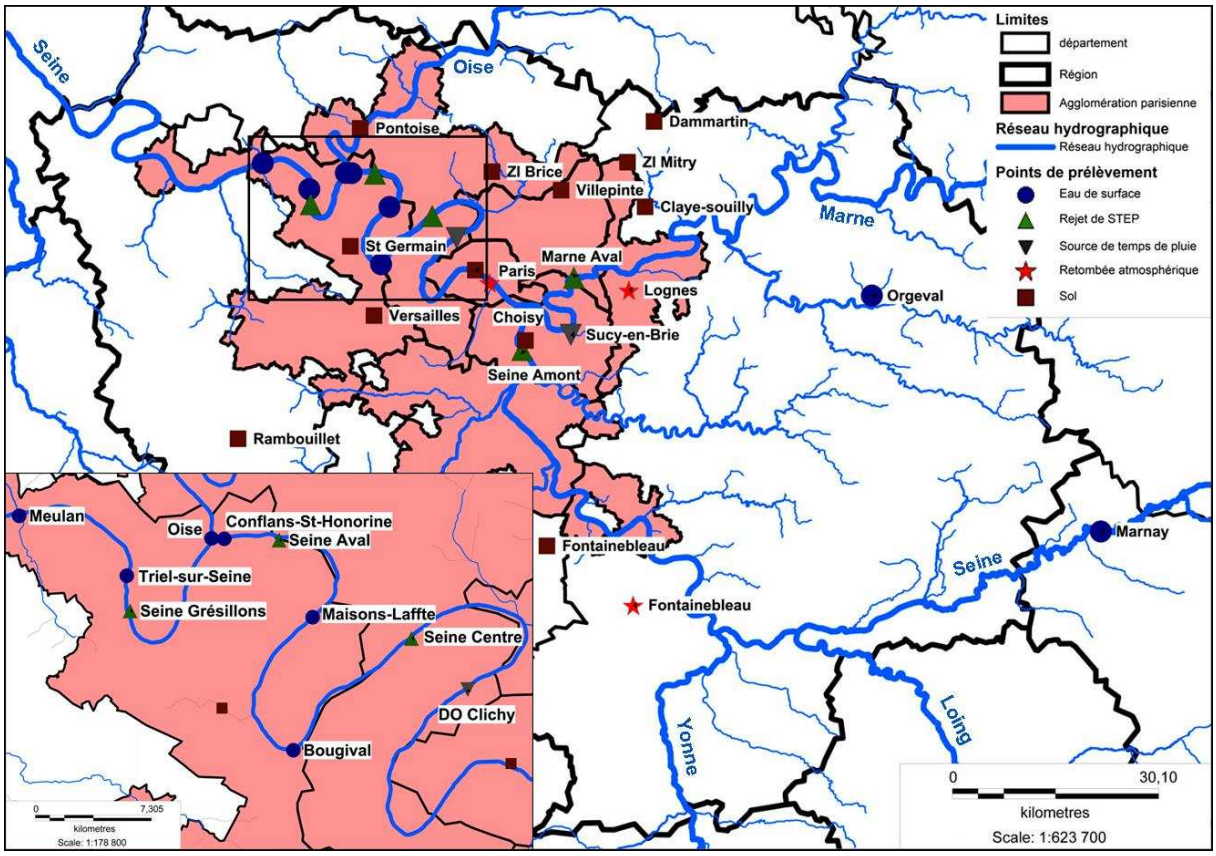


Figure II-1 : Bassin amont de la Seine et sites de prélèvement en IDF.

Selon l'INSEE, le PIB de la région Île-de-France (IDF) représente 30% de celui de l'ensemble du territoire français. Ce dynamisme de l'IDF est essentiellement attribuable à l'industrie (IDF ≈ 20 % des revenus industriels de la France), mais aussi des services marchands (IDF ≈ 35 % des revenus marchands) tandis que l'agriculture est très faible (IDF ≈ 2 % des revenus agricoles) (INSEE 2010). Le mode d'occupation des sols (IAU IDF 2008) indique que les sols de la région sont distribués entre l'agriculture (54 % de la superficie), les forêts (20 %), les zones urbaines (24 %) et les étendues d'eau telles que les lacs et les cours d'eau (2 %). L'agglomération parisienne avec une superficie estimée à 2 565 km² compte une population supérieure à 10,3 millions d'habitants en 2009 (INSEE 2011).

Comme indiqué sur la Figure II-1, la Seine traverse l'agglomération parisienne. Au cours de sa traversée, le fleuve va recevoir les eaux usées traitées générées pas les activités

urbaines (27 $m^3.s^{-1}$ rejetés par les STEP parisiennes), faiblement diluées par le débit du fleuve (débit moyen annuel à Paris-Austerlitz : 301 $m^3.s^{-1}$; Banque hydro : http://www.hydro.eaufrance.fr). Les chroniques de débits moyens mensuels de la Seine à Marnay (Banque hydro station Pont-sur-Seine) et à Paris (station Paris-Austerlitz) pour l'année 2010, année pour laquelle la majeure partie de nos campagnes d'échantillonnage sur l'axe Seine a été effectuée, sont représentées sur la Figure II-2.

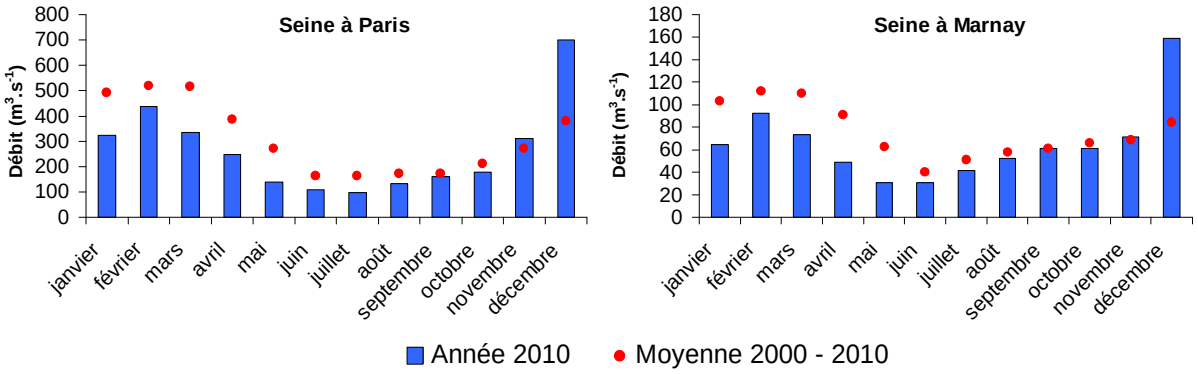


Figure II-2 : Chronique de débits moyens mensuels de la Seine à Marnay et Paris en 2010

La chronique de débit mensuel de la Seine en 2010 est plus faible que celles observées en moyenne entre 2000 et 2010 (sauf pour la crue de décembre). En 2010 et en période de hautes eaux (janvier-février), le débit moyen mensuel de la Seine peut atteindre 120 $m^3.s^{-1}$ à Marnay et 530 $m^3.s^{-1}$ à Paris, tandis qu'en étiage (juin à août) le débit moyen mensuel avoisine 30 $m^3.s^{-1}$ à Marnay et 100 $m^3.s^{-1}$ à Paris. Durant l'année 2010, les débits moyens mensuels les plus faibles ont été enregistrés en juin pour Marnay (31 $m^3.s^{-1}$) et en juillet pour Paris (97 $m^3.s^{-1}$) tandis que les débits moyens mensuels les plus importants ont été enregistrés au cours de la crue de décembre 2010 (Marnay : 159 $m^3.s^{-1}$; Paris : 700 $m^3.s^{-1}$).

1.2 Présentation du bassin de l'Orgeval

L'Orgeval est un affluent du Grand Morin (Seine-et-Marne), lui-même affluent de la Marne. Le bassin versant de l'Orgeval est situé à 50 km à l'ouest de l'agglomération parisienne (Figure II-1) et couvre une superficie de 104 km². Ce bassin est typique du plateau de la Brie : l'agriculture occupe 81 % de sa superficie, les forêts 18 % tandis que les routes et les villages comptent pour moins de 1 % (Figure II-3). Dans le cadre de cette étude, le bassin de l'Orgeval a été sélectionné pour représenter les têtes de bassin, souvent peu impactés par les activités urbaines. Ce bassin est également un site atelier du PIREN-Seine.

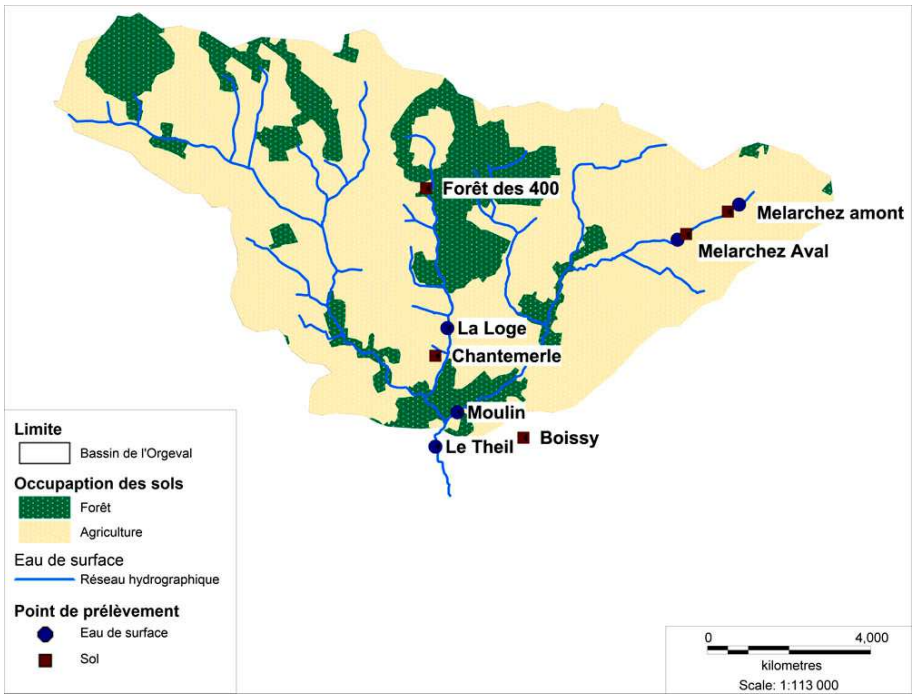


Figure II-3 : Sites de prélèvement sur le bassin de l'Orgeval

Ce bassin versant expérimental est instrumenté depuis 50 ans par l'IRSTEA (Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture ; ex-Cemagref) dans le cadre du GIS-Oracle. La chronique de débits (en $L.s^{-1}$) de l'Orgeval au Theil durant l'année 2011 est visible Figure II-4.

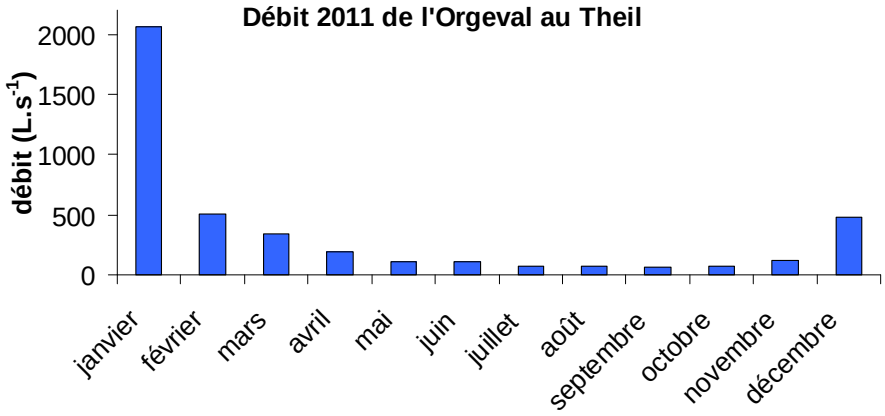


Figure II-4 : Chronique de débits mensuels ($L.s^{-1}$) de l'Orgeval à Le Theil durant l'année 2011

2 Etude du bassin versant de la Seine

2.1 Retombées atmosphériques totales (RAT)

Les retombées atmosphériques totales ont été étudiées dans le cadre du projet de recherche EndocrinAir qui s'inscrit dans le Programme National de Recherche sur les Perturbateur Endocrinien (PNRPE). Les retombées atmosphériques totales ont été prélevées à Paris dans le 5ème arrondissement (Université Pierre et Marie Curie) dans une zone fortement urbanisée, à Lognes en zone périurbaine et dans la forêt de Fontainebleau. Ces sites ont été sélectionnés afin d'évaluer la spatialisation des retombées atmosphériques entre différentes zones ainsi que l'impact de la proximité des sources urbaines. Au total, douze campagnes ont été réalisées entre le 1er juin 2010 et le 6 mars 2012. Sur ces douze campagnes, la station de Paris a été échantillonnée 12 fois, Fontainebleau 6 fois et Lognes 6 fois. Les caractéristiques des campagnes sont présentées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques des campagnes des retombées atmosphériques totales

Campagnes	Stations	Sur la durée de la campagne			Préleveur
		mm pluie totale	Jours sans pluie	Nb pluies	
01/06/10 au 16/06/10	Paris 1 +Font* 1	56,4	12	3	
16/06/10 au 30/06/10	Paris 2 + Font 2	5,6	14	1	
30/06/10 au 13/07/10	Paris 3 + Font 3	30,0	12	3	
06/01/11 au 20/01/11	Paris 4 + Font 4	39,9	8	6	
20/01/11 au 01/02/11	Paris 5 + Font 5	8,9	7	2	
02/02/11 au 17/02/11	Paris 6 + Font 6	5,6	12	3	
01/06/11 au 14/06/11	Paris 7 + Lognes 1	42,6	12	2	
15/06/11au 28/06/11	Paris 8 + Lognes 2	34,3	9	6	
29/06/11 au 12/07/11	Paris 9 + Lognes 3	6,6	12	2	
22/09/11 au 04/10/11	Paris 10 + Lognes 4	0	13	0	
08/10/11 au 20/10/11	Paris 11 + Lognes 5	17	11	3	
21/10/11 au 02/11/11	Paris 12 + Lognes 6	18,5	11	2	

* Font : Fontainebleau

Les retombées atmosphériques totales ont été étudiées pour chaque campagne sur une période de 15 jours. Elles ont été échantillonnées au moyen d'un collecteur en acier inoxydable (S = 0,5 m²) et des bouteilles en aluminium de 10 L. Les bouteilles d'aluminium, totalement opaques à la lumière, assurent qu'aucune photodégradation ne se produit durant la période d'échantillonnage. Comme l'étude des retombées atmosphériques était partagée entre plusieurs laboratoires, seule une aliquote du volume collecté était disponible pour l'analyse des alkylphénols et bisphénol A (environ 250 mL). Ce volume est suffisant pour une analyse de la phase dissoute, mais ne permet pas de récupérer suffisamment de MES pour pouvoir analyser les particules. En conséquence, les résultats des retombées atmosphériques totales ne porteront que sur la phase dissoute.

2.2 Etude des sols franciliens

Au niveau de l'Île-de-France, douze sols ont été considérés (Figure II-1). Afin de couvrir leur diversité, quatre sols ont été prélevés dans des zones urbaines denses, un en zone industrielle, trois en zones urbaines peu denses, deux dans des parcs, et enfin deux dans des sous-bois. Selon les données de Météo France, les vents dominants en IDF vont du sud-ouest vers le nord-est. Afin de vérifier si la pollution atmosphérique peut avoir une influence sur la

pollution des sols, la majorité des douze sols échantillonnés en IDF ont été positionnés sur un axe sud-ouest / nord-est par rapport à Paris (Figure II-1).

Les sols ont été prélevés au moyen d'une tarière sur les dix premiers centimètres du sol. Dans l'objectif de s'affranchir de l'hétérogénéité spatiale des sols sur un même site, trois points situés dans un rayon de 10 mètres ont été échantillonnés puis homogénéisés. Le

Tableau II-2 récapitule les sols considérés (position, et type de terrain).

Tableau II-2 : Descriptions des sols prélevés

Sites	Latitudes	Longitudes	Descriptions
Claye-Souilly	48°56'40.50"N	2°39'54.71"E	Zone urbaine denses ou industrielles
Paris	48°51'44.67"N	2°19' 41.98"E	
Villepinte	48°57'59.78"N	2°29'54.59"E	
Zl Mitry Compans	49°00'10.20"N	2°37'49.29"E	
ZI Brice sous forêt	48°59'27.19"N	2°21'41.02"E	
Choisy-le-Roi	48°46'13.85"N	2°25'40.03"E	Zones résidentielles
Versailles	48°48'10.56"N	2°07'41.73"E	
Dammartin en Goële	49°03'21.13"N	2°41'00.28"E	
Pontoise	49°02'49.87"N	2°06'00.26"E	
St Germain en Laye	48°53'36.40"N	2°04'52.11"E	
Rambouillet	48°38'28.82"N	1°51'39.73"E	Forêts
Fontainebleau	48°30'09.19"N	2°28'09.27"E	

2.3 Etude d'une tête de bassin, cas de l'Orgeval

2.3.1 Eaux de surface

Au niveau du bassin de l'Orgeval, les eaux de surface ont été échantillonnées en 5 points (Figure II-3). Les deux premiers points, Mélarchez amont et Mélarchez aval, drainent un sous bassin caractérisé par de l'agriculture intensive. Le troisième point, La Loge, possède un bassin essentiellement forestier (Forêt des Quatre-Cents). Enfin les deux derniers points, Moulin-des-Avennelles et Le Theil sont situé à l'aval du bassin versant.

Les eaux de surface ont été prélevées au cours de 4 campagnes de prélèvements effectuées les 02/03/2011, 30/06/2011, 05/10/2011 et 24/04/2012. L'objectif de ces 4 campagnes est d'évaluer, d'une part, les niveaux de concentrations retrouvées dans un bassin très faiblement urbanisé et, d'autre part, l'impact possible des activités agricoles sur les secteurs amont du bassin de la Seine (pour rappel, les alkylphénols peuvent être utilisés dans certaines formulations de pesticides).

Comme pour le bassin de la Seine, les eaux de surface du bassin de l'Orgeval ont été échantillonnées ponctuellement et manuellement à l'aide de bouteilles en verre brun de 2 L pour l'analyse des alkylphénols et bisphénol A et d'une bouteille de 1 L en verre pour les paramètres globaux.

2.3.2 Sols

Le projet intitulé : Rémanence des contaminants organiques dans le bassin de la Seine (CORBASSE), qui s'inscrit dans le programme PIREN-Seine, s'intéresse à la pollution des bassins amont (Orgeval) par les HAPs (Gateuille 2013). Dans le cadre de ce projet, les sols du bassin de l'Orgeval ont été échantillonnés tous les trimestres en 2011 et 2012, à l'aide de tarières sur les dix premiers centimètres. Afin de s'affranchir de l'hétérogénéité des sols, dix échantillons sont prélevés sur chaque site dans un rayon de 30 m, puis homogénéisés.

Dans cette étude, cinq sols ont été échantillonnés au cours d'une campagne réalisée le 22/02/2011 (Figure II-3). Les points Mélarchez aval et Mélarchez amont caractérisent les sols agricoles intensifs. Le point de Chantemerle a été prélevé sur une parcelle d'agriculture

biologique (supposée sans traitement phytosanitaire). Le prélèvement dans la Forêt des Quatre-Cents a été effectué sur un sol forestier considéré comme non impacté par les activités humaines (agriculture ou urbain). Enfin le dernier point de prélèvement a été effectué à Boissy-le-Châtel dans une zone résidentielle modérément urbanisée.

Les objectifs de l'étude des sols du bassin de l'Orgeval sont identiques à ceux des eaux de surface, à savoir : évaluer l'imprégnation des sols d'un bassin amont et l'impact des activités agricoles sur cette imprégnation.

2.4 Etude des sources urbaines

Au niveau de l'agglomération parisienne, le traitement des eaux usées est géré majoritairement par le Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP). Quotidiennement, le SIAAP traite en moyenne 2,4 millions de m^3 d'eaux usées (soit 70 % du volume des eaux usées générées par l'IDF) dans cinq stations d'épuration réparties dans l'agglomération parisienne. Dans cette étude, les rejets de ces cinq stations d'épuration par temps sec, ainsi que les SUTP et les eaux des exutoires pluviaux ont fait l'objet de campagnes dans le but de caractériser leurs niveaux de contamination et leurs apports au milieu naturel.

2.4.1 Rejets de stations d'épuration

a) Description des STEP

Les cinq stations d'épuration considérées dans cette étude sont Seine Amont (SAM), Marne Aval (MAV), Seine Centre (SEC), Seine Aval (SAV) et Seine Grésillons (SEG) (Figure II-1). Leurs caractéristiques techniques sont renseignées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Caractéristiques des STEP étudiées

Stations	Volumes traités (10^3 $m^3.j^{-1}$)	Traitements primaires	Traitements biologiques	Rendements épuratoires (%)			
				DCO	TKN	TN	MES
SAM	387	décantation classique	Boues activées	96	97	74	98
MAV	36	décantation physico-chimique	Biofiltration	93	95	86	97
SEC	243	décantation physico-chimique	Biofiltration	95	96	70	98
SAV	1 666	décantation classique	Boues activées + Biofiltration	86	70	21	91
SEG	82	décantation physico-chimique	Biofiltration	94	92	82	97

Les volumes journaliers traités, présentés dans le Tableau II-3, ont été calculés à partir de données disponibles entre 2005 et 2011 (sauf pour SEG entre 2008 et 2011). Les rendements épuratoires sur la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote Kjeldahl total (TKN) et l'azote total (TN) sont fournis par le SIAAP pour les cinq STEP sur l'année 2011.

Ces cinq STEP sont les plus importantes de la région parisienne, notamment la STEP de SAV qui traite plus de 1,6 millions de m^3 d'eaux usées par jour (1ère STEP d'Europe et 2ème dans le monde). SAM est la deuxième station d'IDF avec 387 000 m^3 d'eaux usées traitées quotidiennement puis SEC avec 243 000 m^3. Enfin les stations MAV et SEG sont moins importantes avec des volumes journaliers inférieurs à 100 000 m^3.

Les procédés de traitement des eaux usées varient selon la station. SAM utilise une décantation classique couplée à un traitement biologique classique par boues activées (pour le traitement du carbone et de l'azote), les stations plus récentes SEC, MAV et SEG sont équipées de décanteurs lamellaires physico-chimiques et de trois étages de biofiltration pour le traitement du carbone et de l'azote (nitrification et dénitrification). Enfin, la station SAV utilise une décantation classique suivie d'un traitement secondaire classique par boues

activées (pour le traitement du carbone) suivi d'un traitement tertiaire par biofiltration (pour le traitement de l'azote). Pour cette station, les effluents sont totalement nitrifiés et partiellement dénitrifiés.

Pour les STEP SAM, SEC, SEG et MAV les rendements épuratoires pour la DCO, le TKN et les MES sont supérieurs à 92 % tandis que les rendements sur l'azote total sont globalement supérieurs à 70 %. Dans le cas de SAV, les rendements épuratoires de la DCO (86 %) du TKN (70%) et des MES (91 %) sont globalement bons mais inférieurs aux autres STEP, tandis que l'abattement de l'azote total est plus faible avec seulement 20 % de rendement. Les abattements plus faibles dans le cas de SAV peuvent provenir d'une part de sa configuration et d'autre part des fortes charges polluantes appliquées chaque jour (1,6 millions de m^3).

b) Description des campagnes

Les rejets des cinq STEP ont été échantillonnés en partenariat avec les équipes techniques de la Direction du Développement et de la Prospective du SIAAP en raison d'une campagne par mois entre janvier et novembre 2011. La répartition des campagnes de prélèvement des rejets de STEP durant l'année 2011 est indiquée sur la Figure II-5.

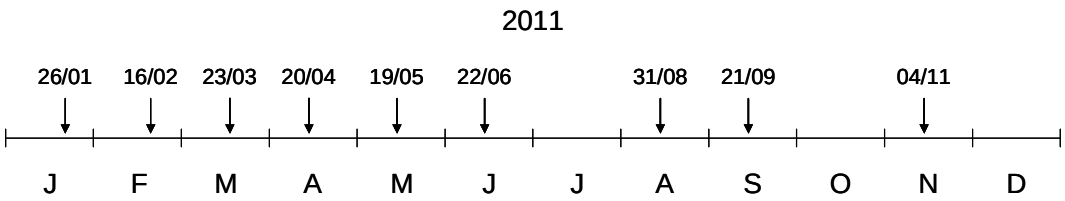


Figure II-5 : Répartition des campagnes de prélèvement des rejets de STEP

Ne pouvant équiper simultanément les cinq STEP d'échantillonneurs automatiques, les cinq rejets ont été échantillonnés ponctuellement à la même date et dans la même tranche horaire (13 h - 16 h) dans des bouteilles en verre brun de 2 L pour l'analyse des alkylphénols et du bisphénol A et des bouteilles en verre de 1 L pour les paramètres globaux (cf. : Chapitre II : § 4). Dans l'objectif d'évaluer l'incertitude liée à un prélèvement ponctuel à une certaine heure de la journée, une campagne a été effectué en juin 2010 avec des prélèvements ponctuels à 13h, 16h, 19h et 22h sur la station de Seine Aval (cf. : Chapitre III : § 6.1.2).

2.4.2 Surverses unitaires de temps de pluie (SUTP)

Les échantillons de SUTP ont été prélevés durant l'année 2010 au niveau du déversoir d'orage (DO) de Clichy géré par le SIAAP. Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'un préleveur automatique (Bühler) équipé de douze bouteilles en verre de 750 mL. Le déclenchement du préleveur est asservi à sur l'ouverture du siphon d'évacuation du déversoir de Clichy. Le préleveur est programmé pour échantillonner 250 mL toutes les 5 min, remplissant une bouteille en un quart d'heure et sur une durée totale de 3 heures. Cette contrainte a été fixée dans la mesure où des volumes importants sont nécessaires pour pouvoir mener en parallèle l'étude sur les polluants prioritaires et la matière organique (Gasperi *et al.* 2011; Matar 2012). La totalité des déversements courts (< 3h) ont été échantillonnés avec un volume suffisant, pour les évènements d'une durée plus longue seules les trois premières heures ont été échantillonnées.

Huit déversements ont été considérés entre juin 2010 et novembre 2010. Les profils des huit déversements sont illustrés sur la Figure II-6. Au laboratoire, un échantillon moyen pondéré est reconstitué à partir du profil de déversement (Figure II-6). Sur cet échantillon pondéré sont analysés à la fois les paramètres globaux, les alkylphénols et le bisphénol A.

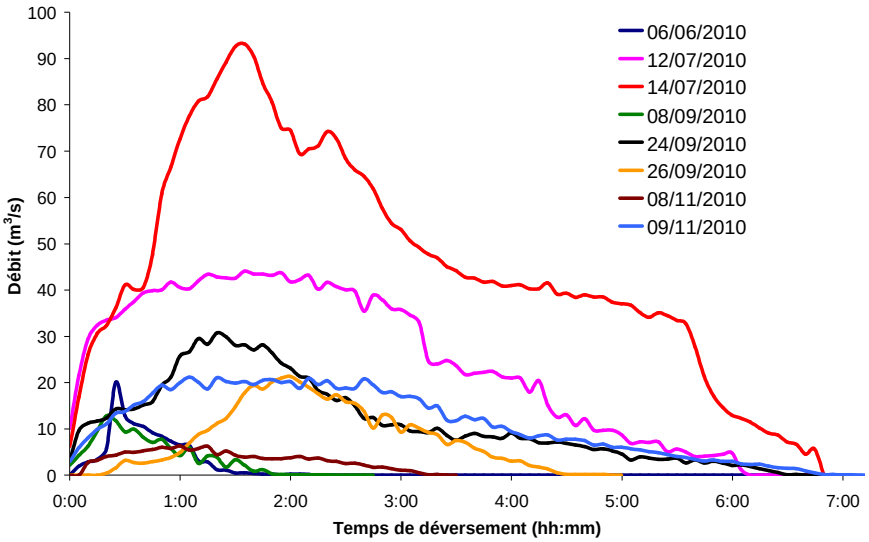


Figure II-6 : Profils des déversements échantillonnés à Clichy en 2010

En 2010 trois déversements faibles (< 100 000 m^3) (06/06, 08/09 et 08/11), moyens (100 000 m^3 à 500 000 m^3) (24/09, 26/09 et 09/11) mais également deux déversements majeurs (> 500 000 m^3) (12/07 et 14/07 qui sont classés parmi les déversements les plus importants de ces cinq dernières années) ont été échantillonnés. Cette répartition est représentative de la répartition de l'ensemble des déversements survenus entre 2005 et 2010. Les caractéristiques des déversements étudiés sont présentées dans le Tableau II-4.

Les volumes déversés par le déversoir d'orage de Clichy ont été obtenus auprès du SIAAP. A l'échelle de l'agglomération parisienne, pour ces mêmes évènements, les volumes totaux déversés sont également donnés (Tableau II-4). Ces volumes prennent en compte l'ensemble des déversoirs d'orage de la petite couronne parisienne (Mairie de Paris, SIAAP, Seine-Saint-Denis, Hauts-de-Seine et Val-de-Marne). Selon l'historique des déversements entre 2005 et 2010, le déversement du 14/07/10 a été le plus important sur cette période. De manière générale, le Tableau II-4 souligne que plus le volume déversé à Clichy est important, plus le volume total déversé est grand. Pour les évènements du 08/09 et 08/11, les déversements de Clichy ne représentent que 7 % et 9 % des SUTP totaux de l'agglomération parisienne contre 30 % pour les six autres évènements.

Tableau II-4 : Caractéristiques des déversements considérés

Campagnes	Volumes Clichy (m^3)	% échantillonné[1]	Volumes totaux (m^3)	Conductivités ($\mu S.cm^{-1}$)	% Eaux pluviales
06/06/10	35 000	100	290 000	449	65 – 70
12/07/10	560 000	73	1 736 000	284	71 – 87
14/07/10	1 005 000	62	4 091 000	201	79 – 95
08/09/10	39 000	100	578 000	380	67 – 77
24/09/10	325 000	75	1 063 000	260	75 – 89
26/09/10	143 000	81	488 000	346	75 – 80
08/11/10	42 000	99	451 000	451	65 – 70
09/11/10	291 000	68	698 000	374	72 - 78

[1] : % échantillonné = Volume déversé durant l'échantillonnage / volume total déversé

Pour chaque déversement, la proportion d'eau de ruissellement a été estimée à partir de la conductivité. En se basant sur une conductivité pour les eaux usées de 1 150 $\mu S.cm^{-1}$ (valeur SIAAP sur ce même site) et une conductivité pour les eaux de ruissellement variant entre 75 $\mu S.cm^{-1}$ et 150 $\mu S.cm^{-1}$ (hypothèses basse et haute, Kafi 2006), la conductivité de

l'échantillon moyen permet d'estimer la proportion d'eau de ruissellement dans les SUTP échantillonnées (Tableau II-4). Les résultats révèlent que la proportion d'eau de ruissellement dans les SUTP varie de 65 % à 95 % selon les hypothèses de calcul.

2.4.3 Eaux des exutoires pluviaux

Les eaux des exutoires pluviaux n'ont pas été étudiées dans le cadre de ce travail. Cependant, afin d'offrir une vision globale de la contamination des sources urbaines, les données générées sur les eaux des exutoires pluviaux dans le cadre du projet INOGEV (2012) (InNOvations pour la Gestion durable de l'Eau en Ville, Projet ANR Ville Durable) ont été considérées et exploitées *a minima.*

Dans ce projet, les eaux des exutoires pluviaux ont été prélevées à l'exutoire du bassin de Sucy-en-Brie (Figure II-1). D'une superficie de 2,6 km², il est considéré comme un bassin périurbain et majoritairement pavillonnaire.

Huit évènements ont été échantillonnés. Le Tableau II-5 regroupe les caractéristiques de ces évènements pluvieux. Les données météorologiques proviennent de la station météo du projet INOGEV placée à Sucy-en-Brie. Parmi les évènements prélevés, les pluies des 16/07/11, 19/07/11, 25/10/11 et 21/05/12 correspondent à des évènements importants avec des précipitations allant de 17,1 mm à 21,6 mm sur des durées comprises entre 5 h et 14 h. Ces épisodes sont également remarquables par leur intensité maximale comprise entre 4,8 $mm.hr^{-1}$ et 14,4 $mm.hr^{-1}$ sur 5 min. Les autres évènements sont moins importants avec des intensités maximales inférieures ou égales à 4,8 $mm.hr^{-1}$ sur 5 min, pour une pluie totale de moins de 10 mm. Le Tableau II-5 indique également le nombre de jours sans pluie précédant chaque évènement pluvieux.

Tableau II-5 : Caractéristiques des évènements pluvieux échantillonnés

Dates	Hauteur totales (mm)	Durées totale (h)	Intensités max sur 5 min ($mm.h^{-1}$)	Jours sans pluie
16/07/11	14,8	5	14,4	5
19/07/11	38,6	14	9,6	3
18/10/11	8,6	11	4,8	9
25/10/11	21,6	8	9,6	7
17/04/12	6,0	6	4,8	4
25/04/12	5,2	13	2,4	0
02/05/12	3,6	15	4,8	2
21/05/12	17,6	5	12	0

Comme pour les SUTP, les eaux des exutoires pluviaux ont été échantillonnées à l'aide d'un préleveur automatique (Bühler) asservi au débit d'eaux pluviales à l'exutoire.

3 Etude de l'axe fluvial Seine

3.1 Suivi annuel des concentrations en Seine

Le suivi annuel de l'axe Seine a été effectué sur les trois sites ateliers du PIREN-Seine (Figure II-1). La première station, Marnay, est située très en amont et sert de référence (milieu peu urbanisé). La deuxième station, Bougival, est située en aval de Paris, et permet de prendre en compte une partie des apports urbains (SAM, MAV, SEC). Enfin, la dernière station sur la Seine, située au niveau de Meulan, peut être considérée comme l'exutoire de l'agglomération parisienne. Elle intègre les rejets de l'ensemble des sources urbaines étudiées. En plus des trois stations sur la Seine, l'Oise dont la confluence est située entre Bougival et Meulan a été échantillonnée (Figure II-7).

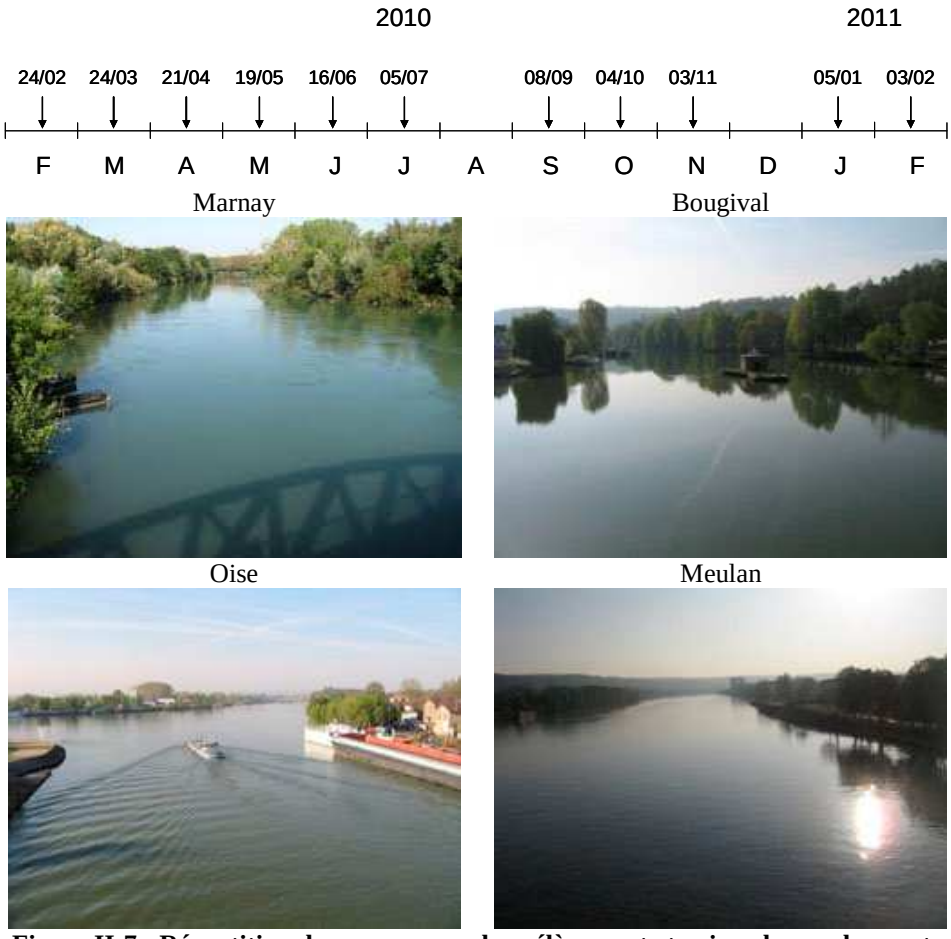


Figure II-7 : Répartition des campagnes de prélèvement et prises de vue des ponts

Les prélèvements se sont déroulés entre février 2010 et février 2011 à raison d'une campagne par mois sur les quatre points dans la même journée pour un total de onze campagnes (Figure II-7). Les conditions hydrologiques de la Seine et de l'Oise aux quatre stations de prélèvement sont regroupées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Débits moyen journalier ($m^3.s^{-1}$) de la Seine et de l'Oise durant les campagnes de suivi annuel

Sites	24/02	24/03	21/04	19/05	16/06	05/07	08/09	04/10	03/11	05/01	03/02
Marnay	63	50	46	28	30	33	59	79	51	236	91
Bougival	320	213	198	129	106	86	132	223	153	741	364
Oise	143	140	94	66	64	36	44	71	50	176	176
Meulan	446	428	296	168	159	157	202	409	223	937	560

Les données de débits de la Seine et de l'Oise sont disponibles sur le site de la Banque Hydro (http://www.hydro.eaufrance.fr). Pour Marnay, la station de mesure de Pont-sur-Seine située moins de 5 km en amont a été choisie (station : H1700010). Pour Bougival, la station de Paris Austerlitz a été sélectionnée (station : H5920010), car aucun apport majeur n'existe entre les deux points. Pour Meulan, la station située à Poissy a fourni les débits pour l'année 2010 (station : H7900010), puis, en raison d'un arrêt de cette station, les débits des mois de janvier et février 2011 ont été estimés en sommant les débits de la Seine à Paris, de l'Oise et de Seine Aval (environ 20 $m^3.s^{-1}$). Cette approximation a été vérifiée sur l'année 2010. Sur l'Oise, la station de mesure la plus proche de la confluence est située à Creil (Station : H7611010), soit 54 km en amont. Pour déterminer le débit de l'Oise à la confluence, les débits mesurés à Creil ont été multipliés par 1,05 afin de prendre en compte les apports des petits affluents puis 3 $m^3.s^{-1}$ ont été soustraits pour représenter la prise d'eau de la station de potabilisation de Méry-sur-Oise. Ainsi le débit de l'Oise à la confluence vaut :

$$Q_{Confluence} = (Q_{Creil} \times 1{,}05) - 3$$ **Equation 2**

Où les $Q_{confluence}$ et Q_{Creil} sont les débits de l'Oise exprimés en $m^3.s^{-1}$.

Cette relation est celle utilisée dans ProSe (Michel Poulin, Centre de Géoscience de l'Ecole des Mines ParisTech, communication personnelle).

Les prélèvements ont été effectués manuellement depuis des ponts avec des bouteilles en verre brun de 2 L pour les alkylphénols et le BPA et des bouteilles en verre brun de 1 L pour les paramètres globaux. Afin de vérifier la précision d'un échantillon ponctuel pour caractériser le cours d'eau au moment du prélèvement, des tests ont été réalisés à Conflans-Sainte-Honorine (station fortement impactée par le rejet de Seine Aval) pour déterminer l'incertitude de mesure des alkylphénols et du BPA dans les cours d'eau (cf. : Chapitre II : § 8).

3.2 Suivi d'une masse d'eau en aval de Paris

En plus des campagnes de suivi sur l'axe Seine, deux campagnes ont été réalisées en juillet et septembre 2011 entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine (Figure II-1). Ces campagnes, spécifiquement dédiées à la modélisation du devenir des alkylphénols dans la Seine, ont pour objectif de suivre et d'échantillonner une masse d'eau. Le principe et la réalisation de ces campagnes sont présentées plus en détails dans le chapitre modélisation du devenir des alkylphénols dans la Seine (cf. : Chapitre IV : § 3.1).

4 Analyse des paramètres globaux

Sur les échantillons d'eau, différents paramètres globaux, hors alkylphénols et bisphénol A, ont été analysés : les Matières En Suspension (MES), les teneurs en Carbone Organique Dissous (COD) et en Carbone Organique Particulaire (COP).

4.1 Matières en suspension

Les MES ont été mesurées au laboratoire. Chaque échantillon (50 mL pour SUTP, 400 mL pour les autres échantillons) est filtré à travers un filtre GF/F (Whatmann) de porosité 0,7 µm préalablement lavé à l'eau MilliRo, séché, grillé à 500°C, puis pesé propre. Après filtration, le filtre est séché durant 48 heures dans une étuve à 60°C pour évaporer l'eau restante. Une fois sec, le filtre est à nouveau pesé. La concentration en MES se calcule par différence entre la masse du filtre chargé et la masse initiale du filtre, le tout pondéré par le volume filtré. Pour chaque échantillon un duplicat est réalisé et la concentration en MES est la moyenne des MES du duplicat.

4.2 Carbone organique dissous

Le COD est analysé sur le filtrat résultant de l'analyse des MES. Pour chaque échantillon, 38 mL sont prélevés, en duplicat, auxquels 2 mL d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) à 85 % sont ajoutés. L'acidification de l'échantillon permet de stopper toute activité biologique et de dégazer le carbone inorganique. Les duplicats sont ensuite conservés en chambre froide à l'abri de la lumière avant analyse. Le COD est analysé par l'intermédiaire d'un Shimadzu TOC-Vws. Le carbone organique est oxydé en CO_2 par réaction avec du persulfate de sodium sous U.V. à 80°C. Le CO_2 dégazé durant la réaction d'oxydation est analysé par infrarouge. La quantification du carbone organique présent dans l'échantillon est possible grâce à une gamme d'étalonnage réalisée à partir d'hydrogénophtalate de potassium. Pour chaque échantillon, la valeur présentée résulte de la moyenne des deux réplicats analysés. Tout le matériel utilisé lors des analyses a été grillé à 500°C afin d'éviter des contaminations en carbone organique.

4.3 Carbone organique particulaire

L'analyse du COP est effectuée sur les deux filtres servant à l'analyse des MES par un analyseur de carbone Rapid CS Cube (Elementar). Les filtres acidifiés (HCl, 3%) sont pyrolysés à 960°C sous flux d'oxygène et l'oxydation du COP est catalysée par des granules de cérium (IV). La pyrolyse permet de transformer le carbone organique particulaire en CO_2 qui est analysé par infrarouge. Comme pour le COD, une gamme d'étalonnage réalisée avec de l'hydrogénophtalate de potassium permet de quantifier le COP présent dans les filtres. De la même manière que pour le COD, tout le matériel utilisé lors des analyses a été grillé à 500°C.

5 Précautions de manipulation, matériels et réactifs

Les solvants et les étalons, de référence ou internes, utilisés au cours de ce travail sont regroupés dans le Tableau II-7, ainsi que leur pureté et leur fournisseur.

Tableau II-7 : Solvants et composés étalons utilisés dans cette étude

Types	Noms / abréviations	Qualités / puretés	Fournisseurs
Solvants	méthanol (MeOH)	suprasolv	Merck
	méthanol	LC-MS	Fisher Scientific
	dichlorométhane (DCM)	suprasolv	Merck
	acétate d'éthyle (EtAce)	suprasolv	Merck
	heptane	Picograde	Merck
	eau osmosée	milli-RO	Millipore
	eau (H_2O)	ultrapure	Elga
Etalons de référence	BPA	98 %	Sigma Aldrich
	4-NP	95 %	Reidel-de-Haën
	NP_1EO, NP_2EO, 4-t-OP, OP_1EO, OP_2EO, NP_1EC	99 %	Dr Ehrenstorfer GmbH
Mélanges commerciaux	Empilan NP10	-	Huntsman
	Empilan NP15	-	Huntsman
Etalons internes d'injection	4-nNP	99,5 %	Reidel-de-Haën
	BPA-d16, nNP_2EC	98 %	CIL
	nNP_1EO	99%	LGC Standards
Etalons internes d'extraction	BPA-d6	98 %	CIL
	NP_1EO-d2	99,9 %	Sigma Aldrich
	4-t-OP-d17	98 %	CDN isotopes

Les alkylphénols et le bisphénol A sont présents dans l'environnement à l'état de traces (quelques $ng.L^{-1}$), ainsi leur analyse nécessite des précautions. Avant d'être utilisée en laboratoire, la verrerie est lavée au TFD-4 (détergent sans alkylphénols) durant une nuit, puis rincée à l'eau du robinet et à l'eau osmosée (Milli-RO, Millipore). Enfin la verrerie est grillée au four à 500°C durant 2 heures (Thermicon P, Heraeus Instrument) pour pyrolyser d'éventuels résidus organiques.

Le protocole analytique utilisé au cours de ce travail et décrit dans ce manuscrit se base sur les développements déjà effectués au cours de la thèse de doctorat de Gilbert (2011). Hormis l'extraction de la phase particulaire, le protocole utilisé a déjà été développé et validé.

6 Analyse des alkylphénols et du BPA

L'analyse des BPA, 4-NP, NP_1EO, NP_2EO, NP_1EO, 4-t-OP, OP_1EO et OP_2EO a été réalisée par Chromatographie Liquide Ultra Performance (AQUITY UPLC, Waters) couplée à un spectromètre de masse en tandem (MS-MS) (AQUITY TQD, Waters).

6.1 Paramètres chromatographiques d'analyse des alkylphénols et du BPA

L'UPLC est équipée d'une colonne AQUITY UPLC/BEH C_{18} (100 mm × 2,7 mm, 1,7 µm) chauffée à 40°C. La phase mobile utilisée se compose d'eau Ultrapure (Elga) contenant 4,5 mmol.L^{-1} de NH_4OH (A) et de MeOH (qualité LC-MS) contenant également 4,5 mmol.L^{-1} de NH_4OH (B). Avant injection de l'échantillon, l'équilibre de la chaîne chromatographique s'effectue à un débit de 0,4 mL.min^{-1} avec 50 % de A et 50 % de B et une pression en tête de colonne de l'ordre de 11 000 psi (≈ 758 bars). Après injection, les composés sont progressivement élués au cours d'un cycle de 8 minutes dont le gradient d'élution de la phase mobile est présenté dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 : Gradient d'élution de la phase mobile (débit 0,4 mL.min^{-1})

Périodes	0 min	0 - 3 min	3 - 5 min	5 - 6 min	6 - 8 min
A - B (%)	50 - 50	5 - 95	0 - 100	50 - 50	50 - 50

Les temps de rétention des composés étudiés sont indiqués dans le Tableau II-9.

6.2 Paramètres spectrométriques d'analyse des alkylphénols et du BPA

Les échantillons sont analysés par un spectromètre de masse (AQUITY TQD, Water) qui se compose d'une interface d'ionisation, d'un triple quadripôle et d'un détecteur. En sortie de colonne, les composés sont ionisés par électronébulisation (ElectroSpray Ionization : ESI). Après ionisation par ESI, la détection des ions formés peut se faire soit en mode positif (ESI+) comme pour les composés éthoxylés (NP_1EO, NP_2EO, OP_1EO et OP_2EO) qui forment, dans la source, des adduits $[M+NH_4]^+$, soit en mode négatif (ESI-) pour les autres composés qui perdent un atome d'hydrogène $[M-H]^-$ lors de l'ionisation. Les modes d'ionisation sont indiqués dans le Tableau II-9.

Dans le triple quadripôle, l'analyse est réalisée en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) qui permet de suivre les transitions entre un ion parent et un ion fils pour plusieurs composés en simultané. L'ion parent est sélectionné par le premier quadripôle à la sortie de l'ESI, afin d'avoir le signal optimal, il est nécessaire d'optimiser la tension de cône. Ensuite, il est fractionné dans la chambre de collision afin de produire des ions fils. L'intensité du signal de l'ion fils est optimisée par l'énergie de collision. Les ions fils sont ensuite triés par le dernier quadripôle. Pour l'ensemble des composés étudiés dans ce travail, deux transitions ont été considérées. La transition donnant le signal le plus important est choisie comme transition de quantification tandis qu'une transition mineure sert à confirmer l'identification du composé en question (Tableau II-9). Pour chaque transition, l'énergie de collision est paramétrée tandis que la tension du cône est fixée composé par composé (Tableau II-9).

Tableau II-9 : Paramètres d'analyse des alkylphénols et du BPA

Types	Composés	Modes ESI	Temps de rétention (min)	Quantification		Qualification		Tensions de cône (eV)
				Transitions ion parent → ion fils (m/z)	Energies de Collision (eV)	Transitions ion parent → ion fils (m/z)	Energies de Collision (eV)	
Composés d'intérêt	BPA	ESI-	2,04	226,9 → 133,0	25	226,9 → 212,2	25	30
	4-NP	ESI-	3,45	219,2 → 147,2	26	219,2 → 133,2	26	40
	NP_1EO	ESI+	3,53	282,4 → 127,3	8	282,4 → 85,4	15	20
	NP_2EO	ESI+	3,55	326,4 → 183,3	10	326,4 → 71,2	20	40
	NP_1EC	ESI-	2,05	277,2 → 219,2	18	277,2 → 133,0	38	35
	4-t-OP	ESI-	3,25	205,5 → 134,2	17	205,2 → 133,2	30	45
	OP_1EO	ESI+	3,34	268,2 → 113,4	10	268,2 → 139,2	12	20
	OP_2EO	ESI+	3,38	312,3 → 183,3	10	312,3 → 121,2	18	20
Etalons internes d'extraction	BPA-d6	ESI-	2,04	233,2 → 215,2	18	233,2 → 138,2	30	48
	NP_1EO-d2	ESI+	3,57	284 → 127,2	8	284 → 71,1	15	22
	4-t-OP-d17	ESI-	3,55	222 → 108,1	23	222 → 122,2	36	48
Etalons internes d'injection	BPA-d16	ESI-	2,03	241,2 → 223,2	22	241,2 → 142	25	48
	4-nNP	ESI-	3,76	219 → 106,2	24	-	-	45
	nNP_1EO	ESI+	3,82	282 → 265,3	7	-	-	20
	nNP_2EC	ESI-	2,5	321,3 → 219,3	18	321,3 → 106,1	38	28

Enfin, les paramètres spectrométriques suivants sont identiques pour tous les composés : la tension du capillaire 2,8 kV, la tension de l'extracteur 3 V, et celle de la lentille de 0,1 V, la température de la source est de 150°C et le débit d'azote du cône de 10 $L.h^{-1}$. Pour l'électronébuliseur, le débit d'azote de désolvatation est de 800 $L.h^{-1}$ tandis que sa température est de 380°C.

6.3 Paramètres chromatographiques et spectrométriques pour l'analyse comparative des nonylphénols éthoxylés à longue chaîne

Dans le cadre de ce travail, une méthode d'analyse comparative (semi-quantitative) des alkylphénols éthoxylés à longue chaîne (de NP_3EO à $NP_{15}EO$) a été développée. Cette méthode se base grandement sur les paramètres spectrométriques publiés par Koh *et al.* (2008). Le manque d'étalons de référence individuel pour les composés éthoxylés à longue chaîne ($n \geq 3$) ne permet pas de pouvoir les quantifier dans des échantillons environnementaux. Toutefois, les paramètres spectrométriques ont pu être validés et optimisés grâce à deux solutions commerciales, l'Empilan NP10 (NPnEO, n centré sur 10) et l'Empilan NP15 (NPnEO, n centré sur 15) (Hunstman). Les paramètres spectrométriques utilisés pour les $NP_{3\text{-}15}EO$ sont regroupés dans le Tableau II-10.

Tableau II-10 : Paramètres spectrométriques d'analyse des NPnEO

Composés	Mode ESI	Temps rétention	Transitions ion père → ion fils (m/z)	Energies de collision (eV)	Tensions de cône (eV)
NP_3EO	ESI+	6,54	370,3 → 227,2	15	40
NP_4EO	ESI+	6,54	414,4 → 271,2	7	30
NP_5EO	ESI+	6,54	458,4 → 315,3	10	40
NP_6EO	ESI+	6,54	502,4 → 359,3	15	30
NP_7EO	ESI+	6,54	546,4 → 403,3	20	30
NP_8EO	ESI+	6,54	590,5 → 447,4	20	30
NP_9EO	ESI+	6,54	634,5 → 335,3	20	30
$NP_{10}EO$	ESI+	6,55	678,5 → 132,5	30	30
$NP_{11}EO$	ESI+	6,55	722,5 → 2913	30	30
$NP_{12}EO$	ESI+	6,55	766,6 → 291,3	35	30
$NP_{13}EO$	ESI+	6,55	810,6 → 291,3	35	60
$NP_{14}EO$	ESI+	6,55	854,6 → 291,3	35	60
$NP_{15}EO$	ESI+	6,55	898,7 → 291,3	35	60

Hormis les paramètres spectrométriques indiqués dans le Tableau II-10, la configuration de l'appareil pour l'analyse des composés à longue chaîne reste identique à celle développée pour l'analyse des nonylphénols à courte chaîne et du bisphénol A.

Pour la chromatographie, la colonne et la phase mobile sont identiques, l'équilibre s'effectue toujours à 0,4 $mL.min^{-1}$ avec 50 % de A et 50 % de B. Le gradient d'élution est légèrement modifié et rallongé à 10 minutes. Le mélange passe de 50 % B à 95 % B en 6 minutes (au lieu de 3), puis à 100 % B en 1 minute pour finalement retourner à 50 % B en 1 minute également et s'équilibrer durant 2 minutes.

Bien qu'il soit impossible, actuellement, de quantifier les NPnEO dans les matrices environnementales, l'utilisation de l'étalonnage interne (nNP_1EO) permet de garantir que le rapport aire composé / aire étalon interne est proportionnel à la concentration, peu importe l'échantillon ou la matrice étudiés. Il est donc possible de comparer les rapports d'aire d'un échantillon à un autre.

L'analyse comparative des nonylphénols à longue chaîne n'a pu être appliquée qu'à la campagne sur le suivi de masse d'eau servant à la modélisation, car son développement est arrivé à terme après la plupart des campagnes de prélèvements de cette étude.

6.4 Analyse par UPLC-MS-MS

6.4.1 Etalons internes d'injection

La complexité de l'analyse des micropolluants dans l'environnement vient en partie de la présence d'effets de matrice qui viennent perturber la quantification des composés dans des matrices complexes. Afin de pallier les problèmes posés par les effets de matrice, les échantillons sont dopés avec une solution d'étalons internes d'injection avant l'analyse par UPLC-MS-MS. Ainsi, les extraits des phases dissoutes et particulaires sont dopés avec une solution d'étalons internes d'injection (BPA-d16, 4-nNP, nNP_1EO et nNP_2EC) puis évaporés à sec et repris dans 1 mL de phase mobile avant analyse par UPLC-MS-MS. Ces étalons internes d'injection ont pour objectif de compenser les réductions ou amplifications de signal provoquées par les effets de matrice lors de l'analyse et en particulier lors de l'étape d'ionisation. Finalement, les composés sont quantifiés à partir du rapport d'aire entre le composé étudié et son étalon interne d'injection. Les étalons internes d'injection utilisés dans cette étude sont récapitulés dans le Tableau II-11 ainsi que les composés qu'ils corrigent.

Tableau II-11 : Etalons internes d'injection et les composés correspondants

Etalons internes d'injection	Composés
BPA-d16	BPA
4-nNP	4-NP, 4-t-OP
nNP_1EO	NP_1EO, NP_2EO, OP_1EO, OP_2EO + NPnEO
nNP_2EC	NP_1EC

6.4.2 Gammes d'étalonnage

Pour quantifier les alkylphénols et le BPA par UPLC-MS-MS une solution contenant tous les composés ciblés est utilisée pour préparer la gamme d'étalonnage. Pour chaque composé, la gamme d'étalonnage, comprenant douze niveaux de concentration, est généralement scindée en deux sous-parties appelées gamme basse et gamme haute. Les domaines couverts par les gammes basses et hautes, exprimés en quantité de composé injectée (dans les 10 µL) sont regroupés dans le Tableau II-12.

Tableau II-12 : Domaines des gammes basses et hautes des composés ciblés

Composés	Gammes basses q injectée (ng)*	Gammes hautes q injectée (ng)*
BPA	0,013 - 0,126	0,126 - 2,514
4-NP	0,007 - 0,135	0,135 - 2,705
NP_1EO	0,016 - 0,217	0,217 - 4,331
NP_2EO	0,008 - 0,081	0,081 - 1,623
NP_1EC	0,005 - 0,040	0,040 - 2,000
4-t-OP	0,010 - 0,134	0,134 - 2,678
OP_1EO	0,025 - 0,100	0,100 - 2,000
OP_2EO	0,003 - 0,100	0,100 - 2,000

*q injectée = quantité (ng) présente dans les 10 µL injectés dans l'UPLC-MS-MS

Les domaines de gammes basses et hautes donnés dans le

Tableau II-12 sont les domaines moyens obtenus sur 5 gammes. Ces domaines peuvent varier d'une gamme à une autre car chaque gamme est optimisée pour que le coefficient de détermination (R^2) soit supérieur à 0,98. Un exemple de gammes basse et haute pour le NP_1EC est présenté dans la Figure II-8.

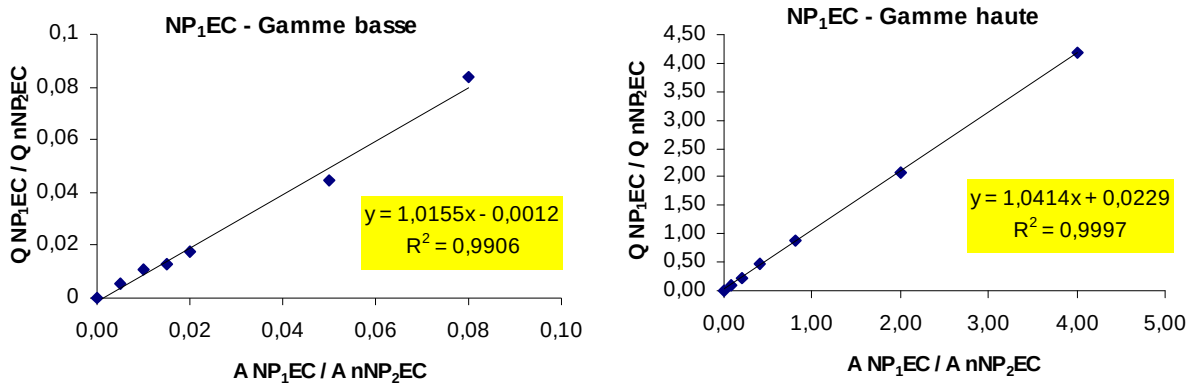


Figure II-8 : Exemple d'une gamme basse et gamme haute pour le NP_1EC

En plus du contrôle des coefficients de détermination des gammes, pour tous les composés, la déviation de chaque point des gammes basse et haute par rapport à la droite de régression linéaire est déterminée. Si la déviation d'un point est supérieure à 20 % alors ce dernier est retiré de l'étalonnage et si possible repréparé.

6.4.3 Contrôles analytiques

Durant la séquence analytique, toutes les dix injections d'échantillons, deux contrôles sont analysés (un situé dans la gamme basse et un dans la gamme haute). Ces deux contrôles ont pour objectif de déterminer si au cours d'une séquence (pouvant représenter une centaine d'injections) la quantification des alkylphénols et du BPA n'a pas dévié. Pour cela, ces deux contrôles sont comparés aux points de gamme auxquels ils se rapportent. Une déviation de l'aire inférieure à 20% permet de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive de l'appareil.

6.4.4 Limites de quantification instrumentales

Les limites de quantification (LOQ) instrumentales ont été déterminées selon la norme AFNOR XP T90-210 en appliquant la méthode issue de l'étude de la linéarité avec utilisation de l'étalonnage interne. Cette méthode se base sur l'étude de cinq gammes qui ont été sélectionnées durant les trois années de ce travail. Les limites de quantification ainsi déterminées sont indiquées dans le Tableau II-13. Après la détermination des LOQ instrumentales, une première évaluation des LOQ relatives à la méthode a été menée. Pour la fraction dissoute, la LOQ a été calculée pour un volume extrait de 100 mL ou 250 mL. Pour la fraction particulaire, la LOQ a été estimée pour des masses extraites de 200 mg et 50 mg (Tableau II-13).

Tableau II-13 : LOQ instrumentales et correspondance aux fractions dissoute et particulaire

Composés	LOQ instrumentales (ng injecté)	LOQ dissous 250 mL ($ng.L^{-1}$)	LOQ dissous 100 mL ($ng.L^{-1}$)	LOQ particulaire 200 mg ($ng.g^{-1}$)	LOQ particulaire 50 mg ($ng.g^{-1}$)
BPA	0,027	10,8	27,0	13,5	54,0
4-NP	0,015	6,0	15,0	7,5	30,0
NP1EO	0,014	5,4	14,0	7,0	28,0
NP2EO	0,010	4,0	10,0	5,0	20,0
NP1EC	0,004	1,6	4,0	2,0	8,0
4-t-OP	0,008	3,2	8,0	4,0	16,0
OP1EO	0,030	12,0	30,0	15,0	60,0
OP2EO	0,007	2,8	7,0	3,5	14,0

7 Traitements des échantillons

7.1 Prétraitements

Avant leur extraction respective, les échantillons liquides (eau de surface, rejet de STEP, SUTP, eaux des exutoires pluviaux et retombées atmosphériques totales) et solides (sols) ont été prétraités au laboratoire.

Les échantillons liquides (2 L) ont été filtrés par passages successifs à travers deux filtres en fibre de verre préalablement grillés de porosité 2,7 µm et 0,7 µm (GF/D et GF/F, Whatmann) afin de séparer les phases dissoutes et particulaires.

Pour la phase dissoute, une aliquote de 250 mL (100 mL pour les SUTP) a été sous-échantillonnée pour extraction. Cette aliquote a été dopée avec 50 µL d'une solution d'étalons d'extraction deutérés (BPA-d6, NP_1EO-d2 et 4-t-OP-d17) dans le but de tracer le bon déroulement de l'extraction. Après dopage, l'aliquote est stockée une nuit en chambre froide (4°C) pour équilibration entre la solution d'étalon d'extraction et la phase aqueuse.

Les filtres sont congelés puis lyophilisés (Aplha 1-2 LD, Fisher BioblockScientific) durant 48 heures. Après lyophilisation, les filtres ont été stockés en dessiccateur à l'abri de la lumière jusqu'à leur extraction.

Les échantillons solides (sols) ont été homogénéisés au laboratoire avant leur congélation et leur lyophilisation. Les échantillons ont également été conservés au sec et à l'abri de la lumière avant leur extraction.

7.2 Extraction de la phase dissoute

7.2.1 Protocole utilisé en routine

Le développement analytique lié à l'extraction de la phase dissoute a été mené dans le cadre de la thèse de Solène Gilbert (2011).

Les aliquotes des échantillons liquides ont été extraites par Solid Phase Extraction (SPE) sur des cartouches OASIS HLB® (Waters) de 200 mg et 6 mL, à l'aide d'un appareil automatique Autotrace SPE (Caliper Life Science).

Figure II-9 : Autotrace SPE

Dans un premier temps, les cartouches OASIS HLB® (200 mg/6 mL) sont conditionnées avec 10 mL de méthanol (MeOH) et 10 mL d'eau ultrapure (Elga). Après conditionnement, les aliquotes de 250 mL (100 mL pour les SUTP) sont passées à travers la cartouche à une vitesse de 5 $mL.min^{-1}$. Les alkylphénols et le BPA sont retenus sur la phase solide des cartouches OASIS HLB® (mélange de copolymères) par interaction hydrophobe. Les cartouches sont ensuite rincées avec 2 mL d'eau ultrapure puis séchées sous flux d'azote durant 30 minutes. Une fois sèches, les cartouches sont éluées avec 12 mL d'un mélange de méthanol (MeOH) / dichlorométhane (DCM) / acétate d'éthyle (Etace) (40/40/20 ; v/v/v).

7.2.2 Validation de l'extraction dissoute

Gilbert (2011) a réalisé la validation de la méthode analytique (rendement des étalons internes, rendements de dopages).

Dans le cadre de ce travail, les rendements d'extraction des alkylphénols et du BPA dans la phase dissoute des eaux de surface ont été déterminés. Ces derniers sont calculés par comparaison entre trois réplicats d'eau de surface dopés avec 100 µL d'une solution d'étalons de référence, et trois réplicats d'eau de surface non dopés. Les rendements ainsi déterminés sont regroupés dans le Tableau II-14

Tableau II-14 : Rendements d'extraction de la phase dissoute des eaux de surface

Composés n = 3	C° étalons de référence ($mg.L^{-1}$)	Rendements (%) moyenne ± ET
BPA	0,50	107 ± 22
4-NP	0,54	78 ± 17
NP_1EO	0,87	75 ± 5
NP_2EO	0,32	72 ± 14
NP_1EC	0,40	106 ± 8
4-t-OP	0,54	87 ± 20
OP_1EO	0,40	90 ± 12
OP_2EO	0,40	75 ± 13

Le BPA, le NP_1EC, l'OP_1EO et le 4-t-OP ont des rendements d'extraction proches de 100 %, tandis que les autres composés ont des rendements d'extraction plus faibles mais satisfaisants (supérieurs à 72 %).

En plus des tests de validation, la solution d'étalons d'extraction deutérés injectée avant extraction a permis de tracer le bon déroulement des extractions par SPE pour chaque échantillon. Ainsi le BPA-d6 trace l'extraction du BPA, le NP_1EO-d2 trace les extractions des NP_1EO, NP_2EO, OP_1EO, OP_2EO et NP_1EC, enfin le 4-t-OP-d17 trace les extractions du 4-NP et 4-t-OP. Quelle que soit la matrice étudiée, les rendements de récupération des étalons d'extraction deutérés n'ont jamais été inférieurs à 70 %, et sont proches des rendements obtenus lors des étapes de validation, validant ainsi le protocole pour tous les échantillons étudiés.

De manière générale, les tests réalisés dénotent de bons rendements lors de l'extraction de la phase dissoute (composés d'intérêt et étalons d'extraction deutérés) et peu d'effets matrices ont été constatés sur les étalons internes d'injection lors des analyses.

La validation a été poursuivie en réalisant un test interlaboratoire pour le 4-NP et BPA. Ce test interlaboratoire a été organisé par ielab et PT-WFD (Proficiency Testing for the Water Framework Directive). Pour ce test, des eaux de rivière reconstituées ont été dopées avec une solution contenant du 4-NP et du BPA dans le but de reproduire des concentrations proches de celles retrouvées en milieu naturel.

Au cours de ce test, auquel 50 laboratoires européens participaient, un Z-score a été attribué pour chaque laboratoire et chaque composé. Ce Z-score est déterminé de la façon suivante : $\frac{x-X}{\sigma_p}$ où x est la valeur médiane trouvée au laboratoire pour un triplicat, X est la valeur vraie de concentration dans l'échantillon (issue du dopage) et σ_p la déviation standard sur l'évaluation analytique ($\sigma_p = 0{,}25 \times X$ selon PT-WFD). Ainsi selon ielab et PT-WFD, les Z-scores peuvent être classés en trois catégories, si $|Z| < 2$ alors l'analyse du 4-NP et BPA est considérée comme bonne, si $2 \leq |Z| \leq 3$ l'analyse est considérée comme douteuse et enfin si $|Z| > 3$ alors l'analyse est clairement non satisfaisante.

Dans le cas du BPA, le Z-score attribué au laboratoire est de 0,71. Cette valeur, inférieure à 2, prouve que l'analyse du BPA dans la phase dissoute des eaux de surface est bonne, et permet de valider le protocole pour les résultats présentés par la suite. Pour le 4-NP, le Z-score obtenu par le laboratoire est de -0,52. Comme pour le BPA, cette valeur montre que l'analyse du 4-NP dans les eaux de surface est bonne et valide le protocole utilisé pour les résultats de cette étude.

Ce test interlaboratoire se limitait à l'analyse du BPA et du 4-NP dans les eaux de surface, il est impossible de valider de la même façon les résultats des autres composés. Cependant, les très bons Z-scores obtenus pour les deux composés sont encourageants vis-à-vis de l'ensemble des composés analysés.

7.2.3 Blancs et limites de quantification de la méthode

Au total, quatre blancs ont été analysés à partir du protocole d'extraction de la phase dissoute. Pour réaliser les blancs, les cartouches OASIS® HLB sont utilisées exactement comme pour un échantillon à l'exception de l'étape de chargement de l'échantillon. Au niveau de l'analyse UPLC-MS-MS, les blancs ont été analysés dans les mêmes conditions que les échantillons et durant des séquences analytiques différentes. Pour la phase dissoute, les moyennes des résultats des blancs, en quantité de composés injectés, sont rassemblées dans le Tableau II-15

Tableau II-15 : Blancs d'extraction et LOQ de la phase dissoute

Composés	Blancs (ng injecté)	Blancs v = 250 mL ($ng.L^{-1}$)	Blancs v = 100 mL ($ng.L^{-1}$)	LOQ Echt 250 mL ($ng.L^{-1}$)	LOQ Echt 100 mL ($ng.L^{-1}$)
BPA	< 0,027	< 10,8	< 27	10,8	27
4-NP	0,061	24,6	61,5	24,6	61,5
NP_1EO	0,025	9,8	24,5	9,8	24,5
NP_2EO	< 0,010	< 4,0	< 10,0	4,0	10,0
NP_1EC	0,004	1,7	4,2	1,7	4,2
4-t-OP	0,011	4,4	11,1	4,4	11,1
OP_1EO	< 0,030	< 12,0	< 30,0	12,0	30,0
OP_2EO	< 0,007	< 2,8	< 7,0	2,8	7,0

Le Tableau II-15 révèle qu'aucune trace quantifiable de BPA, NP_2EO, OP_1EO et OP_2EO n'a été retrouvée dans les blancs analysés. Pour les autres composés, des contaminations supérieures aux limites de quantification instrumentales ont été mesurées dans les quatre blancs (moyennes comprises entre 0,004 ng injectés pour le NP_1EC et 0,061 ng injectés pour le 4-NP). Les valeurs retrouvées ont été rapportées à l'extraction d'un échantillon de 250 mL (eau de surface, rejet de STEP, retombées atmosphériques totales, eaux des exutoires pluviaux) ou de 100 mL (SUTP) (Tableau II-15). Finalement, la limite de quantification globale de la méthode, pour chaque composé, est déterminée par la valeur maximale entre la LOQ instrumentale ou la valeur des blancs analytiques. Les LOQ pour des échantillons de 250 mL ou de 100 mL sont présentés dans le Tableau II-15. Ces dernières seront appliquées à l'ensemble des échantillons analysés durant ce travail.

7.3 Extraction de la phase particulaire

7.3.1 Phase de développement et validation

a) Optimisation de la purification

Avant le commencement de ce travail, Gilbert (2011) avait mis au point une méthode pour extraire à la fois les alkylphénols et les polybromodiphényléthers de la phase particulaire. Cette méthode d'extraction par micro-onde couplée à une purification sur colonne de silice permettait d'extraire le 4-NP, le 4-t-OP et leurs dérivés éthoxylés (NP_1EO, NP_2EO, OP_1EO et OP_2EO), mais pas le BPA ou le NP_1EC. En conséquence, au cours de ce travail, le protocole d'extraction a été optimisé pour permettre l'extraction et l'analyse simultanée de l'ensemble des composés ciblés.

En accord avec les protocoles développés dans la littérature (Lara-Martin *et al.* 2006; Wang *et al.* 2011), des tests de purification sur cartouche SPE ont été menés. Pour cela quatre cartouches ont été sélectionnées, deux cartouches en phase normale : Chromabond® PA (1 g / 6 mL, Macherey-Nagel) et Strata™ NH_2 (200 mg / 3 mL, Phénoménex), ainsi que deux cartouches en phase inverse : Chromabond® C_{18} (500 mg / 3 mL, Macherey-Nagel) et OASIS® HLB (200 mg / 6 mL, Waters). Pour chaque cartouche, un protocole spécifique pour les différentes étapes (conditionnements / lavages / élutions) a été appliqué comme décrit dans le Tableau II-16. Dans le cas de la cartouche Chromabond® C_{18}, Lara-Martin *et al.* (2006) ont montré que les rendements de récupération en milieu acidifié étaient plus importants qu'en milieu neutre. Cette cartouche a donc été testée dans ces deux conditions : pH neutre et acidifié à pH≈2 (Tableau II-16).

Tableau II-16 : Protocoles de purification pour les cartouches étudiées

Cartouches	Conditionnements 1	Conditionnements 2	Echantillons	Lavages	Elutions
PA (1 g/6 mL)	3 mL MeOH	3 mL heptane	500 µL heptane	-	9 mL MeOH/DCM 50/50 (v/v)
Strata™ NH_2[a] (200 mg/3 mL)	3 mL MeOH	3 mL MeOH/H_2O 20/80 (v/v)	500 µL MeOH/H_2O 50/50 (v/v)	-	9 mL MeOH/DCM 50/50 (v/v)
C_{18} (500 mg/3 mL) pH ≈ 2[a]	3 mL MeOH	3 mL MeOH/H_2O 20/80 (v/v)	500 µL MeOH/H_2O 50/50 (v/v)	3 mL H_2O	9 mL MeOH/DCM 50/50 (v/v)
C_{18} (500 mg/3 mL) pH neutre	3 mL MeOH	3 mL MeOH/H_2O 20/80 (v/v)	500 µL MeOH/H_2O 50/50 (v/v)	3 mL H_2O	9 mL MeOH/DCM 50/50 (v/v)
OASIS® HLB (200 mg/6 mL)	3 mL MeOH	3 mL MeOH/H_2O 20/80 (v/v)	500 µL MeOH/H_2O 50/50 (v/v)	3 mL H_2O	9 mL MeOH/DCM/EtAce 40/40/20 (v/v/v)

[a] : Pour Strata™ NH_2, les conditionnements et échantillons sont réalisés à pH ≈ 8, élution à pH ≈ 2
[b] : Pour C_{18} pH ≈ 2, tous les solvants sont utilisés à pH ≈ 2.

Pour la plupart des cartouches, après l'étape de conditionnement, les échantillons sont repris dans 500 µL d'un mélange MeOH/H_2O (50/50, v/v) (sauf PA : 500 µL heptane) puis déposés en haut de la cartouche. Puis, seules les cartouches en phase inverse (C_{18} et OASIS® HLB) sont rincées avec 3 mL d'eau ultrapure avant élution avec 9 mL d'un mélange MeOH/DCM (50/50, v/v) sauf pour OASIS® HLB qui est éluée comme pour l'extraction dissoute avec un mélange MeOH/DCM/EtAce (40/40/20, v/v/v).

La première étape des tests des rendements de récupération des cartouches SPE a été effectuée sans matrice environnementale, à partir de 100 µL d'une solution d'étalons de référence de concentration identique à celle utilisée pour la phase dissoute (Tableau II-14). Les rendements ont été déterminés en triplicat pour chaque cartouche, à partir de la différence entre les concentrations mesurées et théoriques (Figure II-10).

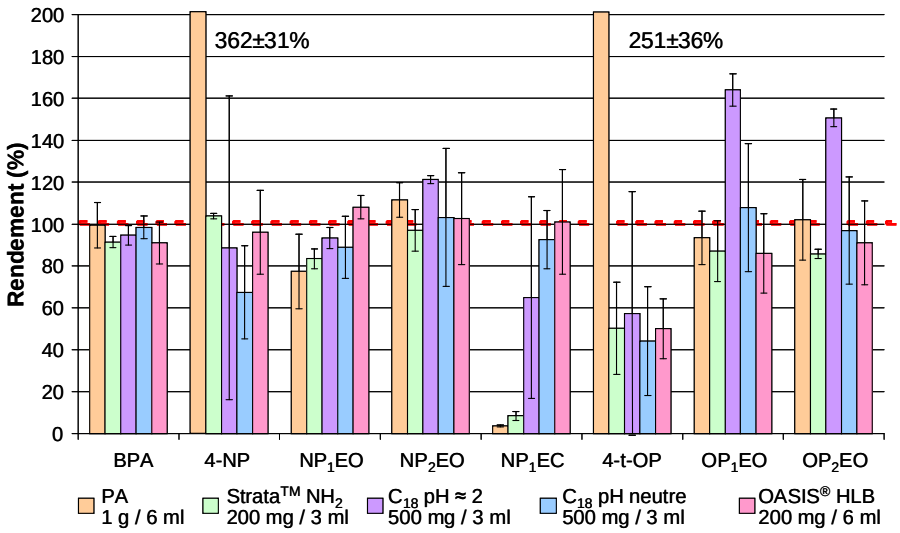


Figure II-10 : Récupération du BPA et des alkylphénols sur les cartouches SPE (n = 3) sans matrice

La Figure II-10 présente les rendements de récupération moyens du BPA et des alkylphénols ainsi que les écarts types déterminés à partir des triplicats pour chaque cartouche.

Le résultat le plus flagrant de la Figure II-10 est la forte surestimation du 4-NP (362 ± 31 %) et du 4-t-OP (251 ± 36 %) par la cartouche Chromadond® PA. Bien que des blancs réalisés sur la cartouche n'aient pu mettre en évidence une contamination, les surestimations du 4-NP et du 4-t-OP obligent à écarter cette cartouche pour la suite. Dans le cas de la cartouche Strata™ NH_2, le rendement de récupération du NP_1EC est très faible (8 ± 2 %). Ce faible rendement peut sans doute s'expliquer par une forte interaction entre ce composé et la phase stationnaire de la cartouche, une seconde élution de 9 mL de MeOH/DCM (50/50, v/v) acide n'ayant pas permis de récupérer ce composé. La cartouche Strata™ NH_2 a également été écartée pour la suite. La cartouche C_{18} utilisée en condition acide (pH ≈ 2) mène à une surestimation des composés éthoxylés (OP_1EO, OP_2EO et NP_2EO), alors que les rendements du 4-NP, du 4-t-OP et du NP_1EC présentent des écarts-types très importants (respectivement de ± 71 %, ± 58 % et ± 48 %). Pour ces deux raisons, le protocole utilisant la cartouche Chromabond® C_{18} en pH ≈ 2 a été écarté pour la suite. Finalement, les cartouches C_{18} (pH neutre) et OASIS® HLB offrent les meilleurs rendements de récupération. Le cas du 4-t-OP dont les rendements de récupération n'excèdent pas 57 % (sauf pour la cartouche PA) est difficilement compréhensible. Des tests supplémentaires, réalisés sur les deux cartouches, ont révélé que la cartouche OASIS® HLB a de meilleurs rendements de récupération pour le 4-NP et le NP_1EC que la cartouche C_{18}, mais de moins bons pour le OP_1EO et OP_2EO. Comme dans les matrices solides le 4-NP est le composé le plus important (Lara-Martin *et al.* 2006), la cartouche OASIS® HLB a été préférée à la cartouche Chromabond® C_{18}.

Après avoir sélectionné la cartouche OASIS® HLB, des tests de rendements de récupération avec matrice ont été réalisés avec 200 mg de particules collectées par une piège à sédiment au niveau du pont d'Austerlitz à Paris. Les échantillons ont été extraits par micro-onde puis dopés avec 100 µL de solution d'étalons de référence (identique à l'étape précédente) juste avant la purification. Cinq réplicats dopés ont été comparés à cinq réplicats non dopés afin de déterminer le rendement de récupération du dopage après purification. Les résultats de la cartouche OASIS® HLB sont présentés dans le Tableau II-17.

Tableau II-17 : Rendements de récupération lors de la purification sur OASIS® HLB avec matrice (n=5)

Composés	Rendements récupération (%)	Ecarts types (%)	Réduction signal étalons injection (%) extrait non purifié → extrait purifié* → étalons purifiés
BPA	108	14	57 % → 19 % → 24 %
4-NP	80	20	80 % → 28 % → 28 %
NP_1EO	72	18	56 % → 28 % → 01 %
NP_2EO	90	15	56 % → 28 % → 01 %
NP_1EC	91	18	55 % → 22 % → 22 %
4-t-OP	82	17	80 % → 28 % → 28 %
OP_1EO	67	12	56 % → 28 % → 01 %
OP_2EO	73	9	56 % → 28 % → 01 %

* : Les extraits purifiés ont été réalisés à partir du protocole d'extraction optimisé dans cette étude

Les résultats du Tableau II-17 révèlent que les rendements de récupération obtenus pour la cartouche OASIS® HLB avec matrice sont similaires à ceux retrouvés précédemment sans matrice. Ainsi la présence de matrice, lors de la purification, ne perturbe pas les rendements de récupération qui sont globalement supérieurs à 67 %. Dans le cas du 4-t-OP, alors que les rendements sans matrice étaient de 50 ± 14 % ceux retrouvés avec matrice sont nettement améliorés (82 ± 17 %). Cette amélioration de récupération est difficilement explicable, mais un phénomène similaire a été mentionné par Arditsoglou et Voutsa (2008) pour la même cartouche. Enfin, les tests réalisés avec matrice ont permis de mettre en évidence que l'étape de purification sur cartouche SPE OASIS® HLB diminuait sensiblement les effets de matrice lors de l'analyse en UPLC-MS-MS. L'amélioration des effets de matrice a été mise en évidence à partir des réductions de signal des étalons internes d'injection de deux réplicats non purifiés comparés à celles des réplicats purifiés et des réplicats réalisés sans matrice (Tableau II-17).

b) Optimisation de l'extraction par micro-onde

Avant l'étape d'optimisation, les composés alkylphénoliques et le BPA étaient extraits par micro-onde (Multiwave 3000, Antonn Paar) à l'aide de 20 mL d'un mélange MeOH/DCM (10/90 v/v) (Gilbert 2011). Les composés sont extraits à 100°C sous une pression de 7 bars durant un cycle de 30 minutes (15 minutes de chauffe, 15 minutes de refroidissement). L'optimisation de l'étape de purification a permis de mettre en évidence que l'extraction par micro-onde, alors en place, ne permettait pas d'extraire totalement le NP_1EC (18 ± 6 %). En conséquence, l'étape d'extraction a également été optimisée. Les paramètres d'extraction par micro-onde comme la température, la pression et le temps de cycle, déjà validés, n'ont pas été modifiés. Seules les proportions du mélange MeOH/DCM ont été testées. Durant ce test, en plus du mélange initial, trois mélanges MeOH/DCM respectivement de 60/40 (v/v), 75/25 (v/v) et 90/10 (v/v) ont été testés.

Les déterminations des rendements d'extraction par micro-onde ont été menées à partir de 200 mg de particules sédimentables collectées par un piège à sédiment au niveau du pont d'Austerlitz à Paris. Les rendements sont calculés à partir d'échantillons non dopés et d'échantillons dopés (100 µL de solution d'étalons de référence) extraits durant le même cycle. Les dopages des particules étaient effectués la veille de l'extraction permettant ainsi aux 100 µL de solution de dopage de s'adsorber sur les particules (les bombes étaient closes la nuit pour éviter l'évaporation de la solution de dopage). Pour chaque mélange de solvants, cinq réplicats ont été analysés (Figure II-11).

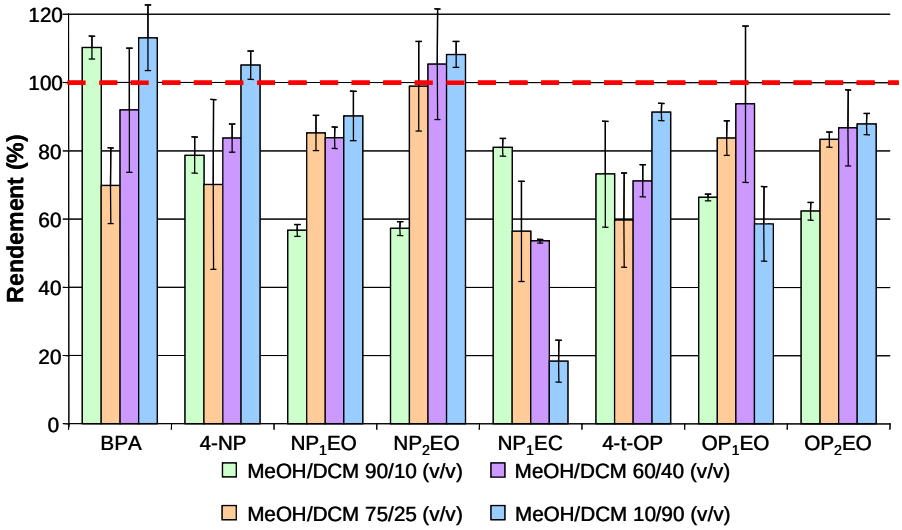


Figure II-11 : Rendements d'extraction en fonction des mélanges de solvants (n = 5)

Dans le cas du NP_1EC, la Figure II-11 montre que plus la proportion de MeOH dans le mélange d'extraction est importante, mieux le NP_1EC est extrait. Ceci est dû à la polarité du MeOH (le DCM étant apolaire) qui permet l'extraction du NP_1EC lui-même très polaire (présence du groupement COOH). Le mélange MeOH/DCM 90/10 (v/v) permet d'avoir un rendement d'extraction de 80 ± 2 %. Pour le même mélange, cependant, les rendements d'extractions des composés éthoxylés (NP_1EO, NP_2EO, OP_1EO et OP_2EO) ne dépassent pas 65 % tandis que le BPA, le 4-NP et le 4-t-OP semblent bien extraits (de 75 % à 100 %). Au contraire, le mélange initial (MeOH/DCM 10/90 v/v), nettement moins polaire, permet d'extraire au mieux les composés éthoxylés (rendements ≥ 80 %) ainsi que le BPA, le 4-NP et le 4-t-OP (rendements ≥ 90 %) tandis que le NP_1EC n'est presque pas extrait (rendement ≤ 20 %). La Figure II-11 illustre, donc, que le meilleur compromis entre l'extraction du NP_1EC et celles des composés éthoxylés est le mélange de solvants MeOH/DCM 60/40 (v/v). Avec ce mélange, le BPA, le 4-NP, le 4-t-OP et les composés éthoxylés sont correctement extraits avec des rendements globalement supérieurs à 80 %, tandis que le NP_1EC a un rendement d'extraction de 55 ± 1 %.

Etant donné la très bonne répétabilité obtenue pour ce composé avec cinq réplicats (± 1 %), les teneurs seront corrigées par le rendement d'extraction dans les matrices environnementales. Pour les autres composés, les rendements globalement supérieurs à 80 % permettent de s'affranchir de ce calcul.

7.3.2 Protocole utilisé en routine

Suite à l'optimisation du protocole analytique, le protocole final retenu est décrit, ici, brièvement. Après lyophilisation, la totalité des filtres d'un échantillon liquide ou 200 mg de sol sont introduits dans des bombes en Téflon-PFA avec 20 mL d'un mélange de solvants MeOH/DCM 60/40 (v/v) et 50 µL de solution d'étalons d'extraction deutérés (BPA-d6, NP_1EO-d2, 4-t-OP-d17) (Figure II-12). Les échantillons sont extraits par micro-onde Multiwave 3000 (Antonn Paar) à 100°C et 7 bars de pression, au cours d'un cycle de 30 minutes (15 minutes à 100°C et 15 minutes de refroidissement). Les extraits sont, ensuite, filtrés et les bombes sont rincées deux fois avec 4 mL de mélange MeOH/DCM 60/40 (v/v) rassemblés avec l'extrait.

Figure II-12 : Multiwave 3000 et bombe Téflon pour micro-onde.

Après extraction, les extraits sont évaporés à sec sous flux d'azote puis repris dans 500 µL de mélange MeOH/H_2O 50/50 (v/v) pour purification. La purification est effectuée sur des cartouches SPE OASIS® HLB (200 mg / 6 mL, Waters). Dans un premier temps, les cartouches sont conditionnées avec 3 mL de MeOH et 3 mL de mélange MeOH/H_2O 20/80 (v/v) avant dépôt de l'échantillon sur le haut des cartouches. Les cartouches sont, ensuite, rincées avec 3 mL d'eau ultrapure puis séchées durant 30 minutes. Enfin, ces dernières sont éluées avec 9 mL d'un mélange de solvants MeOH/DCM/EtAce 40/40/20 (v/v/v).

Comme pour la phase dissoute, la solution d'étalons d'extraction deutérés permet de tracer le bon déroulement de l'extraction et de la purification des échantillons particulaires. Au cours de cette étude, les rendements des étalons d'extraction deutérés pour la phase particulaire ne sont jamais descendus en dessous de 70 %, rendements obtenus lors des phases de validation, indiquant le bon déroulement des extractions pour tous les échantillons analysés.

7.3.3 Blancs et limites de quantification de la méthode

Comme pour la phase dissoute, quatre blancs d'extraction et d'analyse de la phase particulaire ont été réalisés. Pour la réalisation de ces blancs, seul le mélange de solvants et la solution d'étalons d'extraction deutérés sont placés dans la bombe avant extraction. Les quatre blancs ont été réalisés durant des extractions et des séquences analytiques différentes. Les valeurs retrouvées pour les blancs, exprimées en quantité de composés injectés ou en quantité de composés pour une extraction de 50 mg ou 200 mg sont regroupées dans le Tableau II-18.

Tableau II-18 : Blancs d'extraction et LOQ de la phase particulaire

Composés	Blancs (ng injectés)	Blancs m = 200 mg ($ng.g^{-1}$)	Blancs m = 50 mg ($ng.g^{-1}$)	LOQ Echt 200 mg ($ng.g^{-1}$)	LOQ Echt 50 mg ($ng.g^{-1}$)
BPA	< 0,027	< 13,5	< 54,0	13,5	54,0
4-NP	0,073	36,5	146,1	36,5	146,1
NP_1EO	0,037	18,4	73,5	18,4	73,5
NP_2EO	0,102	51,1	204,4	51,1	204,4
NP_1EC	0,028	13,8	55,2	13,8	55,2
4-t-OP	< 0,008	< 4,0	< 16,0	4,0	16,0
OP_1EO	< 0,030	< 15,0	< 60,0	15,0	60,0
OP_2EO	< 0,007	< 3,5	< 14,0	3,5	14,0

Dans les blancs particulaires, aucune trace de BPA de 4-t-OP, OP_1EO et OP_2EO n'a été quantifiée tandis que des contaminations supérieures aux LOQ instrumentales sont

quantifiables pour les autres composés. Comme pour les échantillons dissous, les blancs particulaires sont présentés en ng injectés puis pondérés pour des échantillons de 200 mg (sols) et 50 mg (filtres). Ces valeurs révèlent une forte contamination par les composés nonylphénoliques qui pourrait perturber leur analyse dans la phase particulaire. En conclusion, comme pour la phase dissoute, la limite de quantification globale, pour chaque composé, a été fixée à la valeur maximale entre la LOQ instrumentale ou la valeur du blanc. Les LOQ de la méthode particulaire sont indiquées dans le Tableau II-18.

8 Incertitudes de mesure sur les eaux de surface

8.1 Plan de prélèvement et d'analyse

Durant la campagne de suivi d'une masse d'eau en Seine, en septembre 2011, une analyse des incertitudes de mesure liées au protocole analytique et aux prélèvements ponctuels des eaux de surface, a été réalisée. Ces incertitudes de mesure ont été déterminées pour l'analyse de la phase dissoute de la Seine uniquement, car les MES (trop faiblement concentrées) ne permettaient pas d'accomplir le nombre d'analyses nécessaires à cette estimation. L'objectif de cette analyse est de déterminer la représentativité d'un échantillon ponctuel prélevé au milieu de la Seine par rapport aux variabilités spatiale et temporelle du cours d'eau. Cette étude a été faite au niveau de la passerelle de Conflans-St-Honorine située juste en aval du rejet de la STEP Seine Aval. Ce point a été choisi car le rejet peut entraîner une forte spatialisation des concentrations dans la Seine.

Au niveau de la passerelle de Conflans, six échantillons ont été prélevés manuellement dans des bouteilles en verre brun de 2 L (Figure II-13). Un premier prélèvement a été effectué au centre (Centre 1) puis les rives gauche et droite ont été échantillonnées. Un deuxième point au centre (Centre 2) a été prélevé 10 minutes après Centre 1 et le dernier (Centre 3) à nouveau 10 minutes après Centre 2.

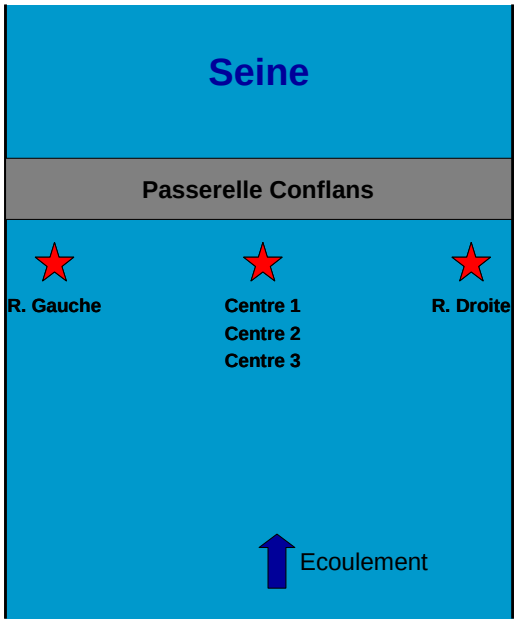


Figure II-13 : Schéma des prélèvements pour l'analyse de l'incertitude de mesure

Le plan de prélèvement permet d'appréhender l'incertitude spatiale des concentrations retrouvées en Seine (Centre, Rive Droite, Rive Gauche) mais aussi l'incertitude temporelle (Centre 1, Centre 2, Centre 3).

En complément des incertitudes de mesure liées aux prélèvements, les incertitudes de mesure liées au protocole d'extraction et d'analyse ont été évaluées. Pour cela les points Centre 1, Rive Gauche et Rive Droite ont été extraits (par SPE) en triplicat (Figure II-14). Les triplicats d'extraction ont également été analysés par UPLC-MS-MS en triplicat. En définitive pour chaque point de prélèvement (Centre 1, Rive Droite, Rive Gauche) 9 valeurs de concentration sont disponibles issues des triplicats d'extraction et d'analyse (Figure II-14).

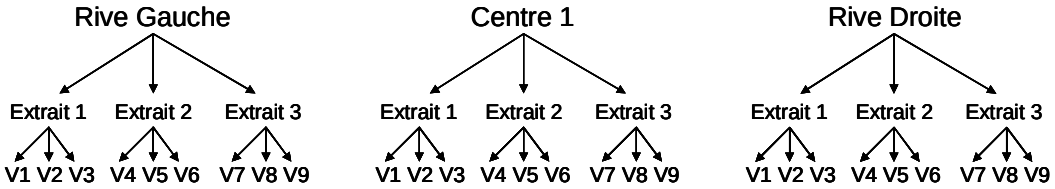


Figure II-14 : Plan d'expérience pour déterminer l'incertitude de mesure analytique

Pour chaque point, la médiane des 9 valeurs de concentration a été déterminée. Puis, pour chaque valeur, l'écart relatif (%) à la médiane a été calculé. Ainsi, pour chaque point (Centre 1, Rive Gauche, Rive Droite), 9 valeurs d'écart relatif à leur médiane respective sont disponibles, soit un total de 27 valeurs (par composé) qui représente l'incertitude de mesure analytique.

8.2 Résultats des incertitudes de mesure

Les concentrations médianes mesurées dans la Seine à Conflans-St-Honorine pour la rive gauche, la rive droite et le centre, ainsi que les incertitudes analytiques, spatiales et temporelles, récapitulées dans le Tableau II-19 sont estimées comme suit :

- Les incertitudes analytiques ont été déterminées en considérant la médiane des 27 valeurs d'écart relatif ;
- Les incertitudes spatiales ont été calculées comme les coefficients de variation (%CV) des concentrations des composés entre la rive gauche, le centre et la rive droite (n = 9);
- les incertitudes temporelles ont été calculées comme les coefficients de variation (%CV) des concentrations des composés entre Centre 1, Centre 2 et Centre 3 (n = 9).
- Les incertitudes globales ont été calculées à partir de la somme des incertitudes spatiales et temporelles.

Tableau II-19 : Concentrations médianes mesurées en Seine et incertitudes calculées

Composé	C° R. Gauche (ng.L^{-1})	C° Centre (ng.L^{-1})	C° R. Droite (ng.L^{-1})	Répétabilité analytique (%)	Incertitude spatiale (%)	Incertitude temporelle (%)	Incertitude globale (%)
BPA	23,0	18,6	29,7	10	24	25	49
4-NP	54,6	57,3	63,2	7	7	2	9
NP_1EO	10,2	9,8	11,1	14	6	23	29
NP_2EO	7,8	6,7	8,0	7	9	14	23
NP_1EC	129,1	122,8	118,0	4	5	6	11
4-t-OP	5,0	4,4	6,3	17	21	54	75
OP_1EO	< 12,0	< 12,0	< 12,0	ND*	ND*	ND*	ND*
OP_2EO	< 2,8	< 2,8	< 2,8	ND*	ND*	ND*	ND*

ND* : non déterminée car trop de valeurs < LOQ

Dans le cas des répétabilités analytiques, les écarts les plus importantes ont été retrouvés pour le BPA (10 %), le NP_1EO (14 %) et le 4-t-OP (17 %). Ces écarts de mesure supérieures à 10 % s'expliquent par la faiblesse des concentrations retrouvées en Seine, très proches des limites de quantification des composés (LOQ BPA : 10,8 ng.L^{-1} ; NP_1EO : 9,8 ng.L^{-1} ; 4-t-OP : 4,4 ng.L^{-1}). Pour les trois autres composés considérés (4-NP, NP_2EO et NP_1EC) les incertitudes analytiques demeurent inférieures à 10 %.

Pour l'incertitude spatiale, seuls les BPA et 4-t-OP présentent des incertitudes importantes, respectivement de 24 % et 21 %. Les composés nonylphénoliques ne semblent pas montrer d'incertitude spatiale de mesure dans la Seine (< 10 %). Ceci souligne qu'à

Conflant-St-Honorine (sous influence de Seine Aval) la phase dissoute de la Seine est relativement homogène vis-à-vis des composés nonylphénoliques.

Enfin, parmi les incertitudes considérées, l'incertitude temporelle est la plus importante. Alors que les 4-NP et NP_1EC présentent des incertitudes temporelles faibles (respectivement de 2 % et 6 %), l'incertitude temporelle pour les autres composés s'échelonne entre 14 % pour le NP_2EO à 54 % pour le 4-t-OP. Les fortes incertitudes liées aux conditions temporelles proviennent certainement des faibles concentrations retrouvées pour ces composés (< 30 $ng.L^{-1}$ pour le BPA et < 10 $ng.L^{-1}$ pour les autres composés). Ainsi une variation de concentration faible (± 2 $ng.L^{-1}$) peut entraîner une forte incertitude relative.

Au final, pour chaque composé, l'incertitude globale de mesure dans la Seine, dans le cas d'un prélèvement ponctuel au milieu du cours d'eau, a été déterminée par la somme de spatiale et temporelle (Tableau II-19). Pour l'ensemble des composés, l'incertitude globale lié au prélèvement se révèle supérieure à l'écart trouvé pour la répétabilité analytique montrant que le prélèvement est l'étape limitante des incertitudes sur les concentrations donné dans ce travail.

En conclusion, les concentrations dissoutes mesurées en Seine (suivi annuel et campagne de suivi d'une masse d'eau) seront nuancées avec les incertitudes globale, tandis que les concentrations dissoutes retrouvées dans les autres matrices (rejets de STEP, SUTP, eaux des exutoires pluviaux, retombées atmosphériques totales) seront pondérées avec les écarts sur les répétabilités analytiques uniquement. Pour les échantillons particulaires, seule l'incertitude liée à l'analyse chromatographique a été considérée.

Chapitre III : Contamination du bassin versant de la Seine et influence de l'Île-de-France sur l'axe fluvial

1 Introduction

Le chapitre III de la thèse présente les résultats obtenus, d'une part, sur les bassins versants (tête de bassin et bassins urbains) et d'autre part au long de l'axe Seine.

Au niveau des bassins versants, nous présenterons successivement :

- A l'échelle de la région Île-de-France :
  - Les retombées atmosphériques sur les sites de Paris, Lognes et Fontainebleau ;
  - Les sols sur douze sites répartis sur toute la région et avec des caractéristiques variées.
- Sur une tête de bassin (Orgeval) sous influence agricole mais sans activités urbaines :
  - Les sols sur cinq sites distribués selon leur exploitation agricole, périurbaine ou forestière ;
  - Les niveaux de fond de la contamination des eaux de surface et l'influence des activités agricoles.
- Dans la zone urbaine dense :
  - Les sources par temps sec, soit les rejets des stations d'épuration du SIAAP ;
  - Les sources par temps de pluie, soit les surverses unitaires et les eaux des exutoires pluviaux.

L'axe Seine a été étudié à Marnay, Bougival et Meulan afin d'évaluer les concentrations en amont et en aval de l'agglomération parisienne.

Dans cette partie nous traiterons :

- La contamination globale de l'axe fluvial Seine ;
- L'influence des apports urbains de temps sec (rejet de STEP) sur les concentrations des alkylphénols d'amont en aval de l'agglomération parisienne ;
- La variabilité saisonnière des concentrations totales dans la Seine et l'Oise sur les quatre sites étudiés ;
- Les variabilités des concentrations totales en fonction des conditions hydriques de la Seine sur les mêmes sites.

2 Méthodologie d'exploitation des données

2.1 Concentrations totales et répartitions dissous - particulaire

Les alkylphénols et le bisphénol A ont été analysés dans les fractions dissoute ($ng.L^{-1}$) et particulaire ($ng.g^{-1}$) pour chaque échantillon. Les concentrations totales des composés ont été déterminées par la somme des concentrations dissoute et particulaire, toutes deux exprimées en $ng.L^{-1}$. La conversion des teneurs particulaires ($ng.g^{-1}$) en concentrations ($ng.L^{-1}$) s'effectue à partir des MES ($g.L^{-1}$) des échantillons liquides étudiés. La proportion dans la phase particulaire des composés (%) se calcule simplement à partir de la proportion que la fraction particulaire ($ng.L^{-1}$) représente dans la concentration totale ($ng.L^{-1}$) selon l'Equation 3:

$$\text{Proportion particulaire (\%)} = \frac{C°_{particulaire}\ (ng.L^{-1})}{C°_{Totale}\ (ng.L^{-1})} \times 100 \qquad \textbf{Equation 3}$$

2.2 Représentation graphique sous forme de boîte à moustache

Les distributions des échantillons sont représentées sous la forme de boîte à moustache (« box & whisker plot ») avec les conventions suivantes :

- Les médianes sont représentées par une barre horizontale en gras ;
- L'intervalle interquartile ($C°_1$ et $C°_3$) par une boîte ;
- Les « moustaches » en pointillé s'étendent jusqu'à 1,5 fois l'écart interquartile ;
- Les valeurs extrêmes sous forme de points individualisés.

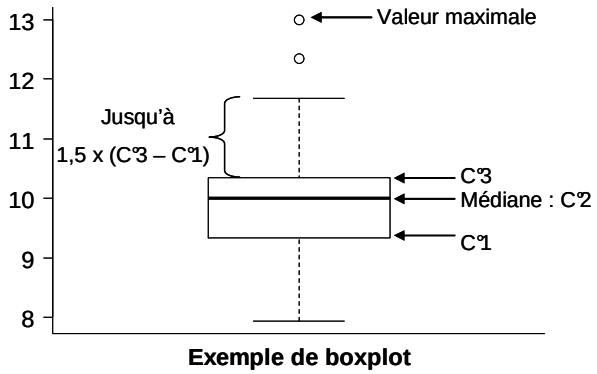


Figure III-1 : Exemple de graphique boîte à moustaches (box & whisker plot)

2.3 Calcul de la variabilité intercampagne des concentrations

La variabilité a été évaluée à partir de l'Equation 4 :

$$Variabilité\,(\%) = \frac{C°\max - C°\min}{C°moy} \times 100 \qquad \textbf{Equation 4}$$

2.4 Calcul log K_D et log K_{oc}

Le coefficient de partage particules / eau (K_D) ($l.kg^{-1}$) est calculé à partir de l'Equation 5 :

$$K_D\,(l.kg^{-1}) = \frac{Teneur\,MES\ (mg.kg^{-1})}{C°aqueuse\ (mg.L^{-1})}$$ **Equation 5**

Ce coefficient permet d'appréhender l'affinité que peuvent avoir les composés étudiés avec les particules.

Le coefficient de partage carbone organique particulaire / eau (K_{oc}) ($l.kg^{-1}$) est une normalisation du K_D en fonction du carbone organique particulaire présent dans les MES. Ce dernier se détermine selon l'Equation 6 :

$$K_{oc}\,(L.kg^{-1}) = \frac{K_D\,(l.k^{-1}) \times 100}{f_{oc}}$$ **Equation 6**

Où f_{oc} est la fraction de carbone organique présent dans les particules (%). Ce coefficient permet de déterminer l'affinité des composés étudiés avec le carbone organique présent dans les MES.

Les deux coefficients sont présentés en échelle logarithmique en base 10 (log K_D et log K_{oc} ; sans unité) permettant une comparaison plus aisée des résultats.

2.5 Tests statistiques de comparaison de données

Différents tests statistiques ont été utilisés pour comparer les niveaux de concentrations retrouvées dans les différents échantillons.

Dans le cas d'échantillons appariés, comme les rejets de STEP (prélevés le même jour et dans les mêmes conditions) le test non paramétrique de Wilcoxon (signed-rank) a été sélectionné. Lors de la comparaison de deux échantillons, ce test prend en compte le rang de chaque valeur pour la comparer à la valeur de rang similaire du second échantillon.

Pour comparer des échantillons non appariés (comparaison de différentes matrices), le test non paramétrique de Mann-Whitney a été choisi, car il permet de comparer deux échantillons de tailles différentes.

Pour les tests de Wilcoxon et Mann-Whitney, une différence significative sera considérée pour toutes valeurs de p inférieures à 0,05 (soit $p < 0,05$). Afin, de limiter au maximum les possibilités de faux positifs liés aux échantillons de petite taille dans les tests de Wilcoxon et Mann-Whitney, les valeurs p déterminées sont ajustées par la méthode de Holm-Bonferroni.

Pour pouvoir évaluer les corrélations qui existent entre deux variables, les tests de corrélation de Pearson et Spearman ont été appliqués. Le test de Pearson permet d'évaluer le niveau de corrélation linéaire qui existe entre deux variables, tandis que le test de Spearman évalue la tendance de deux variables à évoluer conjointement (même de façon non linéaire). Afin d'estimer si les coefficients de corrélation déterminés sont significativement différent de zéro, le test de student a été appliqué en utilisant l'Equation 7 :

$$t = |R|\sqrt{\frac{n-2}{1-|R|}}$$ **Equation 7**

Où R est le coefficient de corrélation (positif ou négatif) et n est le nombre de point à corréler.

Ainsi, si le t calculé s'avère supérieur au t de la table de Student à un degré de liberté (ddl) de n-2 et un indice de confiance de 95 %, alors la régression sera considérée comme significativement supérieure à zéro.

3 Retombées atmosphériques totales

Les retombées atmosphériques totales ont été analysées dans le cadre du projet EndocrinAir retenu dans le cadre du Programme National de Recherche sur les Perturbateurs Endocriniens (PNRPE). Les résultats ici présentés correspondent aux retombées atmosphériques totales prélevées durant une période d'environ 15 jours. Etant donné que plusieurs laboratoires ont participé à ce projet et qu'à partir d'un même échantillon plusieurs analyses ont été menées, les volumes d'eau des retombées atmosphériques totales (retombées sèches et humides) ont été partagés entre tous les laboratoires partenaires. Pour cette raison, les volumes d'eau disponibles dans le cadre de ce projet étaient trop faibles pour pouvoir effectuer une extraction sur les MES (généralement < 5 mg après filtration). En conséquence, dans cette section, seule la fraction dissoute obtenue après filtration a été étudiée.

3.1 Contamination globale

En marge de notre travail, le projet EndocrinAir, s'est intéressé à l'analyse de la phase gazeuse de l'atmosphère et des aérosols sur ces stations. Il apparaît, dans ces résultats, que les composés sont majoritairement présents dans la phase gazeuse. A titre d'illustration, les résultats ont révélé des concentrations de 4-NP dans la phase gazeuse allant de 0,1 ng.m^{-3} à 2,7 ng.m^{-3} et de 0,01 ng.m^{-3} à 0,2 ng.m^{-3} dans les aérosols. Ces résultats montrent que la contamination des retombées atmosphériques découle en partie du lessivage de l'atmosphère lors des précipitations.

Les concentrations médianes des composés étudiés dans les retombées atmosphériques totales sont rassemblées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Concentrations min - max (ng.L^{-1}) des alkylphénols et BPA dans la phase dissoute des retombées atmosphériques totales

Composés	Concentrations min - max (ng.L^{-1})				
	Paris (n = 11**)	Lognes (n = 5**)	Fontainebleau (n = 6)	Clos-saint-Vincent (Bressy *et al.* 2012)	Pays-Bas (Vethaak *et al.* 2005)
BPA*	37 - 289	31 - 791	11 - 34	-	50
4-NP	46 - 141	26 - 160	22 - 167	50 - 330	41
NP_1EO	12 - 65	16 - 51	< 9,8 - 21	-	360 - 990
NP_2EO	4 - 179	5 - 11	< 4,0 - 11	-	-
NP_1EC*	2 - 65	2 - 27	2 - 5	-	-
4-t-OP	4 - 37	5 - 11	< 4,4 - 19	8	280
OP_1EO	< 12,0 - 40	< 12,0	< 12,0	-	-
OP_2EO	ND - 7	4 - 12	< 2,8 - 6	-	-

* : le BPA et le NP_1EC n'ont pas été analysés durant les 3 premières campagnes à Paris et Fontainebleau
** Au total, 12 campagnes effectuées. Mais absence de pluie lors de la campagne du 22/09/11 au 04/10/11 (soit la campagne n°10 à Paris et n°4 à Lognes)

Quel que soit le composé, des concentrations de l'ordre de la dizaine à la centaine de ng.L^{-1} sont observées dans les retombées atmosphériques totales.

Dans le cas du BPA, les concentrations médianes varient entre 21 ng.L^{-1} à Fontainebleau, 70 ng.L^{-1} à Lognes et 69 ng.L^{-1} à Paris (Tableau III-1). Les concentrations mesurées sur les trois sites sont cohérentes avec les valeurs reportées par Peters *et al.* (2008) qui varient entre leur limite de quantification et 130 ng.L^{-1} ou encore celles de Vethaak *et al.* (2005) d'environ 50 ng.L^{-1}.

Les concentrations médianes de 4-NP évoluent entre 72 ng.L^{-1} à Fontainebleau et 120 ng.L^{-1} à Lognes. Ces concentrations sont cohérentes avec celles données par Bressy *et al.* (2012) en région parisienne (entre 30 ng.L^{-1} et 330 ng.L^{-1}) ou celles de Vethaak *et al.* (2005)

aux Pays-Bas (environ 41 ng.L^{-1}), mais nettement inférieures aux concentrations reportées dans d'autres travaux en Autriche et aux Pays-Bas (Michalowicz et Duda 2007; Peters *et al.* 2008). Ces différences, délicates à interpréter, pourraient être liées à des émissions locales.

Les concentrations médianes des NP_1EO et NP_2EO sont globalement comprises entre 6 ng.L^{-1} et 25 ng.L^{-1}. A l'instar du 4-NP, les concentrations retrouvées sont très nettement inférieures à celles reportées par Vethaak *et al.* (2005) aux Pays-Bas (entre 360 ng.L^{-1} et 990 ng.L^{-1} pour le NP_1EO). Les autres composés analysés (NP_1EC, 4-t-OP, OP_1EO et OP_2EO) sont minoritaires et leurs concentrations ne dépassent pas la dizaine de ng.L^{-1}.

Comme attendu, de fortes concentrations de BPA et de 4-NP sont constatées sur les sites de Paris et Lognes et peuvent provenir de la proximité des sources émettrices (4-NP : ciments, goudron ; BPA : plastiques polycarbonates et résines époxydes) tandis que la contamination du site de Fontainebleau donne une estimation du niveau de fond sur la région IDF.

Il apparaît clairement que les concentrations de 4-NP et de BPA retrouvées dans les retombées atmosphériques totales sont proches des concentrations médianes retrouvées dans la Seine (BPA ≈ 66 ng.L^{-1} ; 4-NP ≈ 102 ng.L^{-1} ; cf. Chapitre III : § 7). Cette analogie entre les concentrations médianes des retombées atmosphériques totales et des eaux de surface est en accord avec les constatations issues de la littérature et souligne l'importance de la dissémination de la contamination de ces composés à l'échelle régionale.

3.2 Variabilités spatiales et temporelles des retombées atmosphériques

3.2.1 Variabilités spatiales

Les concentrations des composés nonylphénoliques (4-NP, NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC) dans les retombées atmosphériques ne sont pas significativement différentes (tests Mann-Whitney, $p >> 0,05$) sur les sites de Paris (urbain dense), Lognes (périurbain) et Fontainebleau (forestier) corroborant à nouveau l'hypothèse de la dissémination importante de ces composés à l'échelle de la région IDF. La dissémination de ces composés peut provenir des sources urbaines multiples (ciment, goudron, nettoyage des surfaces) et de la persistance dans l'environnement des composés à chaîne courte (Ahel *et al.* 1996). Par ailleurs, il est important de mentionner que ces composés ont été, et continuent d'être, largement utilisés depuis 1960, pouvant conduire à une forte dissémination dans l'environnement.

Tableau III-2 : Valeurs p des variabilités spatiales des concentrations de BPA et 4-NP

	BPA (valeur p)		4-NP (valeur p)	
	Lognes	Fontainebleau	Lognes	Fontainebleau
Paris	0,943	0,036	0,993	0,985
Lognes	-	0,143	-	0,995

Dans le cas du BPA, les tests de Mann-Whitney ont révélé que les concentrations mesurées à Fontainebleau sont plus faibles qu'à Paris ($p < 0,05$) mais similaires à celles de Lognes ($p > 0,05$). Les sites de Lognes et Paris ne présentent pas de différence significative ($p >> 0,05$). Il faut toutefois considérer ces tests avec prudence car seules trois valeurs de concentrations sont disponibles à Fontainebleau. Néanmoins, la différence de concentrations de BPA entre Paris et Fontainebleau est cohérente avec les conclusions de Peters *et al.* (2008) qui reportent une spatialisation marquée des concentrations du BPA dans les eaux de pluie des Pays-Bas. Cette différence significative peut provenir du très faible temps de demi-vie dans l'atmosphère du BPA (4 heures) (Cousins *et al.* 2002). Ce temps de demi-vie très faible

pourrait limiter l'effet de la dispersion du BPA dans l'atmosphère au niveau de l'IDF et pourrait être à l'origine des différences des concentrations entre Paris et Fontainebleau.

3.2.2 Variabilités temporelles

Pour appréhender les variabilités inter-campagnes des concentrations des composés nonylphénoliques et du BPA, une étude plus fine, campagne par campagne, est nécessaire. Pour cela, la Figure III-2 expose les concentrations des composés nonylphénoliques et du BPA au cours des onze campagnes réalisées.

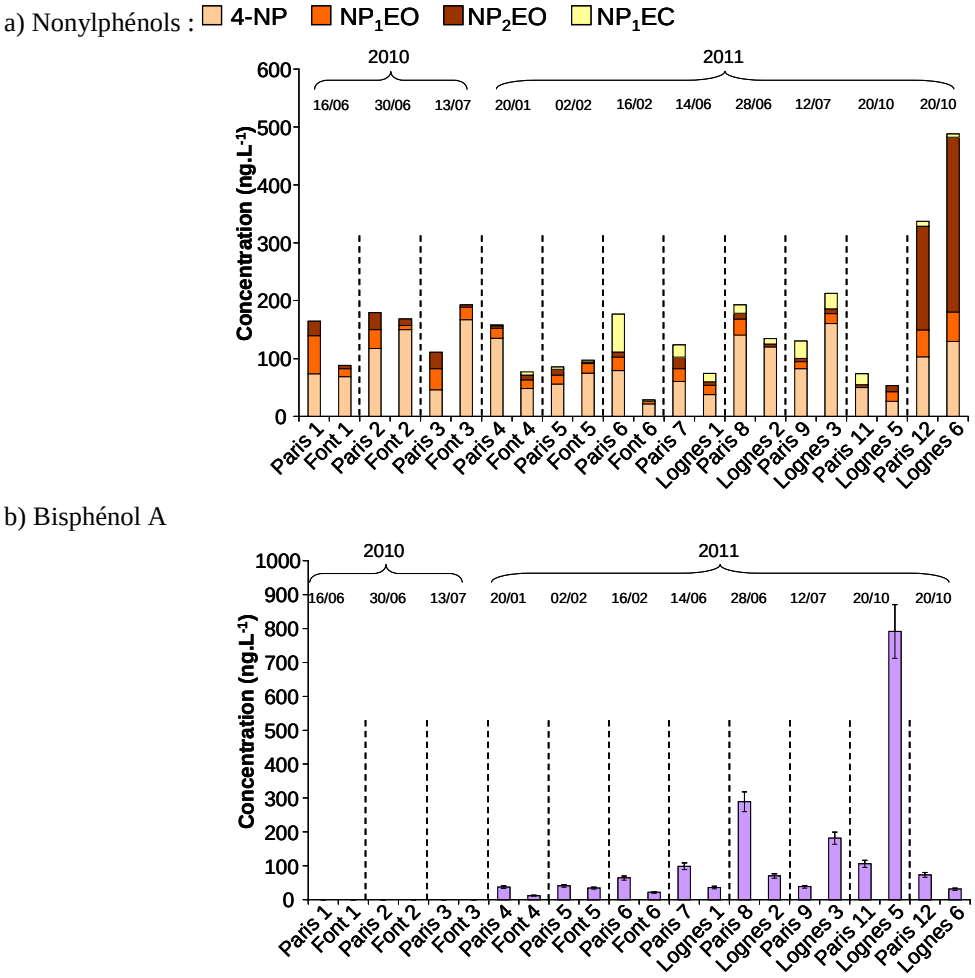


Figure III-2 : Concentrations des composés nonylphénoliques et du BPA dans les retombées atmosphériques. Les dates des campagnes sont disponibles dans le Tableau II-1.

Des fluctuations importantes (± 200 %) de la contamination des retombées atmosphériques totales sont observées sur les sites de Paris, Lognes et Fontainebleau (Figure III-2). Au cours de la dernière campagne réalisée, de très fortes concentrations de NP_2EO ont été retrouvées sur les sites de Paris (179 ± 13 $ng.L^{-1}$) et de Lognes (301 ± 21 $ng.L^{-1}$) dont la cause demeure inconnue. Pour Paris, les onze campagnes, dont une moitié ont été réalisées en été et l'autre en hiver, n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque relation entre les concentrations des composés d'intérêt et les conditions d'échantillonnage (température, saison, etc.)

Pour le BPA, des fluctuations importantes des concentrations ont également été constatées sur l'ensemble des sites. Trois campagnes se démarquent des autres avec des

concentrations nettement supérieures à celles classiquement observées, Paris 8 (289 ± 29 ng.L^{-1}), Lognes 3 (180 ± 18 ng.L^{-1}) et Lognes 5 (791 ± 79 ng.L^{-1}).

Les pollutions ponctuelles du NP_2EO et du BPA n'ont pu être expliquées par les évènements survenus lors des campagnes de prélèvement. En effet, durant les trois périodes de campagne, les volumes d'eau de pluie collectés (Paris 8 : 34,9 mm ; Lognes 5 : 17 mm ; Paris 12 et Lognes 6 : 18,5 mm) ne sont ni les plus importants, ni les plus faibles. En outre, le nombre de jours sans pluie ou le nombre d'évènements pluvieux survenus durant ces campagnes ne sont pas différents des autres campagnes et aucun évènement pluvieux majeur ne s'est produit le jour ou la veille des échantillonnages.

Les variabilités des concentrations ont été déterminées selon l'Equation 4 (Tableau III-3). Les variabilités inter-campagnes des OP_1EO et OP_2EO n'ont pas été calculées car les concentrations sont régulièrement inférieures à leur limite de quantification. Dans le cas du NP_2EO et du BPA, les valeurs entre parenthèses représentent les variabilités si les valeurs extrêmes sont retirées du calcul.

Tableau III-3 : Variabilités inter-campagnes des concentrations (%)

	Paris (n = 11)	Lognes (n = 5)	Fontainebleau (n = 6)
BPA	271	343 (190)	101
4-NP	110	142	164
NP_1EO	178	138	127
NP_2EO	593 (170)*	447 (71)*	128
NP_1EC	316	152	83
4-t-OP	260	97	210

* : entre parenthèse, variabilité si les valeurs extrêmes sont retirées du calcul

Les variabilités regroupées dans le Tableau III-3 révèlent que pour les trois sites, les concentrations d'alkylphénols et de BPA dans les retombées atmosphériques totales peuvent varier du simple au double, voire du simple au triple. Quelques différences apparaissaient néanmoins. De manière générale, les retombées atmosphériques échantillonnées sur Fontainebleau présentent de plus faibles variabilités temporelles que celles des deux autres sites. Sur Paris et Lognes, il apparaît également que le 4-NP présente les plus faibles variabilités comparativement aux autres composés. Ceci pourrait confirmer la dissémination importante de ce composé semi-volatile et témoigner d'une certaine contamination de fond.

Pour Paris, les onze campagnes, dont une moitié ont été réalisées en été et l'autre en hiver, n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque relation entre les concentrations des composés d'intérêt et les conditions d'échantillonnage (température, saison, etc.)

4 Contamination des sols d'Île-de-France

4.1 Contamination globale

La forte dissémination du BPA et des alkylphénols constatée dans les eaux de surface tend à suggérer que le bassin de la Seine serait globalement contaminé par ces composés. Pour apporter les premiers éléments sur la contamination des sols, douze sols répartis dans toute l'IDF ont été analysés. Les teneurs ($ng.g^{-1}$) retrouvées dans ces sols, classés en quatre catégories d'usage, sont synthétisées dans le Tableau III-4. La première catégorie compte les sols situés en zones urbaines denses ou industrielles tandis que la seconde regroupe les sols prélevés dans des zones résidentielles. La troisième catégorie représente les sols forestiers échantillonnés dans les forêts de Rambouillet et Fontainebleau. Enfin, la dernière catégorie est constituée de trois sols du bassin de l'Orgeval collectés sur une parcelle agricole biologique (Chantemerle) ou d'agriculture intensive (Mélarchez).

Tableau III-4 : Teneurs ($ng.g^{-1}$) en alkylphénols et BPA des sols de l'IDF (juin 2008)

Sites	Description	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP
Claye-Souilly	Zones urbaines denses ou industrielles	ND	125	39	< 51,1	15	8
Paris		< 13,5	89	22	62	< 13,8	ND
Villepinte		ND	104	20	54	< 13,8	8
Zl Mitry-Compans		ND	126	< 18,4	< 51,1	< 13,8	ND
ZI Brice-sous-Forêt		14	123	20	< 51,1	< 13,8	100
Choisy-le-Roi	Zones résidentielles	< 13,5	59	21	< 51,1	18	7
Versailles		< 13,5	95	< 18,4	< 51,1	< 13,8	13
Dammartin-en-Goële		ND	60	29	56	< 13,8	8
Pontoise		< 13,5	84	30	< 51,1	48	6
St Germain-en-Laye		< 13,5	113	41	60	< 13,8	9
Rambouillet	Forêts	< 13,5	82	< 18,4	< 51,1	18	9
Fontainebleau		17	122	33	< 51,1	< 13,8	77
Chantemerle*	Agriculture bio	ND	126	< 18,4	< 51,1	< 13,8	7
Mélarchez amont*	Agriculture intensive	ND	98	38	70	24	6
Mélarchez aval*		< 13,3	74	57	74	< 13,8	9

ND : non détecté ; * : sols issus du bassin de l'Orgeval.

De manière générale, le BPA n'a été quantifié que dans deux sols franciliens, dans la zone industrielle de Brice-sous-Forêt (14 ± 1 $ng.g^{-1}$) et dans la forêt de Fontainebleau (17 ± 2 $ng.g^{-1}$). Dans le reste des sols considérés le BPA n'a pas été quantifié mais a été détecté que ponctuellement. Finalement, l'absence du BPA au niveau des sols l'IDF rappelle celle constatée sur le bassin de l'Orgeval. Cette absence, ou présence très faible (< 13,5 $ng.g^{-1}$), généralisée du BPA permet de constater que les sols prélevés dans des zones urbaines denses (Paris), proches d'industries (Villepinte, ZI Mitry-Compans) ou dans des zones résidentielles (Versailles, Dammartin-en-Goële) ne sont pas contaminés par les activités urbaines ou que leur contamination ne se fait plus ressentir. Malgré la forte présence du BPA dans le paysage urbain (plastiques polycarbonates et PVC, résines époxydes), il semblerait que ces utilisations n'engendrent pas de pollution rémanente. Une conclusion similaire a été formulée par Sanchez-Brunete *et al.* (2009) sur des sols urbains espagnols. Comme pour le cas du bassin de l'Orgeval, il est probable que la faible présence du BPA dans les sols de la région IDF résulte d'une bonne biodégradabilité dans l'environnement (demi-vie ≈ 4 jours).

Le 4-NP et le 4-t-OP sont les deux composés les plus souvent quantifiés dans les sols d'IDF. Le 4-NP a été quantifié dans la totalité des sols analysés. Les teneurs retrouvées s'échelonnent entre 59 ± 4 ng.g^{-1} à 126 ± 9 ng.g^{-1}. Ces teneurs sont très faibles comparées aux valeurs reportées dans la littérature. L'institut de protection de l'environnement danois (Danish EPA 2003) reporte des teneurs de 4-NP dans les sols urbains de 1 400 ng.g^{-1} à 1 600 ng.g^{-1}, ou de 50 ng.g^{-1} à 9 000 ng.g^{-1} pour l'institut de recherche environnementale suédois (Swedish ERI 2003). Au niveau des sols agricoles, les teneurs de 4-NP fréquemment retrouvées dans la littérature varient entre plusieurs centaines de ng.g^{-1} (Andreu *et al.* 2007) à plusieurs milliers de ng.g^{-1} (Marcomini *et al.* 1989).

Les teneurs de 4-t-OP dans les sols franciliens évoluent entre 6 ± 1 ng.g^{-1} et 100 ± 17 ng.g^{-1}. Deux sites montrent une contamination sensiblement supérieure aux autres, la zone industrielle de Brice-sous-Forêt (100 ± 17 ng.g^{-1}) et la forêt de Fontainebleau (77 ± 13 ng.g^{-1}). Curieusement, ces deux sites sont également les seuls où le BPA a été quantifié. Ces deux contaminations ponctuelles du 4-t-OP sont difficilement interprétables (surtout dans le cas de la forêt de Fontainebleau). Il faut toutefois rappeler qu'au niveau des sols une seule valeur est disponible pour chaque site et peut correspondre à une pollution ponctuelle. Au niveau des composés éthoxylés, le NP_1EO est régulièrement quantifié dans les sols franciliens à des teneurs variant entre 20 ± 3 ng.g^{-1} et 57 ± 8 ng.g^{-1}. Le NP_2EO est moins souvent quantifié, probablement en raison d'une limite de quantification dans les sols élevée (51,1 ng.g^{-1}). Enfin le NP_1EC est également peu retrouvé dans les sols franciliens (quantifié uniquement dans 1/3 des sols).

4.2 Influence de l'occupation des sols

Afin de pouvoir comparer les sols selon leur mode d'occupation, les teneurs des composés nonylphénoliques dans les sols d'IDF ont été illustrées sur la Figure III-3.

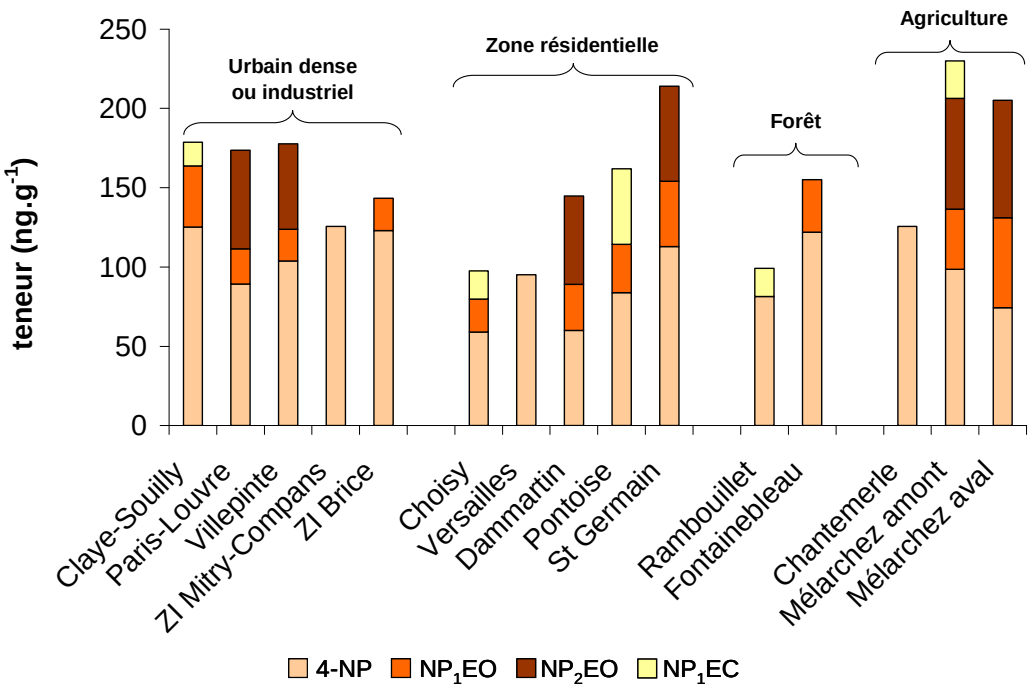


Figure III-3 : Comparaison des teneurs en alkylphénols des sols en fonction de leurs occupations

Pour le 4-NP, les teneurs retrouvées dans les quatre catégories de sols sont similaires. Des variations de concentration sont, cependant, visibles entre différents sols d'une même catégorie. Ainsi dans les zones résidentielles, les teneurs de 4-NP peuvent varier de

59 ± 4 ng.g^{-1} pour le site de Choisy-le-Roi à 113 ± 8 ng.g^{-1} pour le site de St-Germain-en-Laye. Finalement, des variations intersites sont visibles, mais en comparant les teneurs d'une catégorie à l'autre, aucune variation significative ne peut être mise en évidence. Les teneurs en 4-NP des sols en IDF s'approchent d'une teneur moyenne de 100 ng.g^{-1}. Ce seuil semble constituer une pollution de fond de toute la région indépendamment du type de sol, de son exploitation ou de son niveau d'urbanisation et pourrait correspondre à la fraction réfractaire mise en évidence dans la littérature par Marcomini *et al.* (1989). L'homogénéité de la contamination des sols suggère que les retombées atmosphériques soient des contributeurs majeurs à la pollution des sols

Les NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC ne sont pas systématiquement retrouvés dans les quinze sols présentés dans la Figure III-3. Cependant, les sols pour lesquels aucune trace d'un ou plusieurs composés n'est visible sont répartis dans toutes les catégories. Ainsi, aucune trace de NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC n'a été retrouvée dans la zone industrielle de Mitry-Compans (à proximité de l'aéroport Charles-de-Gaulle), sur le site de Versailles (proche du château) ou encore à Chantemerle (agriculture biologique). Finalement, la présence ou l'absence de ces composés n'est pas caractéristique d'une catégorie de sols. Comme pour le 4-NP, les activités liées à l'exploitation des sols considérés (industrie, agriculture, forêt) ne permettent pas d'expliquer convenablement les teneurs observées.

4.3 Influence des vents dominants

L'étude de différents sols poursuivait également l'objectif d'évaluer si les sols localisés sous le panache des vents dominants d'Ile-de-France étaient globalement plus contaminés que d'autres sols. Dans ce but, différents sols ont été échantillonnés selon un axe sud-ouest (SO), nord-est (NE) correspondant aux vents dominants (données Airparif)

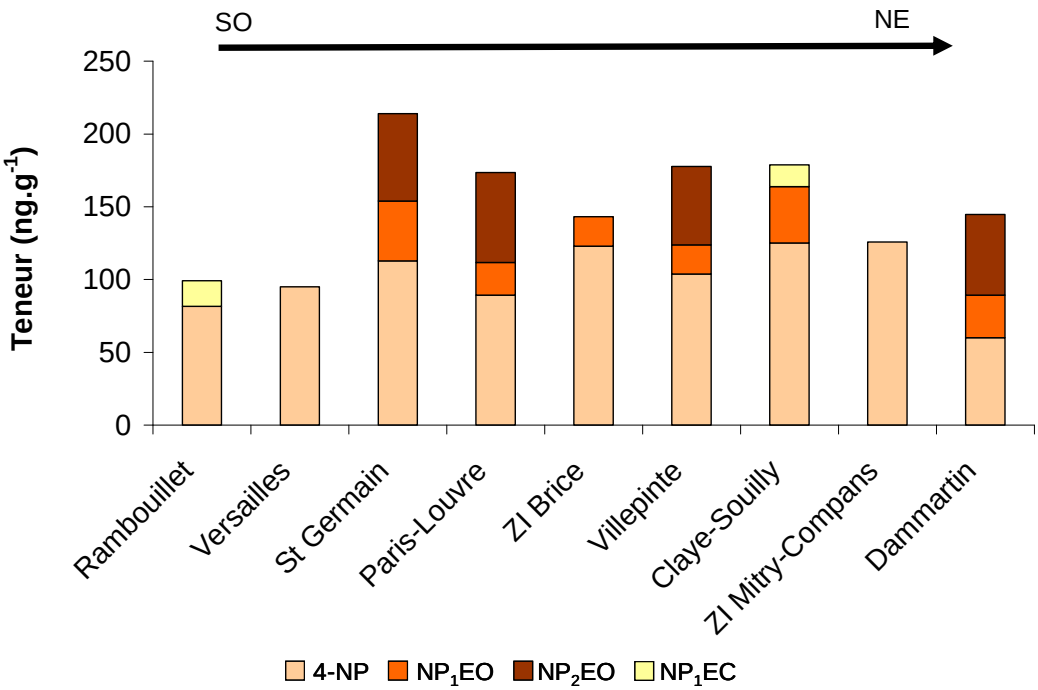


Figure III-4 : Influence des vents dominants d'IDF sur les teneurs retrouvées dans les sols

Sur la Figure III-4, les sols ont été classés de Rambouillet (sud-ouest de l'IDF) jusqu'à Dammartin-en-Goële (nord-est).

Au niveau du 4-NP, aucune différence significative n'est visible entre les sites potentiellement influencés par les vents dominants et les autres sites. Ainsi le long de l'axe

SO-NE, les concentrations retrouvées sur les sites de la forêt de Rambouillet (81 ± 6 $ng.g^{-1}$) et de Versailles (95 ± 7 $ng.g^{-1}$) sont plus importantes que celles de Dammartin-en-Goële (60 ± 4 $ng.g^{-1}$). Il semblerait, donc, que malgré l'impact probable des retombées atmosphériques sur la contamination des sols, les vents dominant d'IDF ne contribuent pas à leur enrichissement. Finalement, la dispersion du 4-NP dans l'ensemble des compartiments environnementaux (retombées atmosphériques, eaux de surface, sols) semble généralisée à toute la région Île-de-France. Les NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC n'ont pas été quantifiés pour tous les sites localisés sur l'axe SO-NE. La présence des composés et les teneurs retrouvées ne semblent pas être influencées par les vents dominants.

5 Têtes de bassin versant, cas de l'Orgeval

5.1 Sols

Les teneurs des alkylphénols des sols du bassin de l'Orgeval sont présentées sur la Figure III-5. Les sites considérés dans cette étude sont : Forêt des Quatre-cents (milieu forestier), Chantemerle (agriculture biologique), Mélarchez amont et aval (agriculture intensive) et Boissy (Boissy-le-Châtel, urbain résidentiel). Une seule campagne de mesure a été effectuée (10/03/11). Les interprétations suggérées ci-après doivent être confirmées par d'autres mesures complémentaires.

Le NP_1EC est systématiquement détecté, mais jamais quantifié, tandis que les composés octylphénoliques n'ont jamais été détectés. Pour cette raison, seules les teneurs des composés nonylphénoliques sont représentées sur la Figure III-5

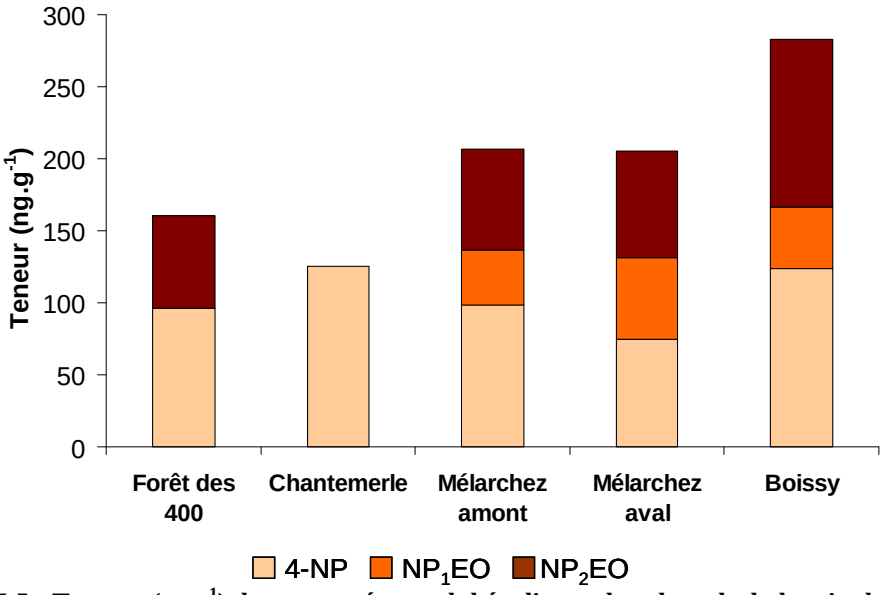


Figure III-5 : Teneurs ($ng.g^{1}$) des composés nonylphénoliques dans les sols du bassin de l'Orgeval

Le BPA n'a été détecté qu'une seule fois sur le bassin de l'Orgeval à une teneur inférieure à la limite de quantification. Il existe peu d'études fournissant des teneurs de BPA dans les sols, mais les valeurs données par Sanchez-Brunete *et al.* (2009) de 90 $ng.g^{-1}$ à 100 $ng.g^{-1}$ sont très nettement supérieures à celles retrouvées sur le bassin de l'Orgeval. Toutefois, Sanchez-Brunete *et al.* (2009) annoncent, dans leur étude, que les sols agricoles et les sols urbains possèdent des teneurs similaires. Les auteurs concluent que les sols ne sont probablement pas contaminés par leur utilisation mais par une contamination plus globale de l'environnement. Dans cette étude, l'absence de BPA dans les dix premiers centimètres des sols du bassin de l'Orgeval résulte certainement de sa très bonne biodégradabilité en milieu oxique (demi-vie ≈ 4 jours) et de sa faible utilisation sur le bassin. Il est probable que les retombées atmosphériques soient les seules sources de BPA sur le bassin ($C° \approx 20$ $ng.L^{-1}$ à Fontainebleau). Toutefois, les données météorologiques de la station de Boissy-le-Châtel soulignent qu'aucune pluie n'est enregistrée sur une période de 10 jours avant la campagne du 10/03/2011. Cette période de temps sec est suffisamment longue pour observer une forte dégradation du BPA qui pourrait expliquer son absence dans les sols du bassin.

Pour le 4-NP, les teneurs mesurées sur le bassin de l'Orgeval s'échelonnent entre 74 ± 5 $ng.g^{-1}$ et 126 ± 9 $ng.g^{-1}$. Dans la littérature, les teneurs de 4-NP référencées dans les sols agricoles sont d'environ 1 000 $ng.g^{-1}$ et nettement supérieures à celles du bassin de l'Orgeval (Marcomini *et al.* 1989; Danish EPA 2003). Plus récemment, Andreu *et al.* (2007) et Sjöström *et al.* (2008) ont reporté des teneurs dans des sols agricoles amendés respectivement de 140 $ng.g^{-1}$ à 500 $ng.g^{-1}$ et 180 $ng.g^{-1}$ à 230 $ng.g^{-1}$. Ces teneurs sont plus proches de celles du bassin de l'Orgeval, mais demeurent supérieures. Finalement, les teneurs des sols du bassin de l'Orgeval révèlent que ces derniers sont relativement peu contaminés par rapport à la littérature. Cette différence pourrait être liée aux faibles épandages de boues sur le bassin. Les teneurs retrouvées sur le site de Mélarchez aval est la plus faible du bassin (74 ± 5 $ng.g^{-1}$). Pour les autres sites, les teneurs constatées dans les sols de la Forêt des Quatre Cents (96 ± 7 $ng.g^{-1}$), Chantemerle (126 ± 9 $ng.g^{-1}$), Mélarchez amont (98 ± 7 $ng.g^{-1}$) et Boissy-le-Châtel (124 ± 9 $ng.g^{-1}$) sont proches. Ce résultat est peu concordant avec l'hypothèse de la contamination des sols par les activités agricoles. Marcomini *et al.* (1989) ont, toutefois, montré que 80 % du 4-NP épandus sur un sol agricole se biodégradent en un mois et seuls 20 % sont réfractaires. Il est donc fort probable que les activités agricoles sur la parcelle de Mélarchez (amont et aval) n'ont pas influencé les teneurs observées durant la campagne de prélèvement (10/03/2011).

Le cas le plus contrasté sur le bassin de l'Orgeval est celui des composés éthoxylés (NP_1EO et NP_2EO). Sur les deux sites considérés comme les moins impactés (Forêt des Quatre Cents et Chantemerle), le NP_1EO et le NP_2EO n'ont pas été quantifiés ou qu'à des niveaux proches de la LOQ. Au contraire au niveau des sites de Mélarchez amont et aval, les teneurs de NP_1EO vont de 38 ± 5 $ng.g^{-1}$ à 57 ± 8 $ng.g^{-1}$, et celles de NP_2EO sont supérieures à 70 $ng.g^{-1}$. Ces différences suggèrent que les activités agricoles pourraient jouer un rôle dans la contamination des sols. Cette hypothèse doit être confirmée par des campagnes de prélèvements supplémentaires. Dans le cas de Boissy-le-Châtel, les teneurs en NP_1EO (43 ± 7 $ng.g^{-1}$) et NP_2EO (116 ± 6 $ng.g^{-1}$) sont les plus importantes.

5.2 Eaux de surface

5.2.1 Contamination globale (hors période de traitements)

Trois campagnes ont été effectuées en 2011 les 2 mars, 30 juin et 5 octobre. Selon les données de l'IRSTEA et du GIS Oracle, les périodes de traitements phytosanitaires des cultures du bassin de l'Orgeval s'échelonnent entre début mars et début juin. Ainsi, la campagne de mars a été réalisée avant les premiers traitements, tandis que celles de juin et d'octobre ont été accomplies après. L'année 2011 a connu un printemps d'une sécheresse exceptionnelle (durant la période de traitements). Cette sécheresse (seulement 12 mm de précipitations entre mars et mai 2011 contre 170 mm en moyenne sur 10 ans) limite les ruissellements sur les surfaces agricoles et par la même occasion le lessivage des polluants et leur transfert vers le cours d'eau. La station météorologique de Boissy-le-Châtel (gérée par le GIS Oracle sur le bassin de l'Orgeval) permet d'avoir accès aux données pluviométriques sur l'année 2011. Aucune précipitation n'a eu lieu durant les 4 jours précédant les campagnes de mars et de juin. La campagne d'octobre a été précédée par 15 jours de temps sec. En définitive, ces campagnes ont été réalisées hors période de traitements phytosanitaires et hors période de temps de pluie.

Le Tableau III-5 regroupe les concentrations retrouvées sur les cinq sites du bassin de l'Orgeval en 2011. Les points de Mélarchez amont et de Moulin-des-Avennelles n'ont été échantillonnés qu'au cours de la campagne du 5/10/11.

Tableau III-5 : Concentrations totales (ng.L^{-1}) des alkylphénols et du BPA dans les eaux de surface de l'Orgeval en 2011

Composés	Concentrations (ng.L^{-1})										
	Mélarchez amont	Mélarchez aval			La Loge			Moulin	Le Theil		
Date	05/10	02/03	30/06	05/10	02/03	30/06	05/10	05/10	02/03	30/06	05/10
BPA	< 10,8	23	18	< 10,8	35	< 10,8	< 10,8	< 10,8	25	42	< 10,8
4-NP	40	41	61	28	72	41	74	62	89	43	64
NP_1EO	38	< 9,8	21	< 9,8	33	35	< 9,8	22	51	34	< 9,8
NP_2EO	95	4	28	10	70	83	24	27	91	110	10
NP_1EC	6	8	25	2	6	16	< 1,7	37	20	46	11
4-t-OP	18	< 4,4	< 4,4	< 4,4	7	5	39	11	7	< 4,4	38
OP_1EO	ND	< 12,0	ND	ND	< 12,0	< 12,0	ND	< 12,0	< 12,0	ND	ND
OP_2EO	3	< 2,8	< 2,8	< 2,8	< 2,8	3	< 2,8	< 2,8	3	< 2,8	< 2,8

ND : Non détecté

Les concentrations de BPA sont régulièrement inférieures à la limite de quantification du composé (LOQ : 10,8 ng.L^{-1}). Au cours de la campagne d'octobre, le BPA n'a jamais été quantifié. Pour les autres campagnes, les concentrations évoluent de 25 ± 6 ng.L^{-1} à 35 ± 9 ng.L^{-1} (mars) et de < 10,8 ng.L^{-1} à 42 ± 11 ng.L^{-1} (juin). Ces concentrations sont en accord avec celles reportées par Fromme *et al.* (2002) dans le bassin amont de la rivière Spree en Allemagne (de 5 ng.L^{-1} à 30 ng.L^{-1}) (Tableau I-22). Leurs faiblesses résultent certainement d'une faible utilisation de ce composé sur le bassin (peu de surfaces urbaines, pas d'utilisation agricole), d'une bonne biodégradabilité dans l'environnement (temps de demi-vie : ≈ 4 jours) et de l'éloignement des sources urbaines.

Les valeurs de concentration observées dans les eaux de surface du bassin de l'Orgeval sont proches de celles des retombées atmosphériques totales de Fontainebleau (21 ± 6 ng.L^{-1}). Même s'il est délicat d'établir un lien direct avec les retombées atmosphériques totales, il est probable que ces dernières sont un vecteur important de la contamination du bassin de l'Orgeval. Cette hypothèse est renforcée avec la campagne

d'octobre où le BPA n'est pas quantifiable dans le bassin de l'Orgeval, suite très probablement à la longue période de temps sec précédent la campagne (15 jours) couplée à la forte dégradabilité du composé.

Les concentrations des composés octylphénoliques sont fréquemment inférieures à leur limite de quantification. L'OP_1EO n'a jamais été quantifié au cours des trois campagnes et dans la majeure partie des cas, le composé n'a pas été détecté. Seul le 4-t-OP exhibe des concentrations entre 5 $ng.L^{-1}$ et 39 $ng.L^{-1}$.

Parmi les composés nonylphénoliques, le 4-NP et le NP_2EO ont été quantifiés pour toutes les campagnes et sur tous les sites. Pour le NP_1EC et le NP_1EO, certaines valeurs sont inférieures aux limites de quantification, mais les deux composés restent quantifiés dans plus de 75 % des échantillons. Les concentrations retrouvées sont proches de celles reportées par Zhang *et al.* (2009) dans la partie amont de la rivière Jialu en Chine (4-NP : 75 $ng.L^{-1}$) et de celles de Jonkers *et al.* (2009) sur la rivière Glatt en Suisse (4-NP : 29 - 195 $ng.L^{-1}$, NP_1EO : 7,3 - 42 $ng.L^{-1}$ et NP_2EO : 2,8 - 110 $ng.L^{-1}$).

La comparaison entre les sites n'a pas permis de mettre en évidence des évolutions spatiales. La Loge, dont le bassin est majoritairement forestier, montre les mêmes niveaux de concentration que le site de Mélarchez aval (bassin agricole) et que le site du Theil (exutoire du bassin). Dans les conditions de nos prélèvements, les similitudes des concentrations évaluées sur les trois sites suggèrent une faible influence des pressions anthropiques locales. La contamination constatée sur le bassin de l'Orgeval en 2011 proviendrait de la dissémination des composés nonylphénoliques sur l'ensemble de la région IDF. Cette dissémination est possible en raison des fortes concentrations retrouvées dans les retombées atmosphériques totales (4-NP entre 72 $ng.L^{-1}$ et 120 $ng.L^{-1}$) qui contribuent à la dispersion du 4-NP et de ses précurseurs éthoxylés.

En outre, les concentrations de 4-NP du bassin de l'Orgeval (de 41 ± 3 $ng.L^{-1}$ à 89 ± 6 $ng.L^{-1}$) sont relativement proches de celles mesurées dans le rejet de Seine Centre (65 $ng.L^{-1}$ à 139 $ng.L^{-1}$), Seine Amont (79 $ng.L^{-1}$ à 160 $ng.L^{-1}$) et Seine Grésillons (66 $ng.L^{-1}$ à 186 $ng.L^{-1}$). Des constats similaires peuvent être établis pour le NP_1EO et le NP_2EO. Bien que les processus mis en œuvre soient différents, des niveaux de contamination en sortie de bassin versant urbain par temps sec et de bassin rural sont équivalents et suggèrent une généralisation de la contamination par le 4-NP.

5.2.2 Influence des activités agricoles

Les campagnes menées durant l'année 2011 ont été réalisées hors période de traitements phytosanitaires et d'épandage et dans un contexte de grande sécheresse. Pour évaluer quels peuvent être les impacts des activités agricoles, une campagne supplémentaire a été accomplie le 24 avril 2012. D'après les données de l'IRSTEA et du GIS Oracle, ce mois est propice aux traitements phytosanitaires des cultures avec la mise en culture des productions d'hiver (blé, orge, etc.) et de printemps (maïs, betterave, etc.).

La campagne d'avril 2012 a également été réalisée dans des conditions pluviométriques particulières. La veille de la campagne (23/04/2012), un évènement pluvieux de forte importance (13,2 mm de pluie sur 24 h) a eu lieu sur le bassin de l'Orgeval. Cette forte précipitation a engendré du ruissellement sur les surfaces agricoles. Les concentrations évaluées sur les sites de Mélarchez aval, La Loge et Le Theil durant l'année 2011 et 2012 sont illustrées sur la Figure III-6.

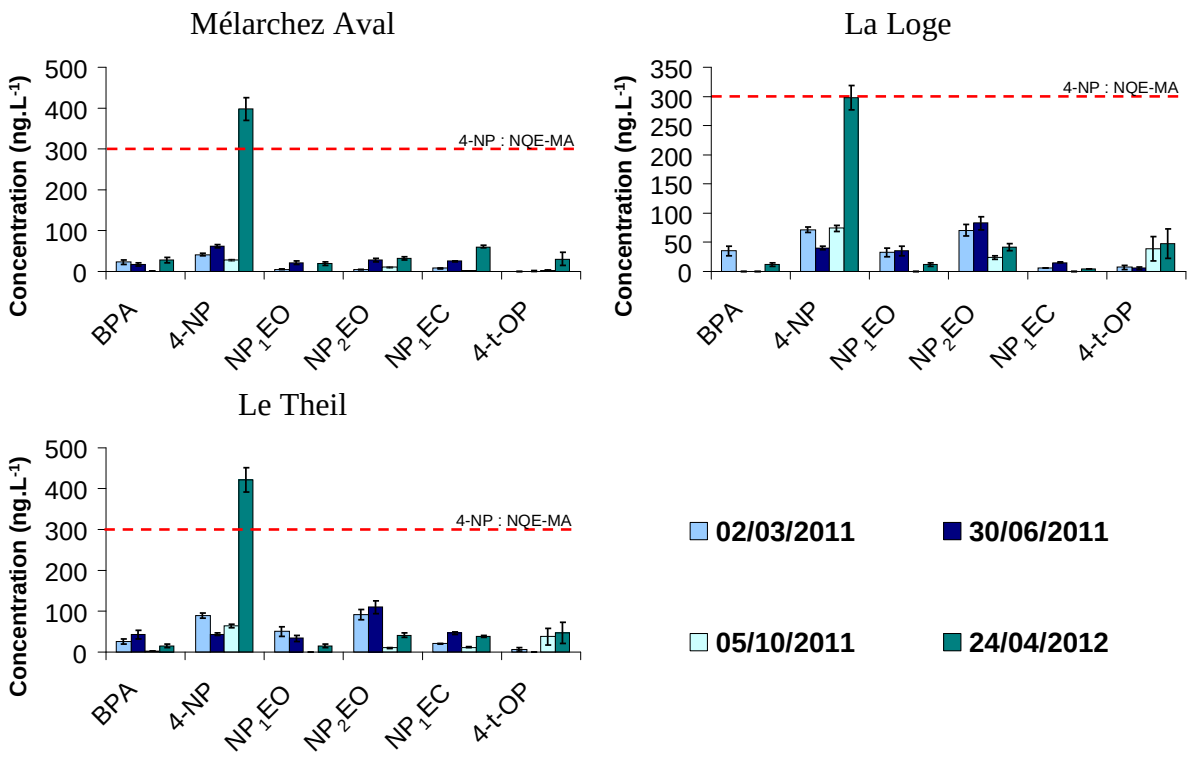


Figure III-6 : Impacts des activités agricoles sur la contamination de l'Orgeval

Sur le 4-NP, la campagne d'avril 2012 se distingue très nettement de celles de 2011. Alors que les concentrations de 4-NP en 2011 ne dépassent pas 100 ng.L^{-1} sur les trois sites, celles du 24/04/2012 sont de 398 ± 28 ng.L^{-1} à Mélarchez amont, de 297 ± 24 ng.L^{-1} à La Loge et de 421 ± 29 ng.L^{-1} au Theil et sont supérieures ou égales à la norme de qualité environnementale NQE-MA (300 ng.L^{-1}). Les fortes augmentations des concentrations de 4-NP ne s'accompagnent pas d'augmentation de ses précurseurs (NP_1EO, NP_2EO, NP_1EC). L'absence de contamination par les précurseurs dans la campagne d'avril 2012 peut provenir du fait que seul le 4-NP est présent dans la formulation des pesticides. Zgola-Grzeskowiak *et al.* (2009) ont également étudié les concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_2EO dans les eaux de drainage agricole (activités agricoles intensives) suite à un épisode de temps de pluie et ont observé des résultats semblables. Les auteurs concluent que la forte dominance du 4-NP dans les eaux de drainage agricole provient de l'utilisation de pesticides qui incorporent du 4-NP comme coformulant ou encore à l'épandage de boues de STEP. Andreu *et al.* (2007) ont aussi constaté les impacts de l'utilisation de boues de STEP dans la contamination des sols et des cours d'eau avoisinant les exploitations agricoles. Dans le cas du bassin de l'Orgeval, les équipes du GIS Oracle ont confirmé que l'épandage de boues de STEP était rare sur le bassin, mais pas exclu.

En définitive, les fortes concentrations observées en 2012 résultent du ruissellement agricole après des traitements phytosanitaires. Cette combinaison met en évidence l'impact des activités agricoles sur les concentrations de 4-NP.

L'influence des activités agricoles est également perceptible sur les distributions des alkylphénols. Les distributions des sites de La Loge et de Le Theil pour les années 2011 et 2012 sont présentées dans la Figure III-7. Les distributions de l'année 2011 sont stables et une moyenne des trois campagnes est présentée.

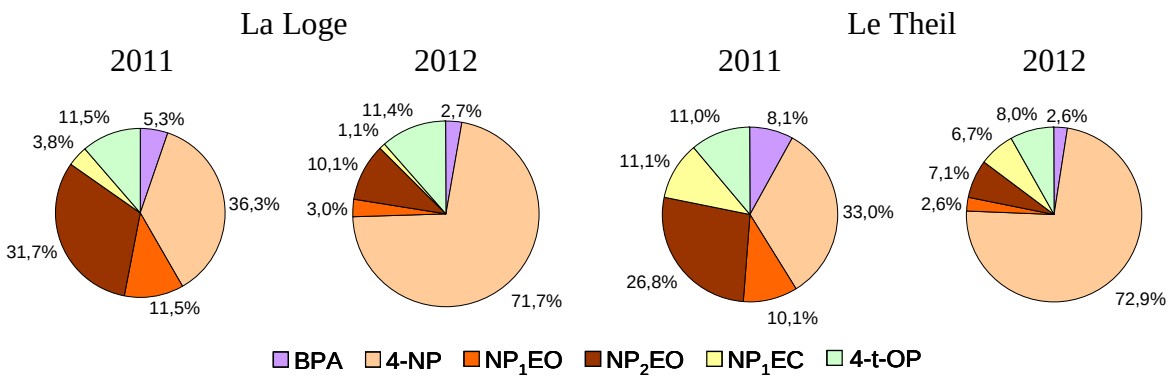


Figure III-7 : Distributions des alkylphénols et du BPA dans l'Orgeval en 2011 et 2012

En 2011, les distributions constatées à La Loge et Le Theil sont proches. De manière générale, les 4-NP et le NP_2EO sont les composés majoritaires et représentent, chacun, environ 30 % des composés analysés. Seule la part du NP_1EC augmente légèrement, probablement en raison de la biodégradation aérobie des composés éthoxylés (NP_1EO : de 11,5 % à 10,1 % ou NP_2EO : de 31,7 % à 26,8 %). En 2012, sous l'influence des activités agricoles, les distributions des composés changent complètement. La part du 4-NP passe d'environ 35 % en 2011 à plus de 71 % en 2012 au dépend de ses précurseurs. Le NP_1EO qui représentait environ 10 % en 2011, ne compte plus que pour 3 % en 2012 et le NP_2EO passe d'environ 30 % à 10 %.

In fine, les campagnes réalisées durant l'année 2011 ont permis de mettre en évidence les niveaux de contamination globaux des alkylphénols et du BPA de l'ordre de la dizaine de $ng.L^{-1}$. Dans le cas du 4-NP, les niveaux retrouvés dans les eaux de surface du bassin de l'Orgeval sont proches de ceux mesurés dans les retombées atmosphériques totales, mais aussi des niveaux constatés dans certains rejets de STEP. La campagne réalisée en avril a mis en évidence que les ruissellements agricoles couplés aux activités agricoles peuvent conduire à une forte contamination des eaux de surface des bassins amont par le 4-NP. Etant donné que les activités agricoles occupent 54 % de la superficie de la région Île-de-France, il est fort probable que ces activités ont un impact significatif majeur sur la contamination retrouvée à l'échelle du bassin.

6 Sources des bassins versant urbains

6.1 Qualité des rejets de stations d'épuration par temps sec

6.1.1 Paramètres globaux

Durant les neuf campagnes mensuelles réalisées en 2011 sur les rejets de STEP, les MES, COD et COP ont été analysés au LEESU tandis que la demande biologique en oxygène à 5 jours (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote ammoniacal (NH_4^+), l'azote nitreux (NO_2^-), l'azote nitrique (NO_3^-) et les phosphates (PO_4^{2-}) ont été analysés par le laboratoire du SIAAP. Ces analyses ont été menées conformément aux différentes normes ISO ou AFNOR existantes pour les paramètres mesurés (Gilbert 2011). Les valeurs médianes (n = 9) des paramètres globaux sont regroupées dans le Tableau III-6. Les sites sont présentés de l'amont de l'agglomération parisienne à l'aval. Cette convention est utilisée pour l'ensemble du mémoire.

Tableau III-6 : Paramètres globaux des rejets des STEP (SIAAP)

Paramètres	SAM	MAV	SEC	SAV	SEG
MES ($mg.L^{-1}$)	8,1 ± 2,0	12,7 ± 2,8	5,1 ± 2,4	19,3 ± 22,5	5,4 ± 3,0
COD ($mgC.L^{-1}$)	6,9 ± 0,8	8,9 ± 1,1	6,5 ± 1,3	12,4 ± 2,9	6,7 ± 0,7
COP ($mgC.L^{-1}$)	1,6 ± 0,7	3,8 ± 1,3	1,9 ± 0,7	19,7 ± 9,9	1,4 ± 1,5
DBO_5 ($mgO_2.L^{-1}$)	2,5 ± 1,4	6,8 ± 1,7	5,6 ± 2,3	15,0 ± 9,1	3,9 ± 2,4
DCO ($mgO_2.L^{-1}$)	24,0 ± 8,1	42,0 ± 9,2	25,0 ± 4,1	79,0 ± 31,5	24,5 ± 5,1
NH_4^+ ($mgN.L^{-1}$)	0,2 ± 0,5	0,6 ± 0,9	0,4 ± 2,0	5,5 ± 16,2	0,3 ± 0,1
NO_2^- ($mgN.L^{-1}$)	0,05 ± 0,05	1,9 ± 0,7	0,6 ± 1,0	0,8 ± 0,6	0,4 ± 0,5
NO_3^- ($mgN.L^{-1}$)	16,0 ± 2,0	3,8 ± 0,8	12,3 ± 3,0	26,8 ± 7,9	3,7 ± 3,7
PO_4^{3-} ($mgP.L^{-1}$)	-	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,2

Les matières organiques et les MES les plus faibles ont été retrouvées dans les rejets de SEC et SEG. Le rejet de SAM présente des concentrations en matière organique et en azote minéral équivalentes aux STEP SEC et SEG, mais des MES légèrement supérieures. Ces résultats indiquent que durant les neuf campagnes, les trois stations, bien qu'ayant des processus de traitement différents, montrent des similitudes dans la qualité de leur rejet (test Wilcoxon, $p >> 0,05$).

Les niveaux des paramètres globaux mesurés dans les rejets des STEP SAM et SEC, durant les neuf campagnes, sont proches de ceux reportés par Gilbert (2011) qui ont été réalisés en temps sec durant l'année 2010 et sur des échantillons moyens 24h. Ces derniers sont également comparables aux niveaux classiquement rencontrés sur ces stations (base de données SIAAP, 2005-2010). Cette similitude montre que les prélèvements ponctuels effectués ont probablement peu d'impact sur les valeurs des paramètres globaux présentés et que les campagnes menées en 2011 sont représentatives du fonctionnement classique de ces stations.

Parmi les rejets étudiés, seul le rejet de SAV se démarque des autres stations. Les concentrations en MES, COP, DBO_5, DCO, NH_4^+ et NO_3^- sont significativement supérieures ($p < 0,05$) aux autres STEP, tandis que les concentrations en COD, NO_2^- et PO_4^{3-} sont statistiquement similaires ($p > 0,05$). Les différences significatives résultent des rendements épuratoires plus faibles observés pour SAV (cf. : Chapitre II : § 2.4.1). Pour rappel, les rendements épuratoires sur cette station ont été estimés entre 21 % et 86 % pour les matières azotées et carbonées, alors que les autres stations présentent des rendements supérieurs (entre 70 % et 96 %).

Le rejet de Seine Aval est également caractérisé par de fortes variabilités des paramètres globaux. Ces fortes variabilités sont essentiellement dues à de deux campagnes (avril et mai 2011) qui présentent des concentrations en pollutions carbonées et azotées nettement plus importantes que pour les sept autres campagnes. Ces fortes concentrations durant les mois d'avril et de mai proviennent d'un arrêt du traitement tertiaire (traitement de l'azote par biofiltration, nitrification et dénitrification partielle) à cette période. Cet arrêt a un impact clairement visible sur les concentrations en NH_4^+ qui avoisinent 40 $mgN.L^{-1}$ en avril-mai contre environ 5 $mgN.L^{-1}$ pour les autres campagnes.

6.1.2 Alkylphénols et bisphénol A

a) Niveaux de contamination des rejets

Les concentrations totales (dissous + particulaire) médianes retrouvées dans les rejets des cinq STEP sont synthétisées dans le

Tableau III-7 et comparées à des valeurs récentes de la littérature.

Tableau III-7 : Concentrations totales médianes (ng.L^{-1}) des rejets de STEP (n = 9) vs. littérature

Sites	BPA	4-NP	NP_1EO	NP_2EO	NP_1EC	4-t-OP	OP_1EO	OP_2EO
SAM	57	111	68	62	536	29	17	8
MAV	57	164	96	118	720	10	13	6
SEC	48	89	81	68	272	7	< 12	8
SAV	76	251	436	358	877	39	42	43
SEG	69	90	35	72	512	11	< 12	5
SAM (Gilbert 2011)	-	191	57	68	-	26	13	4
SEC (Gilbert 2011)	-	140	102	140	-	68	8	12
(Martin-Ruel *et al.* 2010)	-	1 300	470	950	-	-	-	-
(Vega-Morales *et al.* 2010)	60	170	270	160	-	9	-	-
(Sanchez-Avila *et al.* 2009)	620	21 900	47 700	12 600	-	53 800	-	-

Les concentrations des composés nonylphénoliques dans les rejets de STEP s'échelonnent entre plusieurs dizaines de ng.L^{-1} pour les NP_1EO et NP_2EO à plus d'une centaine de ng.L^{-1} pour les 4-NP et NP_1EC, tandis que la contamination par les composés octylphénoliques est de l'ordre de la dizaine de ng.L^{-1}. Dans le cas du BPA, la contamination varie de 57 ng.L^{-1} pour SAM et MAV à 76 ng.L^{-1} pour SAV.

De manière générale, les concentrations retrouvées se situent dans la gamme basse des concentrations reportées dans la littérature. Martin-Ruel *et al.* (2010) et Sanchez-Avila *et al.* (2009) trouvent des concentrations en composés nonylphénoliques allant du millier de ng.L^{-1} à la dizaine de milliers de ng.L^{-1} soit entre 10 et 100 fois plus que dans les rejets des STEP de l'agglomération parisienne. Les concentrations reportées par Vega-Morales *et al.* (2010) en Espagne (Las Palmas de Gran Canaria) sont cohérentes avec celles retrouvées dans les rejets des STEP parisiennes. Dans le cas de Seine Aval, qui est une des plus grandes stations d'épuration du monde, les concentrations retrouvées sont relativement faibles par rapport à la littérature et ne dépassent pas 1 000 ng.L^{-1} quel que soit le composé considéré.

Les concentrations obtenues par Gilbert (2011), sur le rejet de Seine Amont sont proches de celles de cette étude (facteur < 2) tandis que les concentrations de Seine Centre présentent une variabilité plus importante (facteur ≈ 2) (

Tableau III-7). Malgré ces différences, les deux études menées au LEESU sur le rejet de Seine Centre et Seine Amont donnent des résultats cohérents.

Afin de vérifier si les différents traitements (primaire + secondaire) peuvent influencer la qualité des rejets vis-à-vis des alkylphénols et du BPA, ces derniers ont été comparés statistiquement (test de Wilcoxon). Ces tests ont révélés que les concentrations des rejets des STEP Seine Amont, Seine Centre et Seine Grésillons et Marne Aval ne sont pas différents ($p > 0,05$) quel que soit le composé considéré (sauf le NP_1EC à Seine Centre significativement plus faible ; $p < 0,05$). Le rejet de Seine Aval est le seul dont les concentrations en alkylphénols sont significativement supérieures à celles des 4 autres rejets considérés ($p < 0,05$), alors que pour le BPA il ne présente pas de différence significative ($p > 0,05$).

En définitive, les concentrations des alkylphénols et du BPA du rejet de Seine Amont (décantation classique + boues activées) sont similaires à celles des rejets des stations Marne Aval, Seine Centre et Seine Grésillons (décantation physico-chimique lamellaire + biofiltration). Ces similitudes tendent à montrer que le type de traitement des eaux usées utilisé n'influence pas significativement la qualité du rejet. Les concentrations observées à Seine Aval, statistiquement supérieures aux autres rejets, proviennent vraisemblablement des difficultés opérationnelles liées à la gestion d'une telle station et à la charge journalière traitée considérablement plus importante que pour les autres STEP (environ 1 600 000 m^3.j^{-1}). Les tentatives pour relier les concentrations des composés dans les rejets de STEP aux paramètres

globaux par analyse en composante principale ou par analyse de corrélations (coefficient de corrélation de Spearman et Pearson) n'ont pas donné de résultats concluants.

b) Variabilités des concentrations et distribution des composés

La Figure III-8 illustre les concentrations en alkylphénols et BPA mesurées dans les rejets des STEP. Les composés nonylphénoliques sont prépondérants dans les rejets des STEP parisiennes. Quelles que soient la STEP ou la campagne considérées, les composés nonylphénoliques représentent entre 68 % et 98 % des composés analysés. La prédominance des composés nonylphénoliques dans les rejets de STEP avait déjà été relevée en Espagne par Vega-Morales *et al.* (2010) ou encore en Suisse par Jonkers *et al.* (2009).

Parmi les composés nonylphénoliques, le NP_1EC est, de loin, le plus important dans les rejets de STEP. Le NP_1EC représente entre 37 % et 87 % des composés nonylphénoliques présents dans les rejets de STEP considérés. Un constat similaire a été annoncé sur les rejets de stations d'épuration en Suisse par Ahel *et al.* (1994). L'importance du NP_1EC dans les rejets des stations d'épuration est liée aux traitements biologiques (boues activées et biofiltration), souvent aérobies, qui produisent ce composé par biodégradation des NPnEO (Jonkers *et al.* 2001).

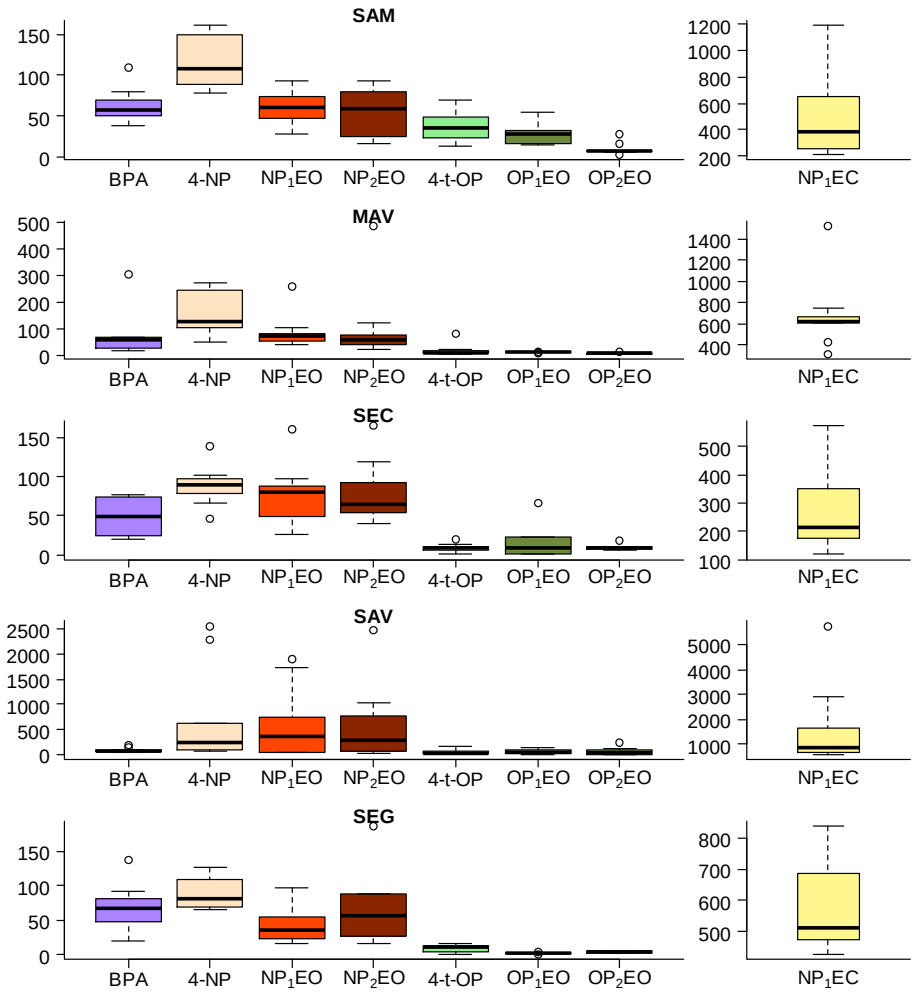


Figure III-8 : Concentrations totales (ng.L^{-1}) des alkylphénols et du BPA dans les rejets de STEP

Le 4-NP représente entre 8 % et 31 % des composés nonylphénoliques mesurés dans les rejets de STEP. Les concentrations du 4-NP dans les rejets sont majoritairement inférieures à 300 ng.L^{-1} (NQE-MA) montrant que même sans dilution, les rejets de STEP ne

pourraient entraîner un dépassement de la valeur seuil fixée par l'Union Européenne. Cependant, au cours des campagnes de mars et avril 2011, les concentrations de 4-NP dans le rejet de Seine Aval étaient respectivement de 2 272 ng.L^{-1} et 2 556 ng.L^{-1}. Ces deux valeurs ponctuelles dépassent la NQE-CMA (2 000 ng.L^{-1}) mais ne devraient pas entraîner de dépassement dans le milieu récepteur.

Hormis quelques valeurs extrêmes retrouvées dans tous les rejets (à des dates différentes), les concentrations en BPA n'excèdent pas 100 ng.L^{-1}, probablement en raison d'abattements élevés durant le traitement des eaux usées (entre 70 % et 90 %) (Körner *et al.* 2000; Zhou *et al.* 2010).

Enfin, les composés les moins présents dans les rejets de STEP sont les composés octylphénoliques en moyenne 10 fois moins abondants que le 4-NP. Ce rapport est similaire à celui relevé dans les eaux brutes par Gilbert (2011) et Bergé (2012) et est cohérent avec l'utilisation respective des composés nonylphénoliques et octylphénoliques (Ying *et al.* 2002).

c) Variabilités des concentrations des rejets

- **Variabilités sur la tranche horaire 13 h - 22 h**

Les variabilités des concentrations sur la tranche horaire 13 h - 22 h ont été évaluées sur le rejet de Seine Aval durant la campagne du 22 juin 2011. Pour cela, le rejet de la station de Seine Aval a été équipé d'un préleveur automatique. Cette station a été sélectionnée car son rejet est susceptible de présenter de fortes variabilités dues, d'une part, aux 4 files de traitement en parallèle et d'autre part au volume d'eaux usées traité par jour.

Ces prélèvements permettent d'évaluer quelle peut être la variabilité horaire des concentrations en alkylphénols et BPA dans le rejet de SAV sur cette période en utilisant l'Equation 4 (Tableau III-8).

Tableau III-8 : Concentrations (ng.L^{-1}) et variabilités temporelles du rejet de Seine Aval

Composés	Concentrations (ng.L^{-1})				Variabilités analytiques	Variabilités temporelles* (n = 4)
	13h	16h	19h	22h	(%)	(%)
BPA	180	158	116	91	10	65
4-NP	244	240	200	213	7	20
NP_1EO	120	120	111	77	14	40
NP_2EO	121	96	107	90	7	30
NP_1EC	592	494	535	607	4	20
4-t-OP	25	26	20	23	17	26
OP_1EO	39	20	< 12,0	< 12,0	ND	ND
OP_2EO	37	26	29	24	ND	45

* sur la tranche horaire 13 h - 22 h

Les variabilités temporelles des concentrations des composés nonylphénoliques, dans le rejet de Seine Aval, varient entre 20 % pour le 4-NP et le NP_1EC et 40 % pour le NP_1EO. Si l'on considère qu'une part de la variabilité horaire est issue de l'incertitude analytique (Tableau III-8), alors le rejet de Seine Aval peut être considéré comme constant au cours de la période de prélèvement. Seul le BPA, avec une variabilité de 65 %, est considéré comme variable à l'échelle de la tranche horaire 13 h - 22 h. Malgré les quatre files de la station SAV et le volume traité important, les variabilités des concentrations peuvent être évaluées comme faibles. Ces faibles variabilités, bien qu'elles ne comblent en rien le biais dû à un échantillonnage ponctuel, conforte l'approche adoptée.

- **Variabilités inter-campagnes**

Les variabilités inter-campagnes des concentrations ont été déterminées en utilisant l'**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et sont regroupées dans le Tableau III-9. Dans le cas des BPA, 4-t-OP, OP_1EO et OP_2EO, deux valeurs de variabilités sont parfois reportées dans le Tableau III-9. Ceci se justifie dans la mesure où les quelques valeurs de concentrations < LOQ ont été remplacées soit par la LOQ, soit par zéro. Dans le cas de Seine Grésillons, les concentrations des OP_1EO et OP_2EO sont inférieures à leur limite de quantification dans plus de la moitié des campagnes. Pour cette raison aucune variabilité n'a été déterminée pour ces deux composés.

Tableau III-9 : Variabilités (%) inter-campagnes des concentrations d'alkylphénols et de BPA

Composés	SAM	MAV	SEC	SAV	SEG
BPA	113	360	153 - 185*	160	164
4-NP	68	127	79	316	67
NP_1EO	88	226	148	272	170
NP_2EO	133	405	148	375	214
NP_1EC	176	151	160	294	71
4-t-OP	152	384	219 - 238*	232	192
OP_1EO	168 - 231*	16 - 135*	391 - 436*	225	ND†
OP_2EO	241	159 - 215*	177 - 221*	330	ND†

* : Présence de valeurs < LOQ traitées comme valeur égale à la LOQ ou 0 donnant les valeurs min et max de la variabilité.
† : ND : non déterminé car plus de la moitié des valeurs < LOQ

La qualité des rejets varie fortement au sein d'une même station. Pour les STEP Seine Amont, Marne Aval, Seine Centre et Seine Grésillons les variabilités inter-campagnes sont relativement proches, entre 100 % et 250 %. Parmi les composés étudiés, le 4-NP présente les variabilités inter-campagnes les plus faibles (entre 68 % à Seine Amont et 127 % à Marne Aval). Pour les autres composés les variabilités sont supérieures à 100 %. Quel que soit le composé, les variabilités inter-campagnes sont du même ordre de grandeur que les variabilités des paramètres globaux (entre 100 % et 350 %).

Contrairement à ce qu'annoncent Loyo-Rosales *et al.* (2007), les variabilités retrouvées dans les rejets de STEP n'ont pu être corrélées aux saisons mais peuvent être associées aux variabilités des eaux usées brutes. Au cours de cinq campagnes réalisées sur les eaux brutes en entrée de la STEP de Seine Amont, Gilbert (2011) a mesuré des concentrations d'alkylphénols (4-NP, NP_1EO, NP_2EO, 4-t-OP, OP_1EO, et OP_2EO) variant entre 12 000 $ng.L^{-1}$ et 22 000 $ng.L^{-1}$, soit environ un facteur 2. Au cours de l'année 2011, Bergé (2012) a également mis en évidence des variations des concentrations de 4-NP dans les eaux résiduaires urbaines parisiennes équivalentes à celles déterminées dans les rejets des cinq STEP.

Dans le cas de Seine Aval, les variabilités sont plus importantes que pour les quatre autres STEP et sont supérieures ou proches de 200 %. Ces fortes variabilités sont essentiellement imputables aux deux campagnes réalisées en mars et mai 2011. Durant ces deux campagnes, les concentrations en 4-NP sont 10 fois plus importantes que celles des sept autres campagnes. Pour les autres composés les concentrations sont entre 3 et 8 fois plus élevées. Ces résultats semblent montrer que les étapes de traitement de l'azote jouent un rôle majeur dans l'épuration des alkylphénols à courte chaîne. Ce résultat corrobore les observations de Clara *et al.* (2007), qui ont souligné que l'épuration de l'azote joue un rôle dans les concentrations en alkylphénols retrouvées dans les rejets.

In fine, dans le cas de Seine Aval, les Tableau III-8 et Tableau III-9 révèlent que les variabilités des concentrations sur la tranche horaire 13 h - 22 h (entre 20 % et 65 %) sont très faibles par rapport aux variabilités inter-campagnes (entre 160 % et 375 %).

d) Répartitions dissous - particulaire

Globalement, les répartitions des alkylphénols et du BPA entre les fractions dissoute et particulaire ne présentent pas de différence significative d'une station à une autre ($p >> 0,05$). La Figure III-9 présente les répartitions des alkylphénols et du BPA dans la phase particulaire des rejets de STEP. Les valeurs médianes pour les alkylphénols et le BPA dans la phase particulaire sont inférieures à 10 % pour l'ensemble des composés. Toutefois, cette fraction varie entre 2 % et 18 % pour le BPA et entre 2 % et 29 % pour le 4-NP (Figure III-9). Parmi les composés ciblés, le NP_1EC est toujours majoritairement dissous (de 92 % à 99 %). Pour tenter de comprendre les variations inter-campagne des répartitions dissous - particulaire, des tests de corrélation de Spearman ont été réalisés entre les proportions des composés dans la phase particulaire et les concentrations en MES dans les rejets. Ces tests indiquent que les coefficients de corrélation sont compris entre 0,52 (pour le BPA) et 0,75 (pour le 4-NP). Le test de Student à révélé qu'à un indice de confiance de 95% les corrélations retrouvées sont significativement supérieure à zéro et suggèrent qu'il existe des corrélations faibles entre les proportions des composés dans la phase particulaire et les concentrations en MES. Seule exception, le NP_1EC avec un coefficient de corrélation inférieur à 0,3 qui n'est pas significativement différent de zéro.

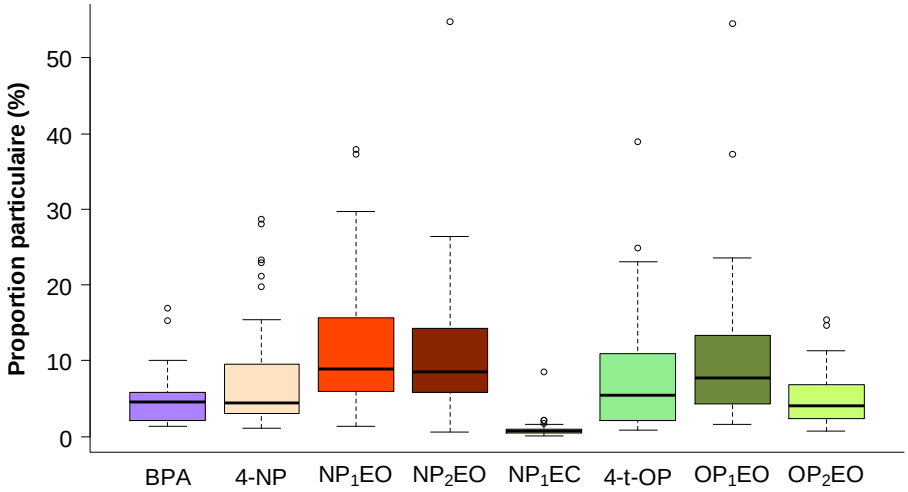


Figure III-9 : Proportion dans la phase particulaire des composés dans les rejets de STEP

Les log K_D et log K_{oc} ont été déterminés dans les rejets de STEP et sont présentés Tableau III-10. Ces derniers sont comparés aux log K_{ow} reportées dans la littérature mettant en évidence que les trois valeurs fluctuent dans le même ordre de grandeur pour tous les composés (sauf NP_1EC pour lequel le log K_{ow} n'est pas disponible). Ce résultat peut signifier que les affinités des BPA, 4-NP, NP_1EO, NP_2EO, 4-t-OP, OP_1EO et OP_2EO pour les particules et le carbone organique particulaire dans les rejets de STEP sont essentiellement de nature hydrophobe.

Tableau III-10 : Log K_D et log K_{oc} des alkylphénols et BPA dans les rejets de STEP

Composés	Log K_D	Log K_{oc}	Log K_{ow} (littérature)
	min - max (médiane)	min - max (médiane)	min - max
BPA	2,8 - 4,4 (3,6)	3,2 - 4,9 (4,1)	2,2 - 3,82
4-NP	3,1 - 4,2 (3,8)	3,5 - 4,7 (4,3)	4,48 - 5,92
NP_1EO	2,9 - 4,9 (4,1)	3,3 - 5,5 (4,6)	4,17
NP_2EO	3,0 - 4,8 (4,1)	3,3 - 5,2 (4,6)	4,21
NP_1EC	2,0 - 3,2 (2,9)	2,5 - 3,8 (3,4)	-
4-t-OP	2,8 - 5,4 (3,8)	3,2 - 5,0 (4,1)	4,12 - 5,28
OP_1EO	2,6 - 5,1 (3,8)	3,0 - 5,6 (4,4)	4,1
OP_2EO	2,2 - 4,6 (3,6)	2,4 - 5,1 (4,1)	4,0

Les valeurs de log K_D et de log K_{oc} des rejets de STEP ne sont pas significativement différentes pour le BPA, le 4-NP, le NP_1EO, le NP_2EO, le 4-t-OP, l'OP_1EO et l'OP_2EO ($p > 0,05$) contrairement au NP_1EC. Pour ce dernier, les log K_D et log K_{oc} sont significativement inférieurs aux autres composés ($p < 0,05$). Cette différence suggère que le NP_1EC a probablement une affinité avec les particules et le carbone organique particulaire moins importante que les autres composés. Ce résultat est en adéquation avec la répartition dissous - particulaire de ce composé (Figure III-9).

6.2 Contamination des sources urbaines de temps de pluie

6.2.1 Surverses unitaires de temps de pluie

a) Contamination globale

Les SUTP ont été analysés dans le cadre du programme de l'Observatoire des Polluants URbains (OPUR) avec le concours des équipes techniques du SIAAP. Les niveaux de contamination en composés nonylphénoliques et en BPA des SUTP sont représentés dans la Figure III-10. Les barres d'erreur symbolisent l'incertitude analytique (cf. : Chapitre II : § 7.2).

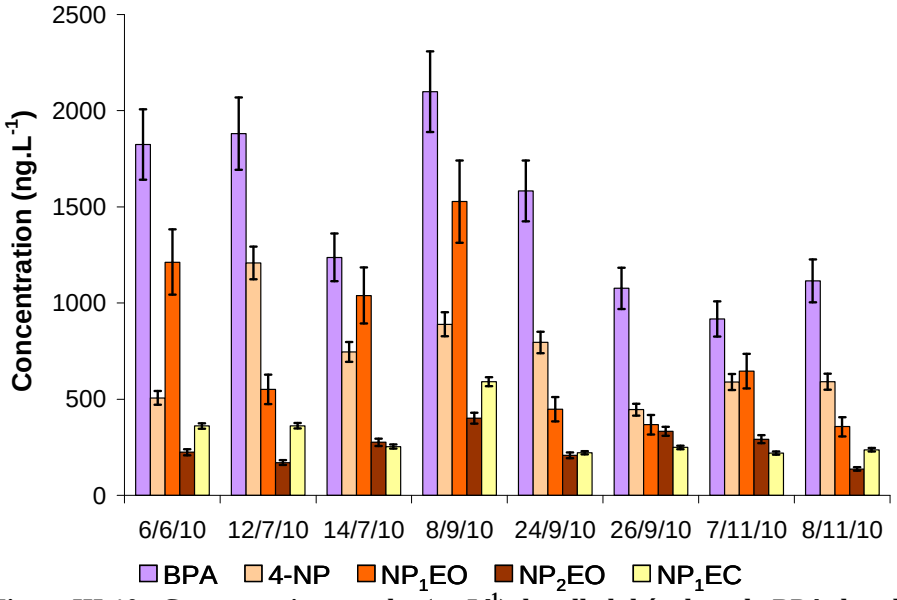


Figure III-10 : Concentrations totales (ng.L^{-1}) des alkylphénols et du BPA dans les SUTP

La Figure III-10 montre une très nette domination du BPA, qui représente entre 32 % et 46 % des composés analysés. Les concentrations totales de ce composé varient entre

917 ng.L^{-1} et 2 100 ng.L^{-1} et sont cohérentes avec celles reportées par Mussolff *et al.* (2010) en Allemagne (Leipzig) (2 340 ng.L^{-1}) mais nettement supérieures à celles données par Philips *et al.* (2012) aux USA (Burlington, Vermont) (150 ng.L^{-1}). Les concentrations de BPA constatées dans les SUTP sont également très proches des concentrations reportées dans les eaux usées brutes (entre 1 250 ng.L^{-1} et 2 400 ng.L^{-1}) (Jackson et Sutton 2008; Sanchez-Avila *et al.* 2009). Quelle que soit la campagne considérée, les concentrations de BPA sont très nettement supérieures à celles des retombées atmosphériques totales (environ 27 fois plus fortes) et des rejets de STEP (environ 20 fois). Cette différence flagrante est la conséquence d'une part des interactions avec les eaux usées, les surface urbaines (matériaux de bâti, routes) et des processus d'érosion au sein du réseau (Gasperi *et al.* 2010a; Bressy *et al.* 2012), et d'autre part de l'absence de traitement de ces SUTP avant leur rejet dans la Seine.

Les composés nonylphénoliques sont les alkylphénols les plus importants dans les SUTP (Figure III-10). Parmi les composés nonylphénoliques, le 4-NP ou le NP_1EO prédominent, alors que les deux autres composés (NP_2EO et NP_1EC) sont moins importants. Dans le cas du 4-NP, les concentrations retrouvées dans les SUTP sont systématiquement supérieures à la NQE-MA (300 ng.L^{-1}) mais restent inférieures à la NQE-CMA (2 000 ng.L^{-1}). Lors d'un épisode pluvieux important (14 juillet 2010), les SUTP auront un impact vis-à-vis de la contamination de la Seine mais n'entraîneraient pas de dépassement de la NQE-CMA.

Les concentrations totales de 4-NP varient entre 445 ng.L^{-1} et 1 208 ng.L^{-1} tandis que celles du NP_1EO évoluent entre 357 ng.L^{-1} et 1 527 ng.L^{-1}. Ces concentrations sont similaires à celles annoncées par Mussolf *et al.* (2010) (770 ng.L^{-1}) et Ozaki *et al.* (2003) (de 500 ng.L^{-1} à 9 000 ng.L^{-1}), mais nettement inférieures aux concentrations de Gilbert (2011) pour les effluents de temps de pluie en entrée de la station de Seine Centre (4-NP : 1 500 - 2 500 ng.L^{-1} ; NP_1EO : 2 000 - 4 800 ng.L^{-1}) en liaison avec des concentrations en MES distinctes. Alors que Gilbert (2011) observe des concentrations en MES variant entre 600 mg.L^{-1} et 800 mg.L^{-1}, celles des SUTP échantillonnées s'échelonnent entre 131 mg.L^{-1} et 602 mg.L^{-1}. Dans le cas de Gilbert (2011) les prélèvements de temps de pluie à l'entrée de Seine Centre étaient effectués dès le changement de configuration de la station et le passage en mode temps de pluie. Dans notre étude, les surverses unitaires ne sont déclenchées qu'une fois que la capacité de traitement des STEP, situées à l'aval du réseau, est dépassée. Ainsi au sein d'un même évènement pluvieux, le changement de configuration de Seine Centre intervient bien avant la mise en place du déversement à Clichy. En conclusion, les caractéristiques des échantillons d'eaux étudiés par Gilbert (2011) ne sont pas directement comparables aux SUTP déversées à Clichy.

Les composées octylphénoliques ne sont pas représentés sur la Figure III-10 car ces derniers (4-t-OP + OP_1EO + OP_2EO) sont minoritaires et comptent pour 5 % à 8 % des composés analysés dans les SUTP.

b) Répartitions dissous - particulaire

Les répartitions des alkylphénols et du BPA dans la phase particulaire sont illustrées sur la Figure III-11.

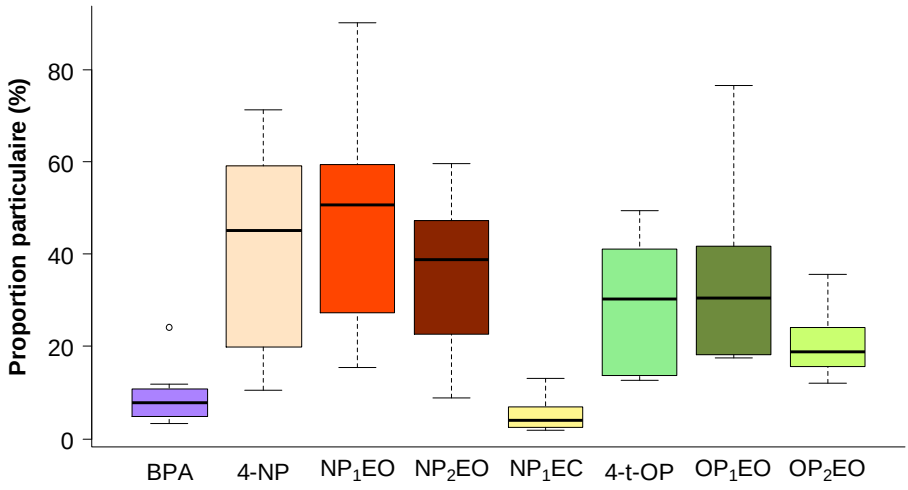


Figure III-11 : Proportions dans la phase particulaire des composés dans les SUTP

Le 4-NP, le NP_1EO et le NP_2EO, sont présents dans la phase particulaire à 40 % ou plus (valeurs médianes), avec des variations fortes de 11 % et 71 % pour le 4-NP et de 18 % à 90 % pour le NP_1EO (Figure III-11). Ces valeurs élevées viennent des fortes concentrations en MES (131 - 602 $mg.L^{-1}$) ; les teneurs médianes retrouvées dans les particules des SUTP étant identiques (Mann-Whitney, $p >> 0,05$) à celles des rejets de STEP (4-NP : 1 036 $ng.g^{-1}$; NP_1EO : 919 $ng.g^{-1}$ et NP_2EO : 355 $ng.g^{-1}$). Un constat similaire est établi pour les composés octylphénoliques. Pour les alkylphénols, Gilbert (2011) reporte des proportions dans la phase particulaire dans les effluents de temps de pluie globalement plus importante (entre 60 % et 80% pour tous les composés) probablement en raison des concentrations en MES également supérieures (600 - 800 $mg.L^{-1}$). Dans le cas du BPA et du NP_1EC, malgré les fortes concentrations en MES, les phases particulaires sont très faibles (BPA : entre 3 % et 24 % et NP_1EC : entre 3 % et 13 %) et identiques à celles des rejets de STEP (Mann-Whitney, $p >> 0,05$). Ce résultat renforce l'hypothèse des très faibles affinités du BPA et du NP_1EC pour les particules.

Tableau III-11 : Log K_D et log K_{oc} des alkylphénols et BPA dans les SUTP

Composés	Log K_D	Log K_{oc}
	Min - max (médiane)	Min - max (médiane)
BPA	2,3 - 2,6 (2,4)	2,7 - 3,0 (2,8)
4-NP	2,1 - 3,8 (3,4)	3,4 - 4,3 (4,1)
NP_1EO	3,1 - 3,6 (3,5)	3,6 - 4,1 (3,9)
NP_2EO	2,9 - 3,4 (3,4)	3,3 - 4,0 (3,6)
NP_1EC	1,9 - 2,5 (2,2)	2,3 - 3,0 (2,6)
4-t-OP	2,7 - 3,6 (3,2)	3,4 - 4,0 (3,8)
OP_1EO	2,8 - 4,1 (3,2)	3,5 - 4,0 (3,6)
OP_2EO	2,7 - 3,1 (3,0)	3,4 - 3,5 (3,5)

Les log K_D et log K_{oc} ont été déterminés pour les SUTP échantillonnées (Tableau III-11). Malgré la forte répartition des alkylphénols dans la phase particulaire (sauf le NP_1EC) les valeurs de log K_D retrouvées dans les SUTP sont significativement inférieures à celles des rejets de STEP (test Mann-Whitney, $p << 0,05$). Ces résultats semblent révéler que les affinités des alkylphénols et du BPA pour les particules des SUTP seraient moins grandes que pour les particules des rejets de STEP. Cette différence significative pourrait provenir du fait que la nature des MES présentes dans les rejets de STEP serait différente de celle des SUTP.

Dans le cas des log K_{oc}, les BPA, NP_1EC, NP_1EO et NP_2EO, OP_1EO et OP_2EO présentent des valeurs significativement inférieures à celles calculées dans les rejets de STEP.

Ces différences peuvent signifier que les affinités de ces composés avec le carbone organique particulaire des SUTP sont plus faibles que celles des rejets de STEP. Ce résultat souligne qu'il existe potentiellement une différence entre la nature du carbone organique dans les MES issues des rejets de STEP et celles des SUTP. Cette différence est vraisemblablement issue des traitements des eaux usées dans les STEP. Finalement dans les SUTP, les interactions entre les composés et le carbone organique particulaire seraient moins fortes que pour les rejets de STEP.

Pour le 4-NP et le 4-t-OP aucune différence significative de log K_{oc} n'a été retrouvée entre les SUTP et les rejets de STEP. Les similitudes entre les deux sources peuvent provenir des hydrophobicités plus fortes de ces deux composés (log K_{ow} compris entre 4,48 et 5,92 pour le 4-NP et 4,12 et 5,28 pour le 4-t-OP). Ainsi les fortes hydrophobicités de ces composés assurent de bonnes affinités avec les différents types de carbones organiques particulaires entre les rejets de STEP et les SUTP.

Pour conclure, un traitement par décantation en vue d'abattre au maximum les MES des SUTP avant rejet en Seine pourrait avoir un impact important sur la contamination en 4-NP, NP_1EO et NP_2EO mais ne jouerait qu'un rôle mineur pour le BPA et le NP_1EC. L'étude menée par Gasperi *et al.* (2012) sur le traitement des SUTP par clarifloculation sur l'usine de Seine Aval confirme ce résultat.

c) Relation entre concentrations et proportions d'eaux de ruissellement

Afin de déterminer si les proportions d'eaux de ruissellement ou d'eaux usées influencent les concentrations mesurées dans les SUTP, les concentrations totales retrouvées dans les SUTP en fonction des pourcentages d'eau de ruissellement ont été tracées pour le BPA, le 4-NP et le NP_1EO (Figure III-12).

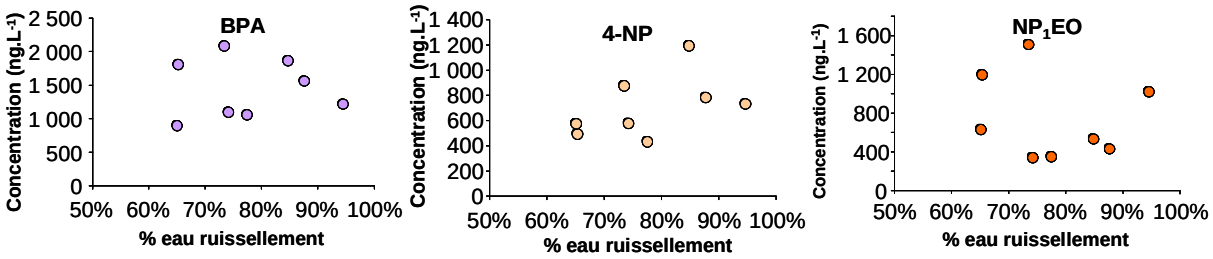


Figure III-12 : Concentrations totales (ng.L^{-1}) des SUTP vs. % eau de ruissellement

Pour les trois composés considérés il n'y a aucune corrélation entre les concentrations et la proportion d'eau de ruissellement (R compris entre 0,04 et 0,14). Pour les trois cas, les tests de Student révèlent des valeurs t calculées évoluant entre 0,1 et 0,3 qui sont très nettement inférieure à celui de la table (ddl = 6, confiance = 95%) de 2,47. Ce résultat souligne que les coefficients déterminés ne sont pas significativement différent de zéro et valide l'absence de corrélation entre les concentrations des composés et la proportion d'eau de ruissellement. Pour les autres composés, non présentés dans la Figure III-12, des constats similaires sont établis.

Cette absence de corrélation entre les concentrations totales des composés et la proportion d'eau de ruissellement dans les SUTP prouve que les concentrations observées ne résultent pas de la dilution des eaux usées par les eaux de ruissellement.

6.2.2 Eaux des exutoires pluviaux

Les analyses des eaux des exutoires pluviaux ont été étudiées dans le cadre du projet INOGEV (en dehors du cadre de ce travail). Afin d'offrir une vision globale de la

contamination des sources urbaines, nous présentons une exploitation *a minima* des données obtenues.

a) Contamination globale des eaux des exutoires pluviaux

Les concentrations totales des composés nonylphénoliques et du BPA, mesurées au cours des huit évènements pluvieux, sont présentées sur la Figure III-13. Les composés octylphénoliques (médianes : 4-t-OP : 72 ng.L^{-1} ; OP$_1$EO : < 12 ng.L^{-1} et OP$_2$EO : 7 ng.L^{-1}) ne sont pas représentés car ces derniers sont minoritaires (somme des composés octylphénoliques < 8 % des composés totaux).

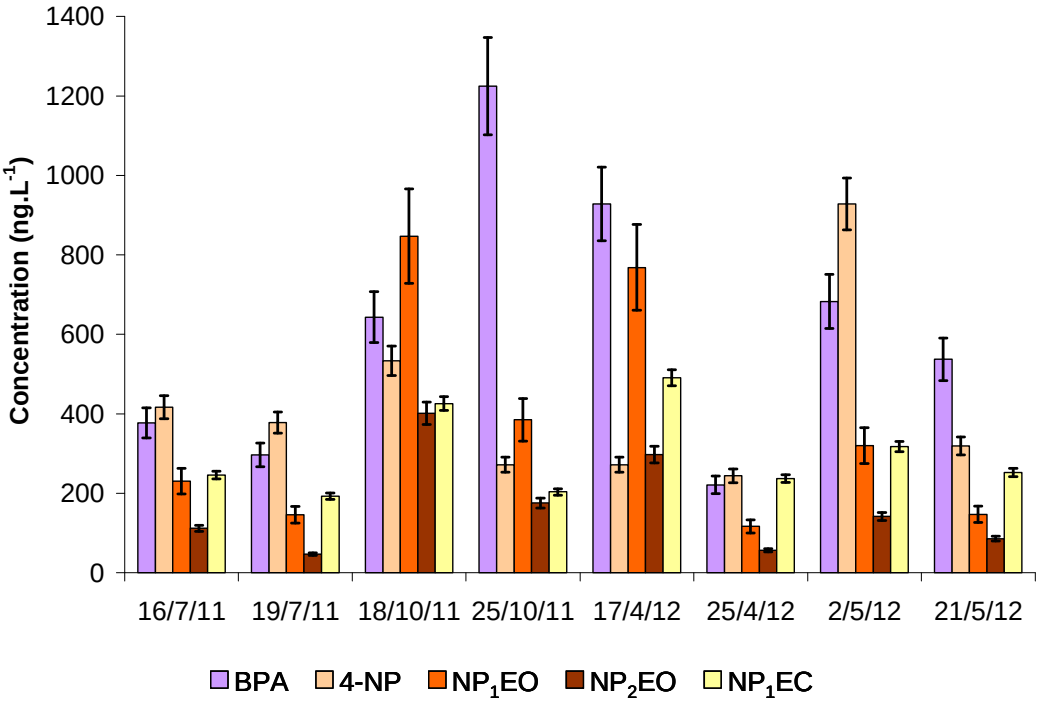


Figure III-13 : Concentrations totales de BPA et d'alkylphénols dans les eaux des exutoires pluviaux

Le BPA, sur les eaux des exutoires pluviaux, représente entre 23 % et 54 % des composés avec des concentrations allant de 221 ± 22 ng.L^{-1} à plus de 1 200 ± 120 ng.L^{-1} et une concentration médiane 590 ng.L^{-1}. Comparées aux rares valeurs de la littérature (Boyd *et al.* 2004; Xu *et al.* 2011) de 20 ng.L^{-1} et 620 ng.L^{-1}, celles observées à Sucy-en-Brie sont nettement supérieures. Ces différences sont certainement dues au fait que les deux références dosent le BPA dans des canaux collectant les eaux des exutoires pluviaux et dans lesquels peuvent transiter en temps de pluie des eaux de rivière moins chargées. Les concentrations retrouvées dans les eaux de l'exutoire de Sucy-en-Brie sont significativement inférieures à celles des SUTP ($p < 0,05$). L'étude de corrélation (Pearson et Spearman) entre les concentrations de BPA et les caractéristiques des évènements pluvieux (hauteur d'eau (mm), intensité max (mm.h^{-1}), durée de la pluie (h) et nombre de jours de temps sec précédent l'évènement (j)) n'a pas permis de mettre en évidence de liens significatifs.

Dans le cas des composés nonylphénoliques, comme pour les SUTP, les composés les plus importants sont les 4-NP (244 ng.L^{-1} à 928 ng.L^{-1} ; médiane : 349 ng.L^{-1}), et le NP$_1$EO (117 ng.L^{-1} et 847 ng.L^{-1} ; médiane : 275 ng.L^{-1}). Cependant, contrairement aux SUTP, les NP$_1$EC (de 193 ng.L^{-1} à 497 ng.L^{-1} ; médiane : 249 ng.L^{-1}) et le NP$_2$EO (de 47 à 401 ng.L^{-1} ; médiane : 127 ng.L^{-1}) ne sont pas minoritaires. Les concentrations de 4-NP et NP$_2$EO sont significativement inférieures ($p < 0,05$) à celles des SUTP de Clichy, contrairement aux

concentrations de NP_1EC et NP_1EO ($p >> 0,05$). Les concentrations de NP_1EC dans les eaux des exutoires pluviaux sont très nettement supérieures à celles mesurées dans les retombées atmosphériques totales (Mann-Whitney, $p << 0,05$). Comme le NP_1EC n'est absolument pas utilisé industriellement, sa présence dans les eaux des exutoires pluviaux ne peut provenir que des processus de dégradation aérobie des nonylphénols éthoxylés qui sont aujourd'hui impossibles à préciser et à localiser sur la base des données disponibles.

Les concentrations de 4-NP à l'exutoire du bassin de Sucy-en-Brie en 2011 et 2012 sont inférieures à celles reportées par Sally Zgheib (2009) sur le même site en 2008 (de 300 $ng.L^{-1}$ à 5 240 $ng.L^{-1}$; médiane : 550 $ng.L^{-1}$). Cependant, les concentrations sont en accord avec celles reportées par Bressy *et al.* (2012) à l'exutoire de la ZAC du Clos Saint-Vincent (Noisy-le-Grand) (de 160 $ng.L^{-1}$ à 920 $ng.L^{-1}$) et celles de Björklund *et al.* (2009) en Suède (de 100 $ng.L^{-1}$ à 1 200 $ng.L^{-1}$).

b) Répartitions dissous - particulaire

Les répartitions des alkylphénols et du BPA sont indiquées dans la Figure III-14. Pour l'OP_1EO, la répartition entre les phases dissoute et particulaire n'a pas pu être estimée en raison des concentrations dans les particules régulièrement inférieures à la limite de quantification.

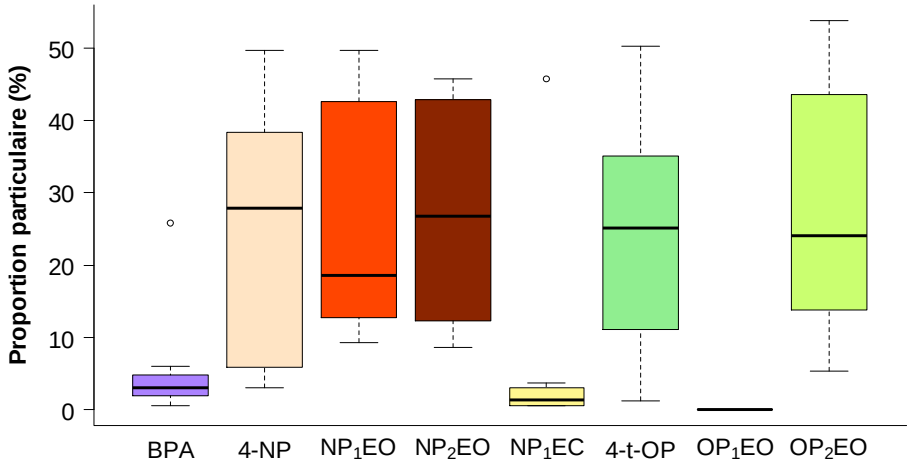


Figure III-14 : Répartitions dans la phase particulaire des composés dans les eaux des exutoires pluviaux

De manière générale, les médianes indiquent que les phases particulaires ne sont pas dominantes dans les eaux des exutoires pluviaux mais sont non négligeables avec des médianes de 29 % pour le 4-NP et le NP_2EO, et 18 % pour le NP_1EO. Une forte variabilité est toutefois observée, la fraction particulaire variant de 3 % à 50 % pour le 4-NP et d'environ 9 % à 50 % pour les NP_1EO et NP_2EO. Des corrélations faibles avec les concentrations de MES mesurées dans les eaux des exutoires pluviaux ont été déterminées (4-NP : $R = 0,71$; NP_1EO : $R = 0,64$ et NP_2EO : $R = 0,67$; test de Spearman). Le test de student à un degré de liberté (n-2) de 6 et un intervalle de confiance de 95 % a montré que ces coefficients de corrélation sont significativement supérieurs à zéro. Pour les composés octylphénoliques les coefficents de corrélation déterminés (4-t-OP : $R = 0,5$ et $OP_{1\&2}EO$: $R = 0,70$; test de Spearman) sont significativement supérieurs à zéro pour l'OP_1EO et l'OP_2EO, mais pas pour le 4-t-OP.

Les cas des BPA et NP_1EC sont différents des autres composés. Les valeurs médianes de ces composés sont nettement plus faibles que pour les autres composés (BPA : 3 % et NP_1EC : 1 %). De plus, ces composés ont des variabilités également plus faibles. En

définitive, comme pour les autres matrices ces deux composés montrent de très fortes affinités pour la phase dissoute.

Les teneurs médianes retrouvées dans les MES des eaux des exutoires pluviaux (BPA : 169 ng.g^{-1} ; 4-NP : 999 ng.g^{-1} ; NP_1EO : 851 ng.g^{-1} ; NP_2EO : 483 ng.g^{-1} ; NP_1EC : 48 ng.g^{-1} ; 4-t-OP : 215 ng.g^{-1} et OP_2EO : 15 ng.g^{-1}) ne sont statistiquement différentes de celles des SUTP (Mann-Whitney, $p > 0,05$). Cette analogie est surprenante étant donné que les MES des SUTP sont normalement contaminées par la part contenue dans les eaux résiduaires urbaines.

Comme pour les rejets de STEP et les SUTP, les log K_D et log K_{oc} ont été déterminés dans les eaux des exutoires pluviaux. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Log K_D et log K_{oc} des composés dans les eaux des exutoires pluviaux

Composés	Log K_D Min - max (médiane)	Log K_{oc} Min - max (médiane)
BPA	2,01 - 3,46 (2,64)	2,53 - 4,19 (3,25)
4-NP	2,51 - 4,24 (3,60)	3,14 - 4,84 (4,23)
NP_1EO	3,03 - 3,96 (3,74)	3,66 - 4,65 (4,36)
NP_2EO	3,00 - 4,15 (3,76)	3,63 - 4,80 (4,35)
NP_1EC	1,72 - 3,85 (2,24)	2,35 - 4,58 (2,92)
4-t-OP	2,10 - 4,25 (3,69)	2,73 - 4,91 (4,31)
OP_1EO	ND*	ND*
OP_2EO	3,14 - 4,64 (3,74)	3,77 - 5,29 (4,37)

* : ND = non déterminé car composé non systématiquement dosé dans les particules

Les log K_D et log K_{oc} retrouvés dans les eaux des exutoires pluviaux (Tableau III-12) ne sont pas statistiquement différents de ceux retrouvés dans les SUTP (Mann-Whitney, $p >> 0,05$). Ce résultat suppose que les interactions entre les particules des eaux des exutoires pluviaux et des SUTP sont probablement de même nature.

c) Enrichissement dû au lessivage des surfaces urbaines

D'après les données issues du rapport d'avancement du projet INOGEV (2012), des facteurs d'enrichissement entre les eaux des exutoires pluviaux et les eaux de pluie ont été observés pour les alkylphénols et le BPA. Ces facteurs s'échelonnent entre 3 et 20 selon le composé considéré et témoignent d'apports non négligeables des surfaces urbaines ou du réseau pluvial séparatif. Bressy *et al.* (2012) ont également montré que le lessivage des routes et des bâtiments sont des sources émettrices de 4-NP dans les eaux de ruissellement de la ZAC du Clos Saint-Vincent (Noisy-le-Grand). Björklund *et al.* (2010) ont mis en évidence, en Suède, que les véhicules (114 g.ha^{-1}.an^{-1}) et les bétons (28 g.ha^{-1}.an^{-1}) émettaient des quantités importantes de 4-NP dans les eaux des exutoires pluviaux (flux total : 156 g.ha^{-1}.an^{-1}).

7 Contamination de l'axe Seine

L'étude des concentrations retrouvées dans le bassin de la Seine a donné lieu à la publication d'un article dans le journal Environmental Science and Pollution Research :

Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, R., Tassin, B. (2012) *"Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: Case study of Paris"* **Environmental Science and Pollution Research,** 1-11 pp, DOI: 10.1007/s11356-012-1220-6.

7.1 Contamination globale

7.1.1 Niveaux de concentration

Les eaux de surface de la Seine ont été prélevées en trois points situés d'amont en aval de l'Île-de-France, soit à Marnay, Bougival et Meulan. Durant la même période l'Oise au niveau de sa confluence (Conflans-St-Honorine) a également été considérée. Le Tableau III-13 regroupe les concentrations totales médianes (ng.L^{-1}) et les variabilités (%) ont été calculées selon l'Equation 4.

Tableau III-13 : Concentrations totales médianes (ng.L^{-1}) et variabilités (%) des alkylphénols et du BPA à Marnay, Bougival, Meulan et sur l'Oise

Composés	Marnay (n = 11)		Bougival (n = 11)		Meulan (n = 11)		Oise (n = 11)		Estuaire Seine (Cailleaud *et al.* 2007)	
	Médiane (ng.L^{-1})	Variabilité* (%)	Médiane (ng.L^{-1})	Variabilité* (%)	Médiane (ng.L^{-1})	Variabilité* (%)	Médiane (ng.L^{-1})	Variabilité* (%)	Médiane (ng.L^{-1})	Variabilité* (%)
BPA	21	82	43	183	67	146	60	308	-	-
4-NP	96	102	95	97	102	75	95	67	168	181
NP_1EO	34	200	45	193	46	206	38	228	82	160
NP_2EO	43	274	46	287	57	145	37	194	59	251
NP_1EC	16	220	61	205	124	184	66	146	544	182
4-t-OP	7	96	11	149	12	184	12	84	-	-
OP_1EO	< 12,0	ND	< 12,0	ND	< 12,0	ND	< 12,0	ND	-	-
OP_2EO	< 2,8	ND	< 2,8	ND	< 2,8	ND	< 2,8	ND	-	-

*: Variabilité calculée selon l'Equation 4

Pour le BPA dans la Seine et l'Oise, les concentrations médianes varient entre 21 ng.L^{-1} et 67 ng.L^{-1}. Ces concentrations sont cohérentes avec les valeurs rapportées dans d'autres cours d'eau européens. Voutsa *et al.* (2006) et Jonkers *et al.* (2009) rapportent des concentrations dans la rivière Glatt (Suisse) allant de 2 ng.L^{-1} à 80 ng.L^{-1}, tandis que Loos *et al.* (2007) annoncent des concentrations de BPA dans la rivière Seveso (Italie) de 16 ng.L^{-1} à 175 ng.L^{-1}. Les concentrations retrouvées dans la Seine restent dans la gamme basse des concentrations de la littérature, car de nombreuses références révèlent des concentrations pouvant dépasser le millier de ng.L^{-1} en Espagne (Céspedes *et al.* 2005), au Portugal (Quiros *et al.* 2005) ou aux Pays-Bas (Vethaak *et al.* 2005). Les variabilités des concentrations du BPA sont importantes sur tous les sites étudiés. La variabilité la plus faible (82 %) a été retrouvée sur le site de Marnay situé très en amont de l'agglomération parisienne. Pour les sites situés en aval de Paris, les variabilités s'échelonnent entre 146 % à Meulan et 308 % sur l'Oise. Ce résultat montre que malgré les faibles concentrations médianes retrouvées, les concentrations de BPA dans la Seine sont très variables au cours de l'année (cf. : Chapitre III : § 7.3.1).

Pour les composés nonylphénoliques, les concentrations médianes de 4-NP évoluent entre 95 ng.L^{-1} à Bougival ou sur l'Oise et 102 ng.L^{-1} à Meulan. Les concentrations médianes du NP_1EO et NP_2EO sont plus faibles et varient entre 34 ng.L^{-1} et 46 ng.L^{-1} pour le NP_1EO et entre 37 ng.L^{-1} et 57 ng.L^{-1} pour le NP_2EO. Le NP_1EC présente des concentrations médianes s'échelonnant entre 16 ng.L^{-1} et 124 ng.L^{-1}. Dans le cas du 4-NP, quels que soient le site ou la date de prélèvement, les concentrations mesurées dans la Seine ne dépassent jamais la norme de qualité environnementale (NQE-MA : 300 ng.L^{-1}). La concentration maximale retrouvée dans la Seine (site de Meulan) est de 157 ± 11 ng.L^{-1} soit presque un facteur 2 en dessous de la NQE-MA. De même pour le 4-t-OP, la concentration maximale à Meulan est de 28,8 ± 16 ng.L^{-1} ce qui est largement en dessous de la NQE-MA de 100 ng.L^{-1}. A l'image du BPA, les concentrations des composés nonylphénoliques se situent dans la gamme basse des concentrations reportées dans la littérature. Ainsi, les concentrations de la Seine sont en accord avec celles retrouvées par Jonkers *et al.* (2009) sur le rivière Glatt (4-NP : 29 - 195 ng.L^{-1} ; NP_1EO : 7 - 42 ng.L^{-1} ; NP_2EO : 3 - 100 ng.L^{-1} ; NP_1EC : 65 - 335 ng.L^{-1}) mais sont inférieures à d'autres références en Espagne (Brix *et al.* 2010), en Grèce (Arditsoglou et Voutsa 2010) ou en Chine (Yu *et al.* 2009). Le Tableau III-13 est complété par les mesures de Cailleaud *et al.* 2007 sur l'estuaire de la Seine. Ces concentrations sont sensiblement supérieures à celles constatées au niveau du bassin amont de la Seine dans cette étude, sauf pour le NP_2EO. Il est difficile d'évaluer l'origine des différences de concentrations médianes des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC. En effet, les quatre composés nonylphénoliques étudiés ne représentent qu'une très faible partie des composés nonylphénoliques présents dans l'environnement. Ces quatre composés pourraient soit provenir de la biodégradation des composés à longue chaîne durant les 250 km qui séparent Meulan de l'estuaire de la Seine, soit avoir été émis par les villes entre Meulan et l'estuaire (dont Rouen et le Havre).

Les variabilités des concentrations des composés nonylphénoliques dans la Seine et l'Oise indiquent que ces dernières évoluent fortement d'une campagne à une autre et sont équivalentes à celles déterminées à l'estuaire à partir des données de Cailleaud *et al.* (2007). Pour le 4-NP, les variations des concentrations estimées sur la Seine sont généralement inférieures à 100 % et sont les plus faibles de tous les composés considérés. Les faibles variations du 4-NP par rapport aux autres composés peuvent résulter de la pollution diffuse du bassin qui va lisser les concentrations retrouvées. Au contraire, à l'estuaire, les données de Cailleaud *et al.* (2007) permettent d'estimer une variabilité des concentrations de 4-NP (181 %) proches de celles des autres composés. Cette forte variabilité provient de la concentration maximale retrouvée à l'estuaire par Cailleaud *et al.* (2007) de 467 ng.L^{-1} nettement supérieure à celle recensée à Meulan (maximale : 157 ng.L^{-1}) alors que les concentrations minimales sont identiques (estuaire : 78 ng.L^{-1} ; Meulan : 77 ng.L^{-1}).

L'étude des composés octylphénoliques dans les eaux de surface se limitera au 4-t-OP car les OP_1EO et OP_2EO sont systématiquement inférieurs à leurs limites de quantification dans les phases dissoute et particulaire. Les concentrations médianes de 4-t-OP varient entre 7 ng.L^{-1} à Marnay à 12 ng.L^{-1} à Meulan. Ces concentrations sont cohérentes avec celles reportées par Jonkers *et al.* (2009) sur la rivière Glatt (de 1 à 7 ng.L^{-1}) ou de Wu *et al.* (2012) en Chine (11 ng.L^{-1}). Comme dans les rejets de STEP, les concentrations de 4-t-OP représentent entre 6 % et 15 % des concentrations du 4-NP ce qui est cohérent avec les rapports d'utilisation des deux composés (Ying *et al.* 2002). Les concentrations de 4-t-OP montrent également de fortes variabilités de moins de 100 % pour Marnay et l'Oise ou de 150 % à 200 % pour Bougival et Meulan.

7.1.2 Répartitions dissous - particulaire

Les répartitions des alkylphénols et du BPA dans la phase particulaire des eaux de surface du bassin de la Seine sont illustrées dans la Figure III-15.

Les répartitions entre les phases dissoute et particulaire ne montrent pas de différences significatives d'un site à l'autre (Wilcoxon signed-rank, $p > 0,05$) et indiquent que les composés d'intérêt sont majoritairement dissous.

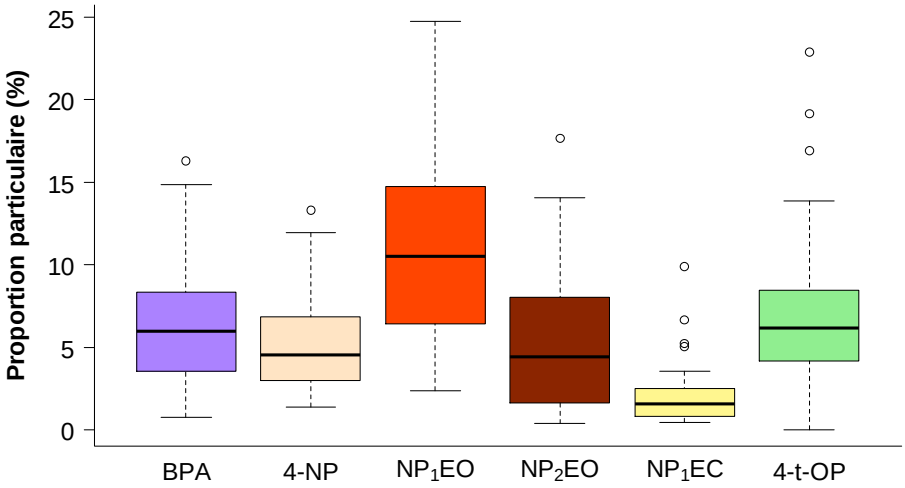


Figure III-15 : Proportions particulaires des alkylphénols et du BPA dans les eaux de surface

Les proportions médianes des alkylphénols et du BPA dans la phase particulaire des eaux de surface sont très faibles (BPA : 6,0 %, 4-NP : 4,5 %, NP_1EO : 10,5 %, NP_2EO : 4,4 %, NP_1EC : 1,6 % et 4-t-OP : 6,2 %). La faible contribution de la phase particulaire résulte des concentrations en MES très faibles dans la Seine et l'Oise (de 5,1 $mg.L^{-1}$ à 49,9 $mg.L^{-1}$) et des faibles teneurs de ces MES comparativement aux sources urbaines (BPA : 171 $ng.g^{-1}$; 4-NP : 295 $ng.g^{-1}$; NP_1EO : 261 $ng.g^{-1}$; NP_2EO : < 204,4 $ng.g^{-1}$; NP_1EC : < 55,2 $ng.g^{-1}$ et 4-t-OP : 42 $ng.g^{-1}$). Quel que soit le composé, les proportions particulaires n'évoluent pas conjointement avec les concentrations en MES des différents sites, ni avec les teneurs dans les particules ou le carbone organique particulaire (Spearman, $R < 0,5$ et non différents de zéro).

Comme pour les sources urbaines, les log K_D et log K_{oc} ont été déterminés dans les eaux de surface (Tableau III-14). Dans ce tableau, une distinction entre les sites à amont de l'agglomération parisienne et à aval a été effectuée car les valeurs divergent (Wilcoxon signed-rank ; $p < 0,05$).

Tableau III-14 : Log K_D et log K_{oc} des alkylphénols et BPA dans la Seine

Composés	Site amont (Marnay)		Sites aval (Bougival + Meulan)	
	Log K_D Min - max (médiane)	Log K_{oc} Min - max (médiane)	Log K_D Min - max (médiane)	Log K_{oc} Min - max (médiane)
BPA	3,7 - 4,7 (4,0)	4,8 - 5,9 (5,3)	2,9 - 4,0 (3,4)	3,9 - 5,0 (4,6)
4-NP	2,8 - 4,2 (3,8)	4,1 - 5,9 (5,0)	3,2 - 3,7 (3,4)	4,2 - 4,8 (4,6)
NP_1EO	3,7 - 4,3 (3,9)	4,8 - 5,6 (5,2)	3,4 - 4,4 (3,9)	4,6 - 5,4 (5,1)
NP_2EO	2,8 - 3,9 (3,4)	4,2 - 5,9 (5,2)	2,9 - 4,3 (3,6)	3,9 - 5,3 (4,7)
NP_1EC	2,9 - 4,0 (3,4)	4,2 - 5,3 (4,7)	2,5 - 3,0 (2,8)	3,6 - 4,1 (4,0)
4-t-OP	3,6 - 4,2 (3,8)	4,6 - 5,5 (5,0)	3,2 - 3,9 (3,5)	4,3 - 5,0 (4,6)

Pour l'ensemble des composés, sauf pour le NP_1EC, les log K_D retrouvés sur le site de Marnay ne sont pas différents des log K_D estimés sur les sites de Bougival et Meulan et dans les rejets de STEP (Wilcoxon signed-rank, $p > 0,05$).

Le cas des log K_{oc} est différent. Sur le site de Marnay, les log K_{oc} ont tendance à être supérieurs à 5,0 (Tableau III-14). Ces résultats sur les eaux de surface amont sont en accord avec ceux donnés par Isobe *et al.* (2001) (log K_{oc} 4-NP : 5,22) ou encore ceux de Fergusson *et*

al. (2001b) (log K_{oc} 4-NP : 5,39 ; NP_1EO : 5,46 ; NP_2EO : 5,18). Au contraire, les log K_{oc} estimés sur les sites de Bougival et Meulan sont en médiane inférieurs à 5,0. Ainsi, pour tous les composés, sauf le NP_1EO, les log K_{oc} des sites de Bougival et Meulan sont significativement plus faibles que ceux provenant du site de Marnay (Wilcoxon signed-rank, $p < 0,05$) et significativement supérieurs à ceux des rejets de STEP (Mann-Whitney, $p < 0,05$).

Ces différences significatives des log K_{oc} entre les eaux de surface à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne et les rejets de STEP pourraient refléter des différences de carbone organique entre les points considérés.

Pernet-Coudrier *et al.* (2011) ont effectivement constaté que la nature de la matière organique dans les milieux récepteurs évolue d'amont en aval et qu'elle diffère sensiblement de la matière organique des rejets liés à l'assainissement. En tête de bassin, la matière organique est fortement représentée par les acides humiques très hydrophobes (plus de 62 %) tandis que les substances hydrophiles ne représentent que 23 % de la matière organique. Au niveau des rejets de STEP, les acides humiques hydrophobes ne sont plus majoritaires et comptent pour 35 % alors que les substances hydrophiles occupent 42 % de la matière organique. Enfin, à l'aval de l'agglomération parisienne, la matière organique se compose de 50 % de l'amont et de 50 % des rejets de STEP (acides humiques hydrophobes : 42 % ; substances hydrophiles : 35 %).

De même, Burgess *et al.* (2005) rapportent sur des test en laboratoire que les log K_{oc} du 4-NP sont nettement plus importants pour les sédiments et les acides humiques hydrophobes (log $K_{oc} \approx 4,7$) que pour de la cellulose (substance organique hydrophile : log K_{oc} : 1,7), suggérant ainsi que le 4-NP a plus d'affinité avec la matière organique hydrophobe qu'avec la matière organique hydrophile.

L'évolution des log K_{oc} observée traduirait l'évolution de la matière organique et l'affinité du 4-NP pour les fractions plus hydrophobes. Les alkylphénols et le BPA sembleraient avoir de meilleures affinités avec la matière organique particulaire retrouvée à l'amont de l'Île-de-France (potentiellement très hydrophobe) qu'avec la matière organique particulaire des rejets de STEP ou de la Seine en aval de l'agglomération parisienne, plus hydrophile. Une partie du travail de thèse de Caroline Soares-Pereira (LEESU ; PIREN-Seine) sera consacrée à étayer cette hypothèse.

7.2 Influence de l'agglomération parisienne

7.2.1 Carbone organique dissous (COD)

Afin d'évaluer l'influence de l'agglomération parisienne les concentrations de carbone organique dissous de Marnay à Meulan sont indiquées dans le Tableau III-15. Marnay représente le point de référence (sans impact de l'agglomération parisienne), Bougival, situé juste en aval de Paris, qui intègre les rejets de SAM, MAV et SEC et les affluents situés avant Paris. Enfin, Meulan est situé en aval de la grande majorité des rejets urbains et permet d'intégrer les rejets de SAV et SEG.

Tableau III-15 : Concentrations du carbone organique dissous ($mgC.L^{-1}$) dans la Seine

	Concentrations $mgC.L^{-1}$		
	Marnay	Bougival	Meulan
	Min - max (médiane)	Min - max (médiane)	Min - max (médiane)
COD	1,7 - 2,8 (2,0)	2,4 - 3,7 (2,8)	2,6 - 39,4 (3,3)

Un gradient des concentrations de COD est observé de Marnay à Meulan. Alors que des concentrations généralement inférieures à 3 mgC.L^{-1} sont observées à l'amont de Paris, une valeur médiane de 3 mgC.L^{-1} est notée à l'aval. Une valeur particulièrement forte du COD (39,4 mgC.L^{-1}) est observée à Meulan durant la campagne du 5 juillet 2010. Or, deux jours avant cette campagne environ 1 400 000 m^3 de SUTP étaient rejetés par les déversoirs de l'agglomération parisienne. Le volume des SUTP suggère que l'épisode pluvieux peut être considéré comme majeur et a probablement entraîné de nombreuses sources de temps de pluie qui ont engendré cette forte valeur du COD.

Les concentrations de COD retrouvées à Marnay sont significativement inférieures à celles de Bougival (Wilcoxon signed-rank, $p < 0,05$) qui sont elles-mêmes significativement inférieures à celles de Meulan (Wilcoxon signed-rank, $p < 0,05$). Au final, les concentrations de COD évoluent significativement d'amont en aval de l'agglomération parisienne. Il est donc fort probable que cette évolution significative provienne des rejets de STEP dont les concentrations de COD varient entre 5,5 mgC.L^{-1} et 17,8 mgC.L^{-1}, la médiane étant de 7,9 mgC.L^{-1}.

7.2.2 Concentrations totales d'alkylphénols et de BPA

Un des objectifs principaux de l'étude de l'axe Seine est de vérifier l'impact de l'agglomération parisienne sur les concentrations totales des eaux de surface. Pour appréhender cet impact, les concentrations des alkylphénols et du BPA mesurées à Marnay, Bougival et Meulan sont illustrées dans la Figure III-16 ainsi que les concentrations sur le bassin de l'Orgeval en 2011.

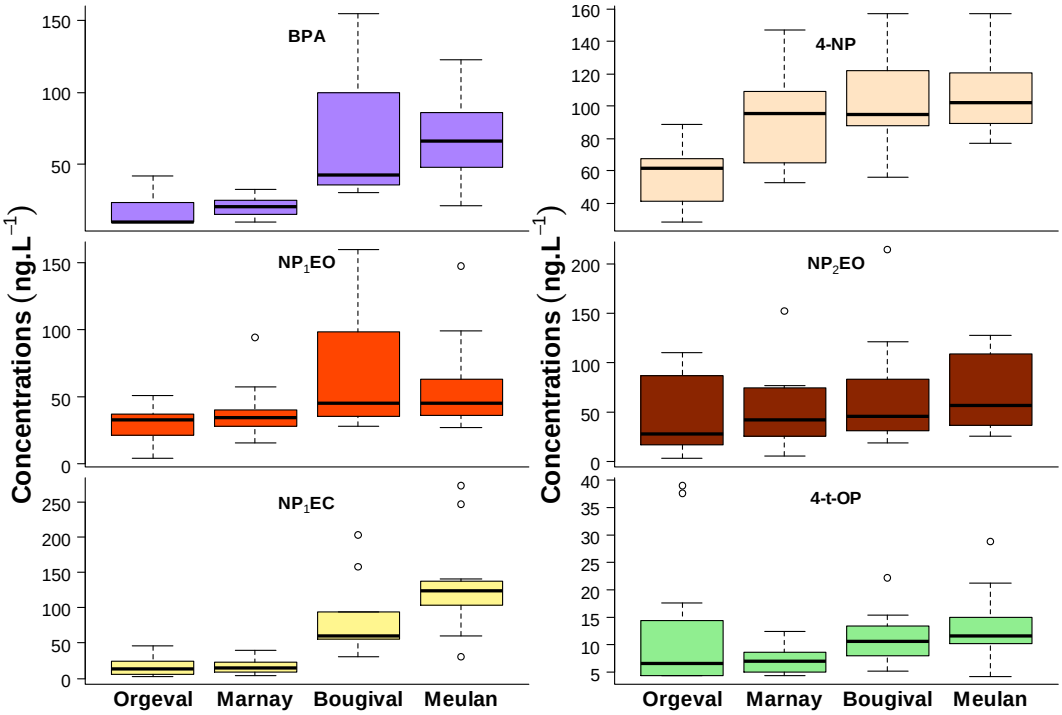


Figure III-16 : Evolutions des concentrations d'alkylphénols et de BPA en fonction de l'urbanisation

Au niveau des sites de l'Orgeval et de Marnay (site amont), aucune différence de concentrations n'a été constatée pour les BPA, NP_1EO, NP_2EO, NP_1EC et 4-t-OP (Mann-Whitney, $p > 0,05$). L'analogie des concentrations entre les deux sites suggère que Marnay est bien représentatif de la contamination globale rencontrée sur les bassins amont. Pour le 4-NP, une différence significative des concentrations entre le bassin de l'Orgeval et le site de Marnay est visible (Mann-Whitney, $p < 0,05$). Considérant que les données de l'Orgeval de

2011 symbolisent une pollution de fond des têtes de bassin, la différence de concentration suggère que le site de Marnay est impacté par des activités humaines (agricoles ou urbaines).

En dépit de cette influence, le point de Marnay reste un site de référence peu impacté par les activités anthropiques.

Au niveau de l'influence de l'agglomération parisienne sur les concentrations totales mesurées dans la Seine, deux groupes distincts de composés peuvent être différenciés.

a) Cas des 4-NP, NP_1EO et NP_2EO

Dans le cas du 4-NP, NP_1EO et NP_2EO aucune évolution significative des concentrations entre Marnay et Meulan n'a pu être mise en évidence selon le gradient d'urbanisation. Pour ces trois composés les concentrations mesurées à Marnay ne sont pas significativement différentes de celles de Bougival et Meulan. (Wilcoxon signed-rank, $p >> 0,05$). Pour le 4-NP, les concentrations sur les trois sites varient entre 60 $ng.L^{-1}$ et 150 $ng.L^{-1}$, pour le NP_1EO entre 25 $ng.L^{-1}$et 150 $ng.L^{-1}$ et enfin pour le NP_2EO entre 15 $ng.L^{-1}$ et 130 $ng.L^{-1}$. La similitude des concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_2EO de Marnay à Meulan semble suggérer que l'agglomération parisienne et les sources urbaines (rejets de STEP) n'ont qu'une influence limitée sur les concentrations totales mesurées dans la Seine. Ces trois composés sont présents en faible quantité dans les rejets de STEP alors qu'en tête de bassin les niveaux retrouvés sont déjà conséquents. Dans le chapitre précédent des niveaux médians allant de 66 $ng.L^{-1}$ à 251 $ng.L^{-1}$ pour le 4-NP et inférieurs à 100 $ng.L^{-1}$ pour les NP_1EO et NP_2EO ont été soulignés dans les rejets de STEP. Le deuxième phénomène important est une contamination globale constatée sur les sites amont (Orgeval et Marnay) déjà importante. Les concentrations mesurées à Marnay (4-NP : 96 $ng.L^{-1}$; NP_1EO : 34 $ng.L^{-1}$; NP_2EO ; 43 $ng.L^{-1}$) sont statistiquement identiques à celles des rejets de STEP de l'agglomération parisienne (Mann-Whitney, $p > 0,05$). Etant donné que ces trois composés ne représentent qu'une faible partie de la famille des composés nonylphénoliques, les conclusions portées pour ces composés ne sont pas directement extrapolables à l'ensemble de la famille du 4-NP.

b) Cas du BPA, NP_1EC et 4-t-OP

Pour le second groupe, qui comprend le BPA, le NP_1EC et le 4-t-OP, une différence significative des concentrations a été constatée entre les sites amont (Orgeval, Marnay) et les sites aval (Bougival et Meulan).

Pour le BPA et le 4-t-OP, les concentrations retrouvées à Marnay et sur l'Orgeval sont significativement différentes de celle observées à Bougival et Meulan (Wilcoxon signed-rank, $p < 0,05$) qui sont identiques entre eux (Wilcoxon signed-rank, $p >> 0,05$). Pour ces deux composés, les concentrations médianes mesurées à Marnay (BPA : 21 $ng.L^{-1}$; 4-t-OP : 7 $ng.L^{-1}$) sont significativement inférieures à celles des rejets de Seine Amont, Marne Aval, Seine Aval et Seine Grésillons, mais identiques à celles de Seine Centre (

Tableau III-7) (Wilcoxon signed-rank, $p >> 0,05$). Il est donc envisageable que les STEP de Seine Amont et Marne Aval ainsi que d'autres sources urbaines (rejets industriels directs, port de Gennevilliers, etc.) situées avant Bougival contribuent significativement à la pollution de la Seine. Les STEP de Seine Aval et Seine Grésillons contribuent également à la pollution, mais pas de façon majeure car aucune différence significative n'existe entre Bougival et Meulan malgré l'augmentation des concentrations médianes de 43 $ng.L^{-1}$ à 67 $ng.L^{-1}$ pour le BPA et de 11 $ng.L^{-1}$ à 12 $ng.L^{-1}$ pour le 4-t-OP (Tableau III-13).

Dans le cas du NP_1EC, une différence significative des concentrations est constatée entre les sites de Marnay et Bougival, puis entre Bougival et Meulan (Wilcoxon-signed rank, $p << 0,05$). Ces différences s'expliquent en grande partie par les concentrations médianes

retrouvées dans les rejets des cinq STEP (de 272 ng.L^{-1} à 877 ng.L^{-1}) très significativement supérieures à celles de Marnay (16 ng.L^{-1}). Ainsi, les rejets de Seine Amont, Marne Aval et Seine Centre contribuent largement à l'augmentation de la concentration médiane de Marnay (16 ng.L^{-1}) à Bougival (63 ng.L^{-1}). Entre Bougival et Meulan, l'évolution constatée proviendrait majoritairement des rejets de Seine Aval et Seine Grésillons et non de l'Oise (concentration médiane : 66 ng.L^{-1}) statistiquement identique à Bougival (Wilcoxon signed-rank, $p >> 0,05$). Finalement, alors qu'à Marnay le NP_1EC est le composé nonylphénolique le plus faible parmi ceux étudiés, à Meulan il devient majoritaire sous l'influence de l'agglomération parisienne. Selon Cailleaud *et al.* (2007) le NP_1EC resterait majoritaire jusqu'à l'estuaire de la Seine (de 55 % à 85 % des composés nonylphénoliques).

Pour les BPA, NP_1EC et 4-t-OP les évolutions significatives des concentrations entre les sites amont et aval sont uniquement dues à une augmentation de leurs concentrations dissoutes. L'étude statistique des teneurs dans les MES n'a révélé aucune évolution significative d'amont en aval (Wilcoxon signed-rank, $p > 0,05$).

7.2.3 Evolutions des distributions des alkylphénols et du bisphénol A

L'agglomération parisienne impacte la distribution des composés. Pour appréhender les évolutions des distributions des concentrations médianes entre Marnay, Bougival et Meulan, ces dernières ont été illustrées sur la Figure III-17. En plus des trois sites sur l'axe Seine, les distributions retrouvées sur l'Oise sont indiquées.

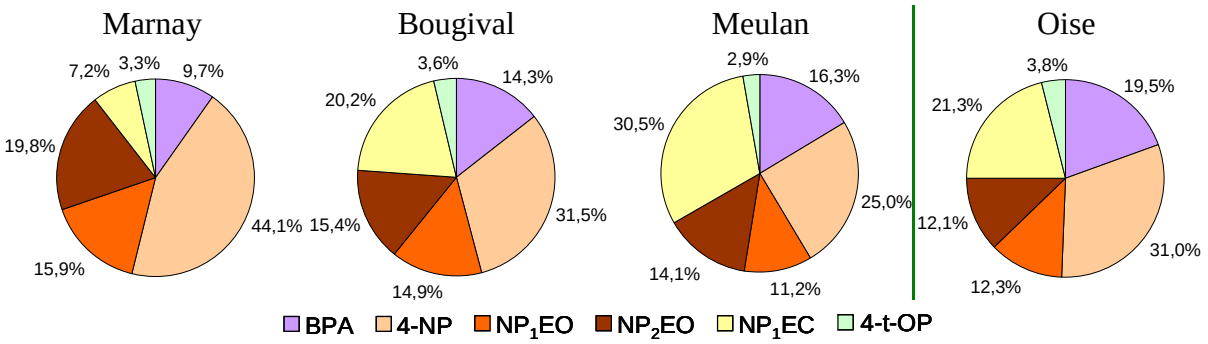


Figure III-17 : Evolutions des distributions des alkylphénols et du BPA sur l'axe Seine

Dans le cas du BPA, la Figure III-17 souligne que sa contribution évolue entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Alors qu'à Marnay le BPA ne représente que 9,7 % des composés analysés, sa part à Bougival passe à 14,3 % et évolue jusqu'à 16,3 % à Meulan. Cette augmentation entre l'amont et l'aval souligne une fois de plus la contribution des sources urbaines pour le BPA.

Au niveau des composés nonylphénoliques, les évolutions entre amont et aval sont fortement marquées. Le 4-NP qui est le composé majoritaire sur le site de Marnay (44,1 %), voit sa part diminuer à Bougival à hauteur de 31,5 % puis à Meulan à 25,0 %. Un constat proche est visible pour les composés éthoxylés (NP_1EO et NP_2EO). Au final, la diminution des proportions du 4-NP et de ses précurseurs éthoxylés s'effectue au profit du NP_1EC (émis fortement par les STEP). D'amont en aval, le NP_1EC passe de 7,2 % des composés analysés à Marnay à 30,5 % à Meulan. Comme annoncé précédemment, sous l'influence des sources urbaines, le NP_1EC généralement minoritaire en tête de bassin devient le composé le plus important en Seine (parmi les composés analysés) au niveau de l'exutoire de l'agglomération parisienne. Les distributions retrouvées au niveau de l'Oise sont relativement proches de celles constatées à Bougival.

Le 4-t-OP est minoritaire (entre 3 % et 4 %) et aucune évolution importante de ces distributions n'est visible d'amont en aval.

In fine, les premiers résultats des campagnes mensuelles réalisées sur l'axe Seine ont montré que l'agglomération parisienne ne semblait pas avoir d'impact direct sur les concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_2EO, contrairement aux NP_1EC, BPA et 4-t-OP. Concernant les composés nonylphénoliques, les quatre composés analysés dans cette étude ne représentent qu'une petite partie de la famille des nonylphénols. Jonkers *et al.* (2009) ont montré que les concentrations des composés éthoxylés et carboxylés à longue chaîne, dans les rejets de STEP, sont souvent de l'ordre de celle du NP_1EC. En conclusion, si les rejets de STEP ne semblent pas jouer pas un rôle direct sur les concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_2EO, la présence de précurseurs dans les rejets peut engendrer un impact indirect lié à la biodégradation de ces composés dans l'environnement.

7.3 Variations saisonnières des concentrations

Les onze campagnes mensuelles (février 2010 - février 2011) sur les trois stations en Seine et sur l'Oise permettent d'appréhender les variations saisonnières. Pour cela les concentrations de BPA, 4-NP et NP_1EC mesurées chaque mois aux différentes stations ont été tracées sur la Figure III-18. La station de Bougival n'a pas été représentée compte tenu de la similarité avec les variables saisonnières de la station de Meulan.

7.3.1 Cas du bisphénol A

Les concentrations de BPA sont accompagnées de barres d'erreur qui représentent l'incertitude d'analyse dans la Seine (± 49 %) déterminée dans le Chapitre II : § 8.2.

Au niveau du site de Marnay les concentrations varient peu compte tenu de l'incertitude de mesure et aucune variation saisonnière n'est observable. Les concentrations retrouvées en été (juillet 2010 : 26 ± 13 ng.L^{-1}) sont équivalentes à celles mesurées en automne (novembre 2010 : 20 ± 10 ng.L^{-1}) ou encore au printemps (mai 2010 : 19 ± 10 ng.L^{-1}).

Pour le site de Meulan, une rupture est visible en août 2010. Cette rupture, également retrouvée sur le site de Bougival, est difficilement explicable à partir des données disponibles actuellement. Malgré cette rupture, les concentrations retrouvées en été (juillet 2010 : 122 ± 60 ng.L^{-1}) sont similaires à celles d'hiver (février 2010 : 113 ± 55 ng.L^{-1}). L'étude des conditions météorologiques des jours précédant les campagnes de juillet et février (station météo Paris Montsouris) a révélé que durant les 3 jours précédant les campagnes des pluies importantes ont été enregistrées. Dans le cas de février, 8,9 mm de pluie sont tombés à Paris et environ 250 000 m^3 de SUTP étaient déversés par les déversoirs parisiens. Pour la campagne de juillet 2010, 3,3 mm de pluie étaient enregistrés à Paris, mais plus de 1 400 000 m^3 de SUTP ont été déversés.

Enfin sur l'Oise, seule la valeur de juillet 2010 (275 ± 134 ng.L^{-1}) se démarque des autres valeurs. Tout comme la Seine, des déversements de temps de pluie peuvent être envisagés. Toutefois, sur la base de cette seule mesure, il est impossible de conclure à une variation saisonnière. Au regard des autres campagnes, aucune variation entre hiver, printemps, été (septembre 2010) et automne ne se dessine.

En définitive quel que soit le site, des profils différents de concentration de BPA sont visibles mais aucun des trois profils ne peut être relié à des variations saisonnières. Toutefois, les sources de temps de pluie semblent jouer un rôle dans les concentrations retrouvées en aval de l'agglomération parisienne. Au niveau de la littérature, aucune des études traitant des concentrations de BPA dans les eaux de surface n'a également relaté l'existence de variations saisonnières.

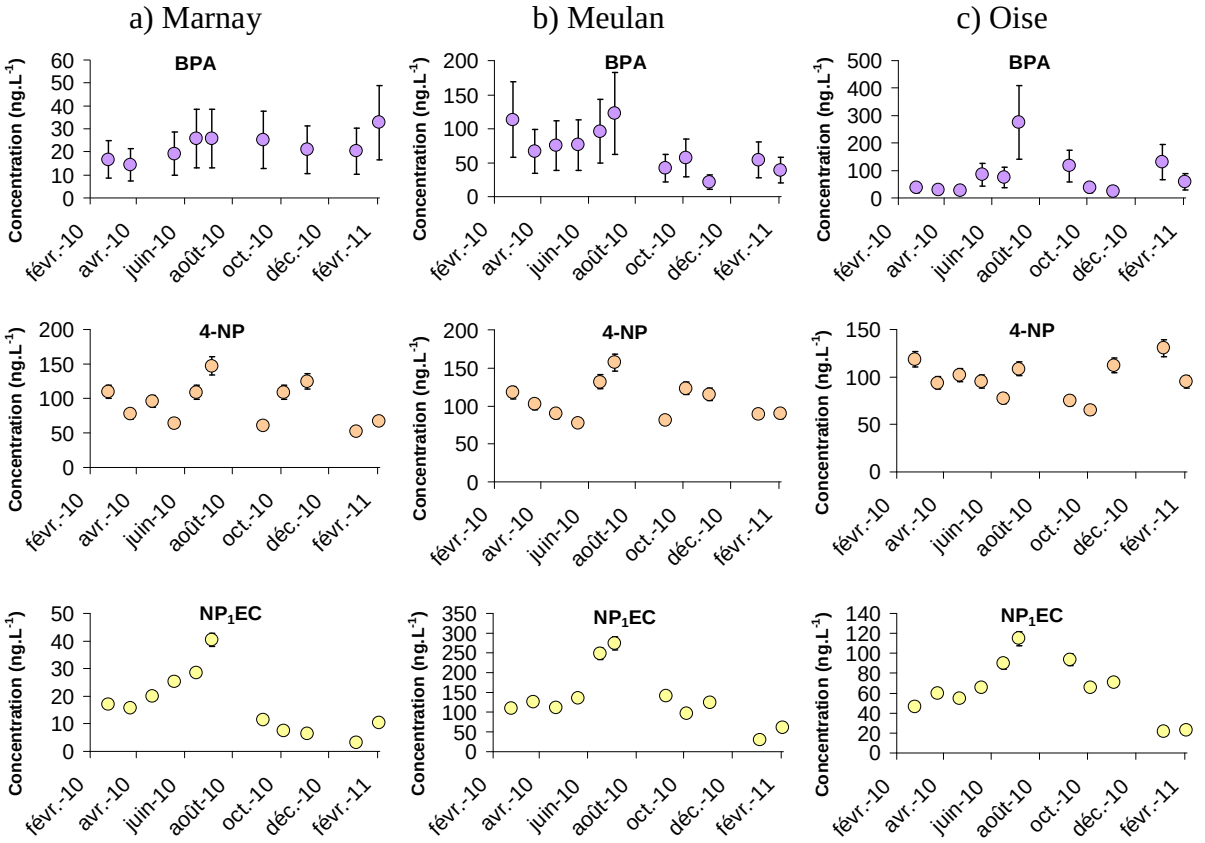


Figure III-18 : Variations saisonnières des concentrations de BPA, 4-NP et NP_1EC à Marnay (a), Meulan (b) et sur l'Oise (c)

7.3.2 Cas du 4-NP, NP_1EO et NP_2EO

Seul le profil du 4-NP a été illustré sur la Figure III-18, mais les profils du NP_1EO et du NP_2EO sont très proches et peuvent être traités conjointement.

Les profils pour les sites de Marnay, Meulan et l'Oise sont similaires (sauf janvier et février 2011 sur l'Oise). Ces profils montrent que le 4-NP (ainsi que les NP_1EO et NP_2EO) présente des variations significatives des concentrations au cours des onze campagnes mensuelles. Dans les eaux de surface, les concentrations maximales ont été retrouvées en été (juillet 2010) durant la période de basse eau (Marnay : 147 ± 10 ng.L^{-1} ; Meulan : 157 ± 11 ng.L^{-1}). Au niveau de l'Oise, une concentration élevée a été constatée en été durant le mois de juillet 2010 (109 ± 8 ng.L^{-1}) et également en hiver durant les mois de janvier et février 2011 (janvier : 130 ± 9 ng.L^{-1} ; février 2011 : 95 ± 7 ng.L^{-1}). Un constat similaire est noté pour les NP_1EO et NP_2EO. Au niveau de l'estuaire de la Seine, Cailleaud *et al.* (2007) reportent également les concentrations de 4-NP les plus importantes en été et en hiver et les plus faibles au printemps et automne. Finalement, au niveau de la partie amont du bassin de la Seine, les 4-NP, NP_1EO et NP_2EO semblent légèrement augmenter durant les périodes d'étiage, mais les variations visibles pour le reste de l'année ne peuvent être reliées à un cycle annuel.

7.3.3 Cas du NP_1EC et 4-t-OP

Parmi les composés étudiés, seuls les NP_1EC et 4-t-OP semblent présenter un cycle annuel des concentrations.

La Figure III-18 montre clairement que les profils obtenus sur Marnay, Meulan et l'Oise présentent les mêmes variations au cours de l'année. Sur les trois sites, les

concentrations les plus importantes ont été retrouvées durant la période estivale (juin - juillet). De plus, entre février 2010 et juillet 2010 les concentrations augmentent d'un mois sur l'autre tandis qu'à partir de juillet 2010 et jusqu'en février 2011, les concentrations décroissent fortement. Pour le 4-t-OP, le même cycle a été constaté sur les trois sites. Les cycles retrouvés à Marnay, Meulan et l'Oise rappellent fortement le cycle annuel des débits de la Seine. La comparaison des concentrations de NP_1EC aux débits par le test de corrélation de Spearman met en évidence que les deux variables ont tendance à évoluer de façon antagonique ($R \approx -0,75$; significativement différent de zéro au ddl = 9 et intervalle de confiance de 95 %).

7.4 Evolution des concentrations en fonction des conditions hydriques

Les relations entre les concentrations des composés et les débits moyens journaliers de la Seine et de l'Oise sont représentées sur la Figure III-19.

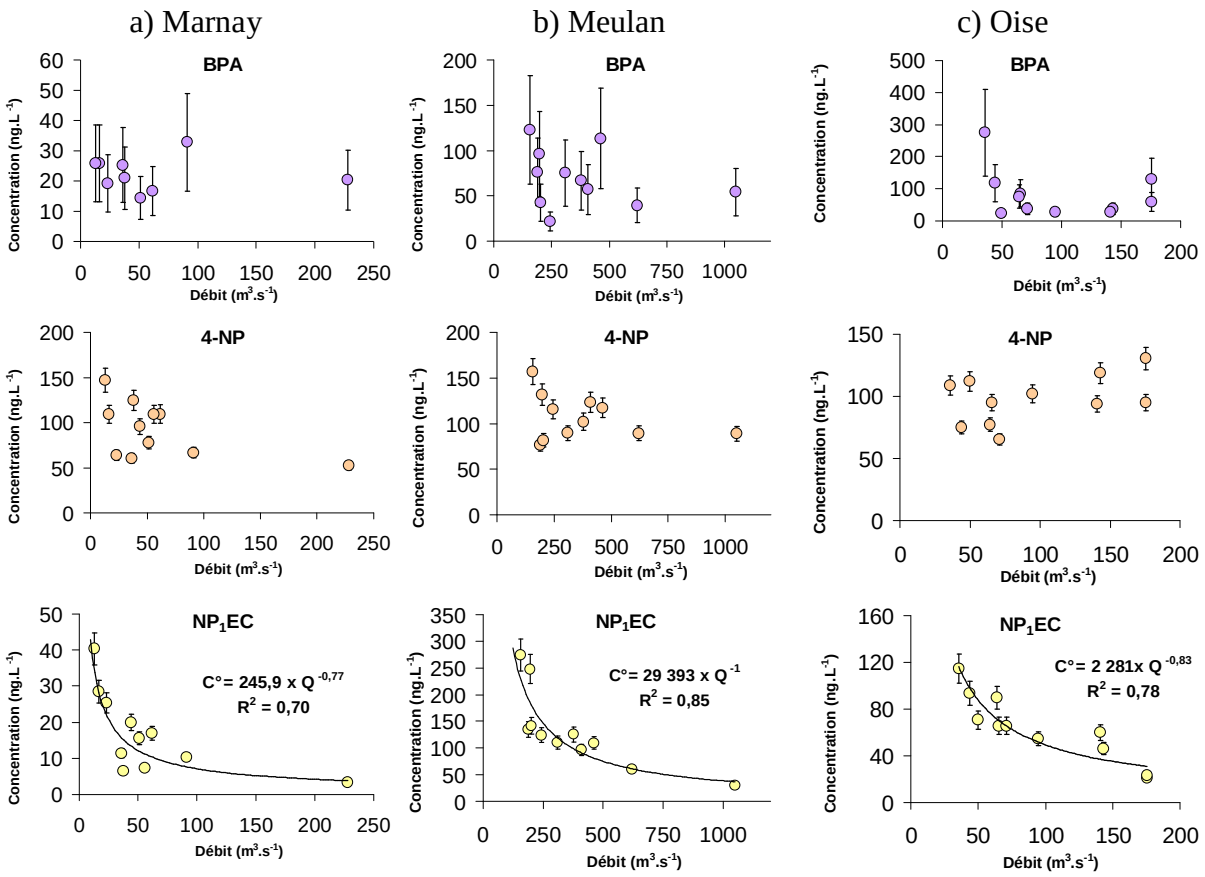


Figure III-19 : Variations des concentrations de BPA, 4-NP et NP_1EC en fonction des conditions hydriques à Marnay (a), Meulan (b) et sur l'Oise (c)

Comme pour les variations saisonnières trois profils différents peuvent être distingués.

7.4.1 Cas des BPA, NP_1EO et 4-t-OP

Pour ces trois composés, les incertitudes de mesure dans les eaux de surface sont importantes (BPA : 25 % et NP_1EO : 23 %, 4-t-OP : 54 %) et peuvent masquer des tendances. Au niveau des trois sites sur la Seine, aucune relation reliant le débit et les concentrations de BPA, NP_1EO et 4-t-OP ne se dégage.

Au niveau de l'Oise, les cas du BPA et des NP_1EO et 4-t-OP divergent. Pour les NP_1EO et 4-t-OP, aucune relation ne permet de relier le débit et les concentrations des composés. Ce constat est donc similaire à celui de la Seine. Pour le BPA, une variation entre

le débit et les concentrations mesurées à la confluence est observée. Lorsque le débit de l'Oise évolue de 35 à 94 $m^3.s^{-1}$, les concentrations de BPA décroissent significativement de 275 ± 69 $ng.L^{-1}$ à 28 ± 7 $ng.L^{-1}$. Cette décroissance des concentrations est caractéristique d'une pollution ponctuelle (certainement des sources urbaines) diluée par le débit du cours d'eau moins contaminé. Dans la seconde partie de la courbe, pour les débits supérieurs à 100 $m^3.s^{-1}$, une augmentation des concentrations conjointement au débit est visible. Ainsi, les concentrations de BPA augmentent de 29 ± 7 $ng.L^{-1}$ pour un débit de 140 $m^3.s^{-1}$ à 131 ± 30 $ng.L^{-1}$ pour un débit de 176 $m^3.s^{-1}$. Cette seconde évolution conjointe du débit et des concentrations est caractéristique de la présence de sources diffuses. Ces sources peuvent correspondre, lors de période de crues, aux différents types d'eaux de ruissellement sur les surfaces imperméabilisées urbaines.

La contamination du bassin de l'Oise par le BPA résulte d'une combinaison de sources ponctuelles et de sources diffuses. La dynamique de contamination confirme la prédominance des sources ponctuelles en période de basses eaux, alors qu'en période de temps de pluie, les sources diffuses semblent dominer.

7.4.2 Cas du NP_1EC

Des relations fortes existent entre les concentrations totales de NP_1EC mesurées dans les eaux de surface et les débits des cours d'eau. Pour les trois stations, des régressions de la forme $C° = a \times Q^{-b}$ ont été estimées. Leurs coefficients de détermination sont relativement bons (Marnay : R^2 = 0,70, Meulan et Bougival : R^2 = 0,85 et Oise : R^2 = 0,78) qui rend possible l'estimation des concentrations en fonction du débit. Il faut néanmoins rappeler que ces régressions ne semblent valables que dans les domaines de débits constatés sur les stations. Les décroissances des concentrations retrouvées sur la Seine à Marnay, Bougival et Meulan et sur l'Oise sont caractéristiques de composés émis par des sources ponctuelles. Dans le cas du NP_1EC, il paraît fort probable que les sources ponctuelles soient représentées par les rejets de STEP (NP_1EC : 250 à 877 $ng.L^{-1}$). Les sites de Bougival, Meulan et de l'Oise sont certainement sous influence des rejets des STEP de l'agglomération parisienne. Le site de Marnay est peut être influencé par les rejets de la ville de Troyes (60 000 habitants) situé 50 km en amont du point de prélèvement.

7.4.3 Cas des 4-NP et NP_2EO

Les concentrations de 4-NP retrouvées sur les sites de Marnay et Meulan semblent présenter une tendance à la décroissance quand le débit augmente. Toutefois, cette tendance est nettement moins prononcée que dans le cas du NP_1EC. A titre d'exemple, alors qu'à Marnay le facteur entre la concentration la plus importante et la plus faible de NP_1EC est d'environ 10, le même facteur n'est que de 3 pour le 4-NP. A Meulan un constat similaire est établi pour le NP_1EC (facteur 9) et le 4-NP (facteur 2). Les évolutions nettement plus faibles du 4-NP résultent très certainement de la pollution de fond à l'échelle du bassin déjà constatée précédemment (concentration de fond ≈ 60 $ng.L^{-1}$ sur l'Orgeval). Une fois de plus, l'influence des sources urbaines est masquée par la contamination de fond du bassin de la Seine par le 4-NP. Cette pollution de fond permet de maintenir les concentrations au-delà de 50 - 60 $ng.L^{-1}$ et limite leur évolution en fonction du débit. De plus, une dispersion importante des concentrations pour des faibles débits est visible sur la Figure III-19. Ainsi, à Meulan, la concentration de 4-NP mesurée à un débit de 1 050 $m^3.s^{-1}$ de 89 ± 6 $ng.L^{-1}$ (janvier 2011) est identique à celle mesurée à un débit de 200 $m^3.s^{-1}$ de 82 ± 6 $ng.L^{-1}$ (septembre 2010).

Sur la Seine, les concentrations de 4-NP et de NP_2EO semblent montrer une tendance à la décroissance quand les débits augmentent. Cependant, ces décroissances sont fortement perturbées par les contaminations globalisées du bassin par ces deux composés. Au niveau de

l'Oise, les concentrations de 4-NP et de NP_2EO ne présentent absolument aucune évolution en fonction du débit. Pour le 4-NP, les concentrations varient entre 65 $ng.L^{-1}$ et 130 $ng.L^{-1}$ (facteur ≈ 2) mais sans corrélation avec le débit. Finalement, il semblerait que la contamination de fond du bassin de l'Oise soit plus importante que pour celui de la Seine et masque totalement l'influence des sources urbaines ponctuelles (rejet de STEP).

8 Conclusions

Ce chapitre amène les premiers éléments de réflexion sur la contamination du bassin versant de la Seine par les alkylphénols et le BPA et de l'influence de l'Île-de-France sur la contamination de l'axe fluvial. La Figure III-20 compare les niveaux de concentrations retrouvés dans l'ensemble des matrices liquides considérées dans cette étude (sources urbaines, retombées atmosphériques totales (RAT), eaux de surface (Orgeval et Seine)). Sur cette figure, les valeurs extrêmes des alkylphénols à Seine Aval en mars et mai 2011 ont été écartées car ces dernières sont peu représentatives du fonctionnement normal des STEP de l'agglomération parisienne.

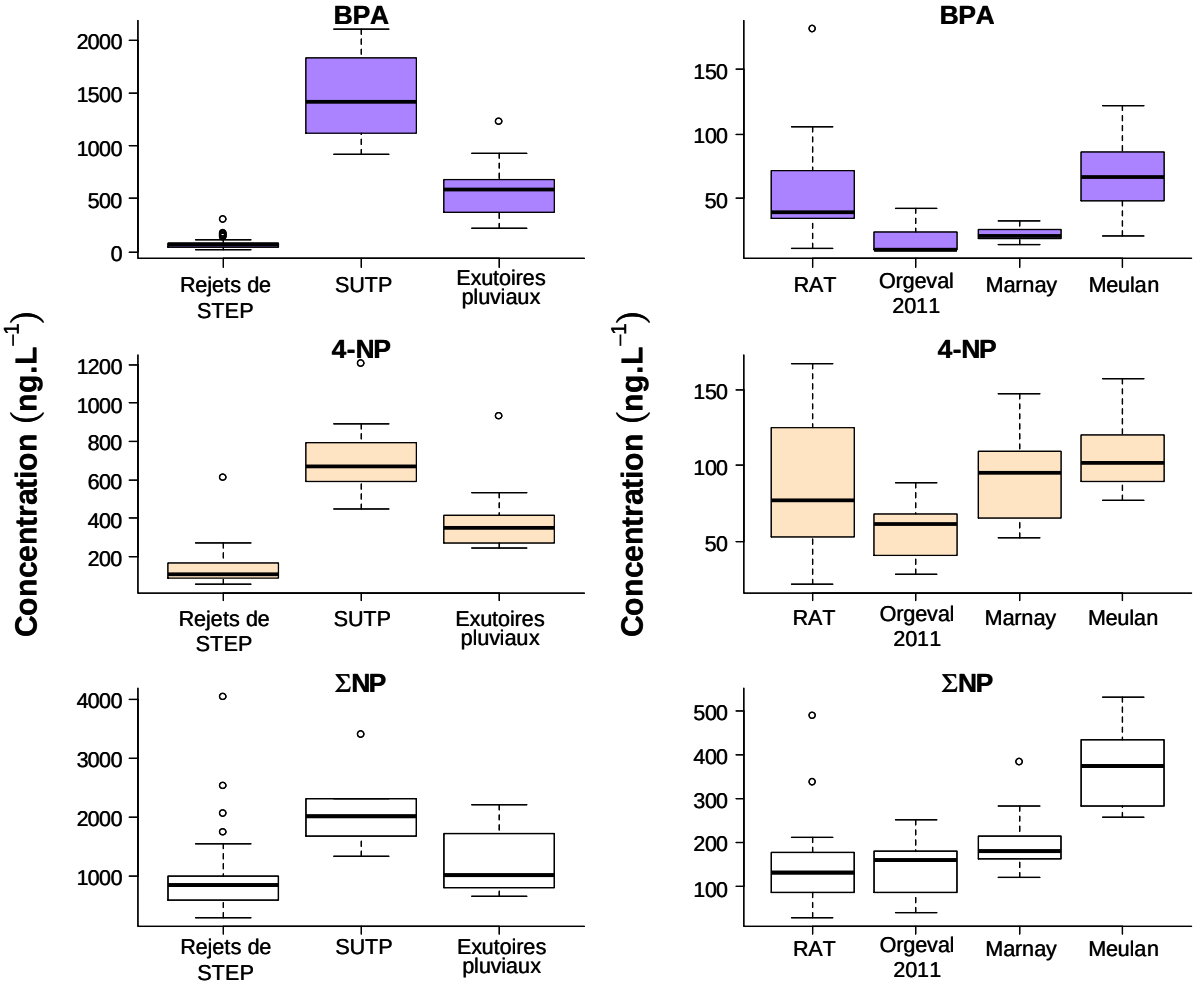


Figure III-20 : Comparaison des concentrations d'alkylphénols et de BPA dans le bassin de la Seine

Nos travaux montrent la faible dispersion du BPA par voie atmosphérique (concentrations à Fontainebleau inférieures à Paris) et une présence négligeable dans les sols de la région IDF. De faibles niveaux de fond en tête de bassin (Orgeval) ont été observés en 2011, conséquence directe du manque de précipitations cette année et de la bonne dégradabilité du composé dans l'environnement. Au niveau des sources urbaines, nous avons pu souligner l'ubiquité du BPA dans les sources de temps sec et de temps de pluie considérées. Nos résultats ont très nettement souligné que les sources de temps de pluie (SUTP et eaux des exutoires pluviaux) sont plus contaminées que les rejets de STEP (entre 10 et 20 fois). Cette différence importante suggère que la problématique urbaine du BPA pourrait

être liée aux épisodes pluvieux qui engendrent des déversements des réseaux unitaires et séparatifs. Malgré les faibles concentrations des rejets de STEP (par rapport aux sources de temps de pluie), ces derniers ont une influence significative sur les concentrations observées sur l'axe Seine dont les valeurs médianes évoluent d'un facteur 2 entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne.

Pour le 4-NP, les résultats de ce chapitre soulignent une dissémination importante de ce composé dans le bassin de la Seine. Pour les retombées atmosphériques, des niveaux homogènes entre Paris (urbain dense), Lognes (quartier résidentiel) et Fontainebleau (forêt) ont été constatés et peuvent être considérés comme importants devant les sources urbaines. Pour les sols de la région Île-de-France, des teneurs avoisinant la centaine de nanogrammes par gramme de sol ont été constatées indépendamment de l'exploitation du sol ou de leur situation. Au niveau des têtes de bassin (Orgeval), des niveaux de fond non négligeables ont été observés en 2011 tandis que la campagne d'avril 2012 suggère une influence considérable des activités agricoles sur la contamination du cours d'eau (dépassement de la NQE-MA). Cette dernière hypothèse doit être confirmée avec de nouvelles campagnes sur le bassin. Dans le cas des sources du bassin urbain, nous avons observé une contamination plus forte des sources de temps de pluie (SUTP, eaux des exutoires pluviaux) que celle relative aux sources de temps sec (rejets de STEP). La différence entre les sources de temps sec et de temps de pluie pour le 4-NP est toutefois moins marquée que pour le BPA. Finalement, en raison de la dissémination forte du 4-NP et de la contamination des têtes de bassin, les sources urbaines de temps sec ne semblent pas avoir d'influence perceptible sur les concentrations mesurées sur l'axe fluvial de la Seine de l'amont de l'agglomération parisienne (Marnay) à l'aval (Meulan).

La dernière partie de la Figure III-20 présente les concentrations de l'ensemble des composés nonylphénoliques analysés dans cette étude (4-NP + NP_1EO + NP_2EO + NP_1EC = ΣNP). Pour ces composés, les retombées atmosphériques et les têtes de bassin présentent des contaminations non négligeables (de l'ordre de la centaine de $ng.L^{-1}$) mais faibles devant les sources urbaines (de l'ordre du millier de $ng.L^{-1}$). Au niveau de ces dernières, la contamination des SUTP se démarque de celle des rejets de STEP et des eaux des exutoires pluviaux qui paraissent proches. Pour les rejets de STEP, des concentrations maximales ponctuelles pouvant atteindre 4 000 $ng.L^{-1}$ ont été observées durant 2011 et peuvent dépasser celles des SUTP. Sur l'axe fluvial Seine, une évolution significative des concentrations en ΣNP est observable sur la Figure III-20 et serait en grande majorité due au NP_1EC.

Etant donné les potentiels œstrogéniques et les poids moléculaires proches du 4-NP et du BPA (cf. : Chapitre I : § 4.1), la comparaison de leurs concentrations massiques ($ng.L^{-1}$) dans les matrices étudiées permet également de pondérer, l'un par rapport à l'autre, leurs effets perturbateurs sur les milieux. Conscient que le 4-NP et le BPA ne sont pas les seuls composés responsables de l'activité œstrogénique observée sur les eaux de surface de la Seine (Jugan *et al.* 2009), l'idée est uniquement de comparer leur part relative.

Les distributions du 4-NP et du BPA au niveau du bassin versant et de l'axe fluvial de la Seine sont représentées sur la Figure III-21. Au niveau des sites amont de l'agglomération parisienne (Orgeval et Marnay), le 4-NP est prédominant et aurait une part relative dans l'effet perturbateur entre 3 et 4 fois plus importante que celle du BPA. Cette répartition est cohérente avec celle retrouvée dans les retombées atmosphériques totales où le 4-NP compte pour environ 80 % de la somme des deux composés.

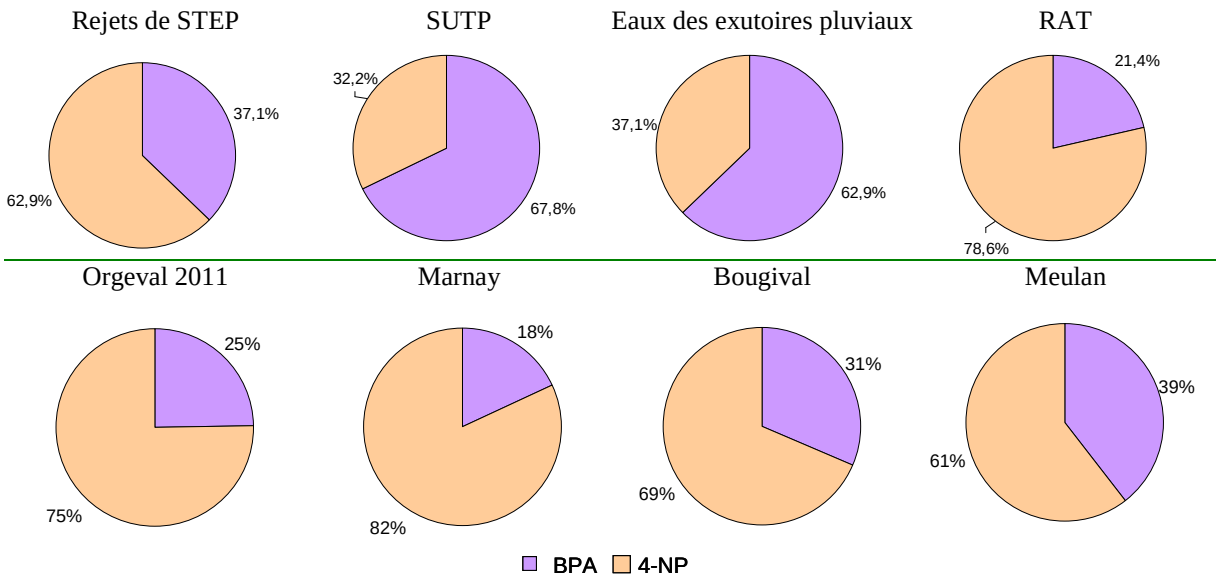


Figure III-21 : Distributions du 4-NP et du BPA dans les sources urbaines

Sous l'influence des sources urbaines de temps sec (rejets de STEP), les distributions entre le 4-NP et le BPA évoluent fortement de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne. La distribution du BPA double à l'aval de l'agglomération parisienne passant d'environ 20 % à Marnay à 40 % après l'agglomération parisienne. A Meulan, les effets perturbateurs engendrés par le 4-NP et le BPA seraient proches à l'image des rejets de STEP et soulignent que les deux composés devraient être considérés équitablement dans l'étude du potentiel œstrogénique de la Seine après Paris. Enfin, au niveau des sources de temps de pluie, nos résultats mettent en évidence que le BPA domine le 4-NP en concentration. Par conséquent, suite à un épisode pluvieux important entrainant des déversements des réseaux unitaires et séparatifs pluviaux, il est possible que la contribution relative du BPA aux effets perturbateurs potentiellement observés en Seine dépasse celle du 4-NP.

Chapitre IV : Modélisation du devenir des alkylphénols dans la Seine

1 Introduction

L'étude du devenir des polluants dans l'environnement est un élément clé pour mieux cerner leurs impacts à court et long termes dans le milieu récepteur. Dès le début des années 1980, (Mackay et Paterson 1981) ont mis au point un modèle de fugacité permettant de déterminer la répartition d'un polluant donné entre les différents compartiments environnementaux (rivière, sédiment, sol, air), à partir de ses propriétés physico-chimiques (biodégradation, volatilité, solubilité, K_{ow}, etc.). Ce modèle a ensuite été révisé dans le début des années 2000 en ajoutant différents niveaux (niveau III et IV) pour intégrer les états non stationnaires (Mackay 2001). Le modèle de fugacité de Mackay (2001) niveau IV a été très largement utilisé pour déterminer le devenir dans les eaux de surface d'une large gamme de polluants organiques tel les HAPs (Zhang *et al.* 2005), les PCBs et l'atrazine (Kilic et Aral 2009). Hormis le modèle de fugacité, peu d'études utilisent des modèles hydrodynamiques et biogéochimiques pour déterminer le devenir des polluants dans l'environnement. C'est pourtant le cas de Wang *et al.* (2012) qui utilisent un modèle hydrodynamique et biogéochimique pour déterminer le devenir du nitrobenzène dans la rivière Songhua en Chine.

Le devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans l'environnement a fait l'objet de plusieurs études reprenant le modèle de fugacité développé par Mackay (2001). Parmi ces études, Tan *et al.* (2007) s'intéressent au devenir du 4-NP au cours des différents processus retrouvés en STEP, tandis que Huang *et al.* (2007) et Zhang *et al.* (2011) se concentrent sur le devenir du 4-NP et du BPA dans les milieux naturels (rivières). Les données ainsi obtenues par le modèle théorique de fugacité ont été comparées avec des mesures réalisées dans le milieu pour valider l'utilisation de ce type de modèle (Zhang *et al.* 2011). De manière générale, les études de fugacité du 4-NP dans l'environnement révèlent que la biodégradation est un processus majeur contrôlant le devenir de ce composé dans les eaux de surface (Huang *et al.* 2007; Zhang *et al.* 2011). Cependant, le manque de données sur les propriétés physico-chimiques des précurseurs du 4-NP (NP_1EO et NP_1EC et les composés à longue chaîne) rend leur analyse impossible par ce type de modèle. En outre les processus de dégradation liant les trois composés (cf. : Chapitre I : § 3.1) ne peuvent être inclus dans le modèle de fugacité. Enfin, l'utilisation de paramètres fixés arbitrairement comme les constantes de volatilisation (5 $m.h^{-1}$) et d'absorption (0,05 $m.h^{-1}$), rend l'application de tels modèles au milieu naturel, délicate. Récemment, Björklund *et al.* (2011) ont utilisé un modèle hydrodynamique pour simuler les flux de 4-NP dans les eaux des exutoires pluviaux. Le modèle développé dans leur étude se montre peu performant, et les auteurs concluent que les processus de biodégradation (non pris en compte) peuvent jouer un rôle important dans la performance de leur modèle.

A l'heure actuelle, une seule étude utilise un modèle hydrodynamique couplé avec un modèle biogéochimique dans le but de déterminer le devenir des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC dans le milieu naturel (Jonkers *et al.* 2005). Cette étude, portant sur le devenir des métabolites des NPnEO dans les estuaires du Rhin et de l'Escaut, se base sur deux séries de campagnes de mesures (1999 et 2000) pour déterminer les constantes des processus de biodégradation dans le milieu. Pour déterminer ces constantes, Jonkers *et al.* (2005) établissent deux hypothèses. La première, constatée par leurs résultats, est que la sorption des composés sur les MES est négligeable devant les processus de biodégradation. La seconde hypothèse, difficilement vérifiable, est que les précurseurs du 4-NP (NP_1EO et NP_1EC) ne sont pas (ou très peu) volatils. A partir de ces postulats et du modèle ECoS 3.0, Jonkers *et al.* (2005) ont pu déterminer les constantes cinétiques de dégradation (k) des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC dans l'estuaire de l'Escaut (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Constantes de dégradation du 4-NP, NP_1EO et NP_1EC reportées par (Jonkers *et al.* 2005)

	1999		2000	
Composés	k (jour^{-1}) min - max	3 × k (jour^{-1}) min - max	k (jour^{-1}) min - max	3 × k (jour^{-1}) min - max
4-NP	0,024 – 0,043	0,072 – 0,129	0,046 – 0,070	0,138 – 0,21
NP_1EO	0,060 – 0,085	0,180 – 0,255	0,047 – 0,070	0,141 – 0,21
NP_1EC	0.016 – 0,020	0,048 – 0,060	0.046 – 0,053	0,138 – 0,159

Comme reporté dans le Tableau IV-1, les constantes de biodégradation de 1999 pour le 4-NP et le NP_1EC sont plus faibles que celles retrouvées en 2000. Les auteurs expliquent cette différence par le changement de saison entre les deux campagnes. Alors que la campagne de 1999 a été réalisée en hiver, celle de 2000 a été menée en été. L'augmentation de vitesse de biodégradation des composés nonylphénoliques en fonction de la température du milieu avait déjà été soulignée par Manzano *et al.* (1999).

Outre la variation des constantes de biodégradation entre les campagnes 1999 et 2000, Jonkers *et al.* (2005) reportent que la salinité de l'eau dans l'estuaire joue un rôle important dans ces constantes. Ces derniers précisent que dans la rivière, en amont de l'estuaire, les constantes de biodégradation peuvent être 3 fois supérieures à celles annoncées dans leur étude. Ainsi, des estimations peuvent être obtenues pour les constantes de biodégradation des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC. Les constantes de biodégradation ont permis de conclure que la biodégradation est un mécanisme majeur de la disparition des précurseurs du 4-NP dans les estuaires du Rhin et de l'Escaut.

La plupart des publications traitant de la modélisation du devenir des polluants dans l'environnement n'utilisent un modèle que d'un point de vue descriptif du milieu récepteur (Van Ry *et al.* 2000b; Jonkers *et al.* 2005). Peu de publications utilisent leurs outils de modélisation dans un but de prospection ou de scénarisation du devenir des polluants dans le milieu récepteur. Toutefois, Zhang *et al.* (2011) utilisent un modèle de fugacité couplé à un modèle hydrodynamique pour prédire l'impact des périodes d'étiage ou de hautes eaux, mais aussi d'une augmentation ou d'une réduction des rejets urbains sur les concentrations de BPA, 4-t-OP et 4-NP dans les eaux de la rivière Jialu en Chine. Récemment, dans le cadre du projet européen ALARM (Assessing LArge-scale Risk for biodiversity with tested Method), Paul *et al.* (2012) étudient, à l'aide du modèle EvnBETR, le devenir des PCB et des polybromodiphényléthers (PBDE) dans les eaux côtières européennes à l'horizon 2100. A cette fin, les auteurs se basent sur différents scénarios de changement climatique et d'évolution de production et de consommation de ces produits.

Suite à l'étude des niveaux de contamination du bassin de la Seine, et compte tenu de l'importance de comprendre le comportement et le devenir des alkylphénols et du BPA dans les eaux de surface, Ce chapitre de thèse essaye de simuler le devenir du 4-NP, du NP_1EO et du NP_1EC dans la phase dissoute de la Seine en aval de Paris. Dans le cas du BPA, les concentrations retrouvées sur le bassin de la Seine sont trop faibles et les incertitudes de mesure trop importantes (± 25 %) pour modéliser le comportement de ce composé. Deux campagnes spécifiques pour la simulation des concentrations des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC ont été menées en 2011 entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine. L'outil utilisé pour simuler les concentrations des composés cibles en Seine est le modèle ProSe développé au centre de Géosciences de l'école des Mines ParisTech avec le but de simuler le comportement hydrologique de la Seine en se basant sur une description de son réseau hydrographique (Even *et al.* 2007b). Après une présentation du fonctionnement du modèle ProSe et de son module biogéochimique RIVES, les deux campagnes spécifiques sur la Seine sont décrites. Ce chapitre présente, ensuite, les résultats sur les constantes de cinétique de dégradation obtenus, pour finir par l'exploitation de ces constantes pour simuler différents scénarios. Ces scénarios

hydrologiques (évolution de la variation des débits comme les étiages ou hautes eaux, en fonction du réchauffement climatique) ou des scénarios liés à l'évolution des sources urbaines (hypothèses faites sur le rejet de Seine Aval) sont étudiés.

2 Présentation du modèle hydrodynamique ProSe

2.1 Présentation générale

Le modèle Hydrodynamique ProSe est développé au centre de Géoscience à l'école des Mines ParisTech. Ce modèle permet de simuler le fonctionnement d'un écosystème fluvial à grande échelle dans le but de comprendre l'impact des activités humaines sur ce milieu. Le modèle ProSe a déjà été utilisé pour modéliser l'impact des activités humaines sur les pollutions azotées et phosphorées dans la Seine (Even *et al.* 2007b), ou encore, pour modéliser l'impact des rejets urbains de temps de pluie sur la qualité de la Seine (Even *et al.* 2007a).

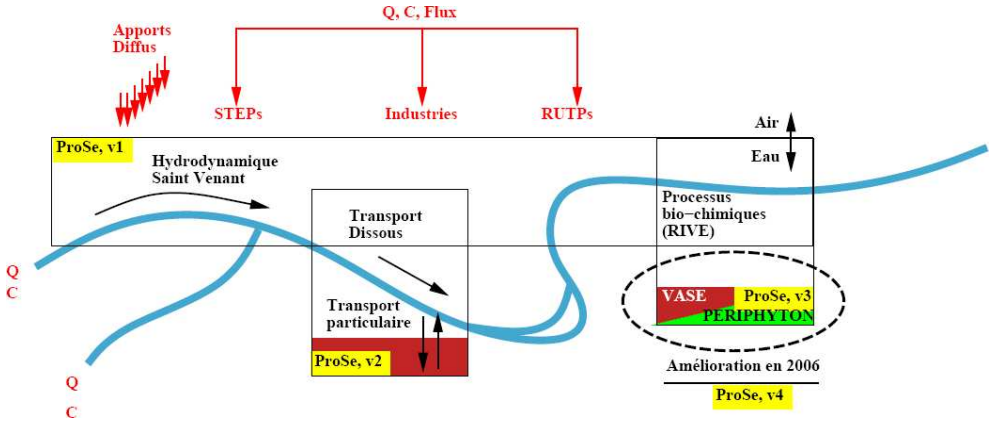


Figure IV-1 : Principe de fonctionnement des différentes versions du modèle ProSe (Even 1995)

2.2 Module hydraulique

Le module hydraulique de ProSe permet de simuler l'hydrodynamique d'un cours d'eau en considérant son écoulement comme filaire. Ce module se fonde sur les équations de Saint Venant monodimensionnelles qui permettent de simuler les régimes permanents et transitoires. L'utilisation des équations de Saint-Venant implique certaines hypothèses sur l'écoulement considéré :

- L'écoulement est filaire ;
- L'écoulement est quasi horizontal ;
- La courbure des lignes de courant est faible ;
- La densité de l'eau est constante.

Les équations de Saint-Venant ainsi utilisées sont :

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{\partial Q}{\partial x}=q \qquad \textbf{Equation 8}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{Q^2}{S}\right)+gS\frac{\partial z}{\partial x}=-gSJ \qquad \textbf{Equation 9}$$

Où Q représente le débit de dimension $[L^3.T^{-1}]$ et q le débit latéral d'apport de dimension $[L^2.T^{-1}]$, z est la cote et δx est l'unité de longueur tous deux de dimension [L] et S est la surface mouillée de la section de la Seine considérée $[L^2]$ (Figure IV-2). Le terme gSJ

dans l'équation (2) correspond au terme de frottements dus à la rugosité et aux aspérités du fond et des berges.

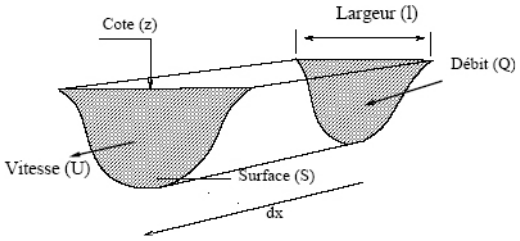


Figure IV-2 : Maille utilisée pour la résolution des équations de Saint-venant (Even 1995)

Afin de décrire au mieux le fonctionnement hydrodynamique de la Seine, il est impératif, en plus d'un bon modèle hydraulique, d'avoir une bonne description du réseau hydrographique du cours d'eau. Les études menées sur la Seine depuis les début du programme de recherche PIREN-Seine ont permis de mettre au point une description, la plus fidèle possible, du réseau hydrographique de la Seine. Le module hydraulique de ProSe, v1 décrit la Seine par biefs qui sont des zones d'écoulement libre entre deux singularités (Figure IV-3) (Even et Poulin 1998). Les biefs sont ensuite subdivisés en mailles qui sont les éléments de calcul. Pour chaque maille, une section transversale particulière (S) est attribuée.

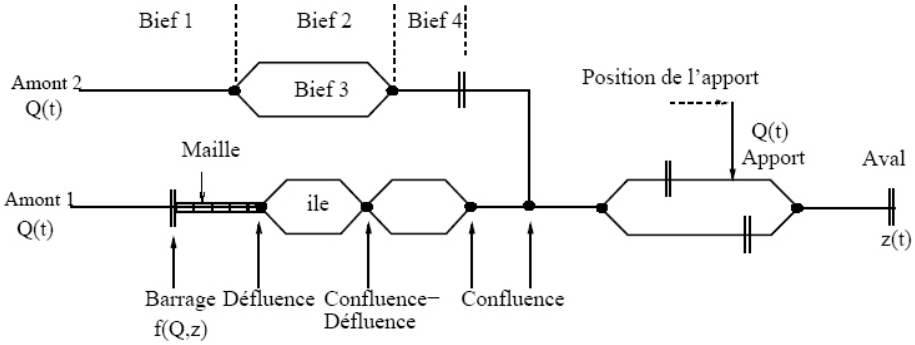


Figure IV-3 : Schéma explicatif du fonctionnement du réseau hydrographique du modèle ProSe v1 (Even 1995)

Les singularités considérées dans le modèle ProSe sont : les conditions à l'amont (Bougival), les diffluences et confluences de la Seine dues à la présence d'îles, les confluences entre la Seine et ses affluents (Oise, Eure), les ouvrages de navigation (barrages), tous changements brusques de morphologie du fleuve (seuil) et enfin le point aval de la simulation (Figure IV-3).

Le réseau hydrographique de la Seine est considéré comme un réseau de nœuds (singularités) connectés par des branches (biefs) comme indiqué sur la Figure IV-3. Sur ce réseau hydrographique les apports urbains ponctuels (rejets de STEP, rejets industriels, SUTP) sont ajoutés au point kilométrique correspondant au rejet. La précision des données collectées sur les singularités et les biefs (point kilométrique, section et morphologie de la Seine) permet de reconstituer avec un maximum de fiabilité le réseau hydrographique du fleuve et donc d'assurer une simulation hydraulique la plus fidèle possible à la réalité.

2.3 Le transport dissous

Le transport dissous dans le modèle ProSe est calculé selon le principe de la conservation de masse (mais peut intégrer les réactions biogéochimique symbolisé par R) d'un composé le long de l'axe Seine. L'équation de la conservation de la masse d'un composé dissous de concentration C dans un volume S Δx s'écrit en monodimensionnel :

$$\frac{\partial(CS\Delta x)}{\partial t} = -\frac{\partial\left(QC-(DS)\frac{\partial C}{\partial x}\right)\Delta x}{\partial x} + R$$ **Equation 10**

Où C est la concentration du composé [$M.L^{-3}$], S est la surface mouillée de la section [L^2], Δx est la longueur de la section [L], Q est le débit [$L^3.T^{-1}$] et D est le coefficient de dispersion [$L^2.T^{-1}$]. Enfin le terme R de l'équation (3) représente les mécanismes biogéochimiques (dégradation, volatilisation) que peuvent subir les composés dans la Seine et qui modifient leur bilan de masse.

Le transport dissous dans le modèle ProSe est considéré selon deux axes :

- L'axe longitudinal avec le flux advectif ;
- L'axe transversal avec la dispersion.

2.3.1 Le flux advectif (QC)

Le flux advectif dans le modèle ProSe représente le transport d'un composé C à la vitesse moyenne U. Pour résoudre l'équation d'advection (4), le schéma « décentré amont » ou le schéma de Bott à l'ordre 3 (Bott 1989) ont été retenus lors de l'écriture du modèle ProSe.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U\frac{\partial C}{\partial x} = 0$$ **Equation 11**

Où C est la concentration du composé [$M.L^{-3}$] et U la vitesse moyenne d'écoulement du cours d'eau [$L.T^{-1}$].

Le schéma de Bott est plus précis que le schéma « décentré amont », mais plus coûteux en temps de calcul. L'utilisation du schéma de Bott est particulièrement bien adaptée au cas de forts gradients de concentration (proche des rejets de STEP, ou rejets ponctuels) tandis que le schéma « décentré amont » est utilisé pour les mailles où le gradient de concentration est faible.

En cas d'apport latéral en Seine (rejet de STEP), l'utilisation d'un tube monodimensionnel reviendrait à supposer que le rejet serait instantanément et uniformément mélangé avec la Seine, ce qui est faux. Une approche bi-dimensionnelle (2D) par tube de courant est nécessaire. Cette approche consiste à discrétiser transversalement chaque volume en tubes, chaque tube transportant une fraction constante du débit total transitant dans la section (Figure IV-4).

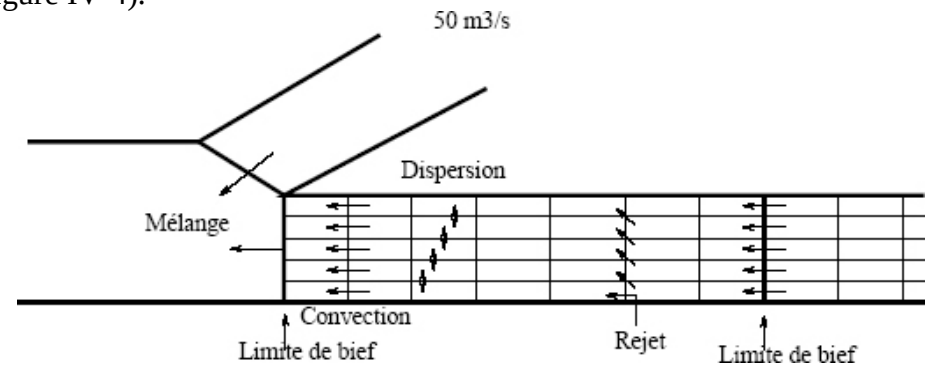


Figure IV-4 : Utilisation des tubes de courant pour simuler un bief par le modèle ProSe

L'utilisation des tubes de courant est valide dans le cas d'une hydraulique relativement homogène (sans courant de retour dû aux marées par exemple) tandis que le calcul hydraulique reste monodimensionnel. Dans le modèle ProSe, les tubes sont considérés comme des filets d'eau se déversant les uns dans les autres longitudinalement.

Au passage d'un bief à un autre ou suite à un apport (ou prélèvement) (Figure IV-4), une redistribution des débits entre les tubes est calculée. La dispersion du courant entre les tubes se décompose en deux termes :

- La dispersion transversale intégrant les processus de mélange par turbulence.
- La dispersion longitudinale.

Finalement, le nombre de tubes utilisés pour déterminer le transport est fixé pour chaque bief. Le modèle ProSe permet de simuler des zones monodimensionnelles (un seul tube) précédant ou succédant des secteurs bi-dimensionnels (avec tubes de courant).

2.3.2 La dispersion (D)

Dans le modèle ProSe, la dispersion transverale tient compte des turbulences générées lors de l'écoulement de la Seine (méandres, convection différentielle) mais aussi des turbulences engendrées par la navigation sur la Seine. Le couplage de ces deux turbulences permet au modèle de calculer à chaque pas de temps la dispersion des composés sur l'axe transversale de la Seine.

2.4 Le module biogéochimique (RIVE)

Le modèle ProSe intègre des processus biogéochimiques pour les composés étudiés. Ces processus biogéochimiques sont pris en charge par un module de ProSe nommé RIVE. Dans notre cas, le module RIVE a été utilisé pour simuler la biodégradation des composés nonylphénoliques dans la Seine en aval de Paris.

a) Schéma de biodégradation

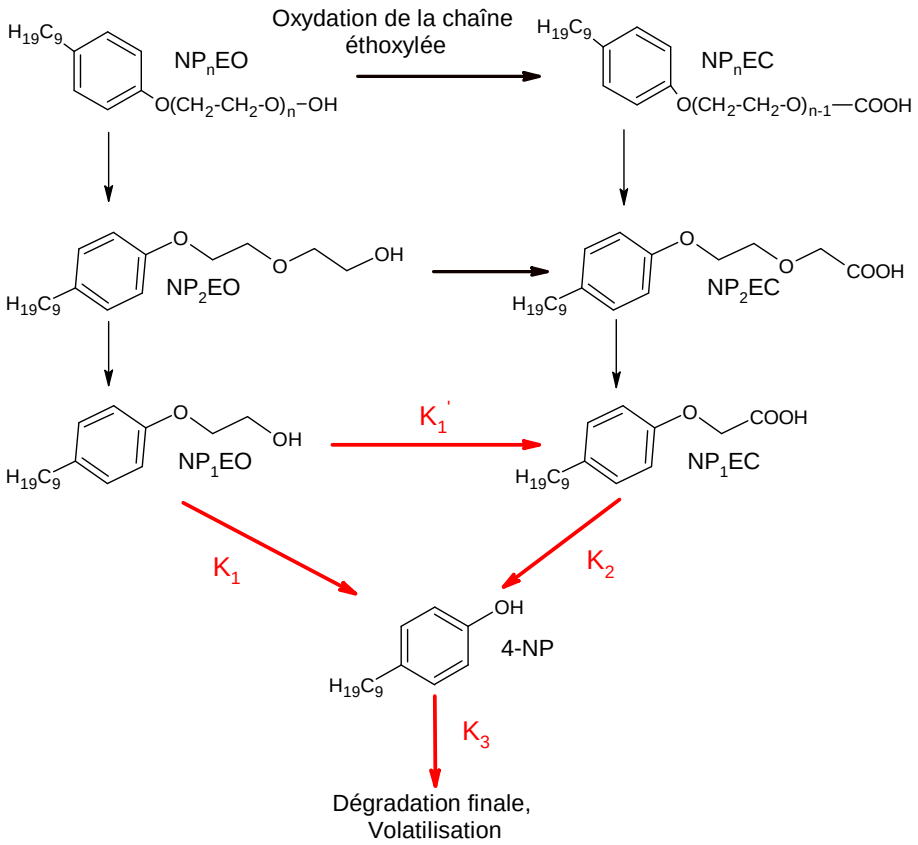


Figure IV-5 : Mécanismes réactionnels considérés dans le modèle ProSe. Seules les réactions en rouge ont été modélisées en utilisant le module RIVE.

En raison de la complexité du schéma complet de biodégradation des NPnEO (cf. : Chapitre I : 3.1) et du manque d'informations concernant l'ensemble de ces composés, seuls les cas du 4-NP, du NP_1EC et du NP_1EO ont été considérés dans ProSe (en rouge sur la Figure IV-5). Certaines simplifications du schéma de biodégradation complet, présenté en bibliographie, ont été élaborées (Figure IV-5). En accord avec les résultats obtenus par Montgomery-Brown *et al.* (2008), nous avons décidé de négliger la transformation du NP_1EC en CAP_1EC.

b) Hypothèses de modélisation

Deux hypothèses fortes ont été faites sur le NP_1EO et le NP_1EC. La première hypothèse établie par (Jonkers *et al.* 2005) est que la sorption du NP_1EO et du NP_1EC sur les MES est négligeable devant les processus de biodégradation. Cette hypothèse est confortée par les résultats de répartition dissous - particulaire du NP_1EO et du NP_1EC dans la Seine très largement en faveur de la phase dissoute (NP_1EO : 90% et NP_1EC > 99%) probablement en raison des faibles teneurs de MES dans la Seine (MES ≈ 5 $mg.L^{-1}$). La seconde hypothèse est que le NP_1EO et le NP_1EC ne se volatilisent pas. Cette hypothèse a également été émise par Jonkers *et al.* (2005) dans leur étude sur les estuaires du Rhin et de l'Escaut. Toutefois, le manque de documentation concernant la volatilisation de ces deux composés ne permet pas de valider intégralement cette hypothèse (Jonkers *et al.* 2005).

Par l'intermédiaire du module RIVE, quatre réactions de biodégradation des composés nonylphénoliques sont prises en compte et les concentrations des composés sont calculées en chaque point à partir d'équations d'ordre 1 (Lu *et al.* 2009; Karahan *et al.* 2010), comme suit :

$\frac{d[NP_1EO]}{dt} = -K_1[NP_1EO] - K_1'[NP_1EO] + apport\ diffus$	**Equation 12**
$\frac{d[NP_1EC]}{dt} = +K_1'[NP_1EO] - K_2[NP_1EC] + apport\ diffus$	**Equation 13**
$\frac{d[4-NP]}{dt} = +K_1[NP_1EO] + K_2[NP_1EC] - K_3[4-NP]$	**Equation 14**

Afin de pallier le manque d'information concernant la biodégradation des NPnEO et NPnEC dans la Seine, des sources diffuses de NP_1EO et NP_1EC ont été ajoutées pour représenter la production de ces deux composés par biodégradation de leurs congénères à chaîne longue (Cf. § 3.2.2 Précurseurs)

3 Campagnes de prélèvement et données d'entrée du modèle

3.1 Descriptif des campagnes de prélèvement dédiées à la modélisation

Afin d'alimenter le modèle ProSe avec des données adéquates pour la modélisation du devenir des 4-NP, NP_1EC et NP_1EO, deux campagnes spécifiques ont été menées en juillet et septembre 2011. Ces campagnes se composaient de cinq prélèvements d'eau de surface (depuis des ponts) dont quatre répartis sur la Seine le long d'un linéaire de 28 km (Maisons-Laffitte, Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine) et un point sur l'Oise (Conflans-St-Honorine) ainsi que le rejet de la station d'épuration de Seine Aval (Figure IV-6). Ce secteur de Seine a été choisi, car l'apport important de Seine Aval permet de suivre plus aisément le devenir des alkylphénols dans la Seine à l'aval du rejet. La méthode de prélèvement des eaux de surface et du rejet de Seine Aval ne diffère pas de celle employée pour le suivi annuel (cf. : Chapitre II : § 3.1).

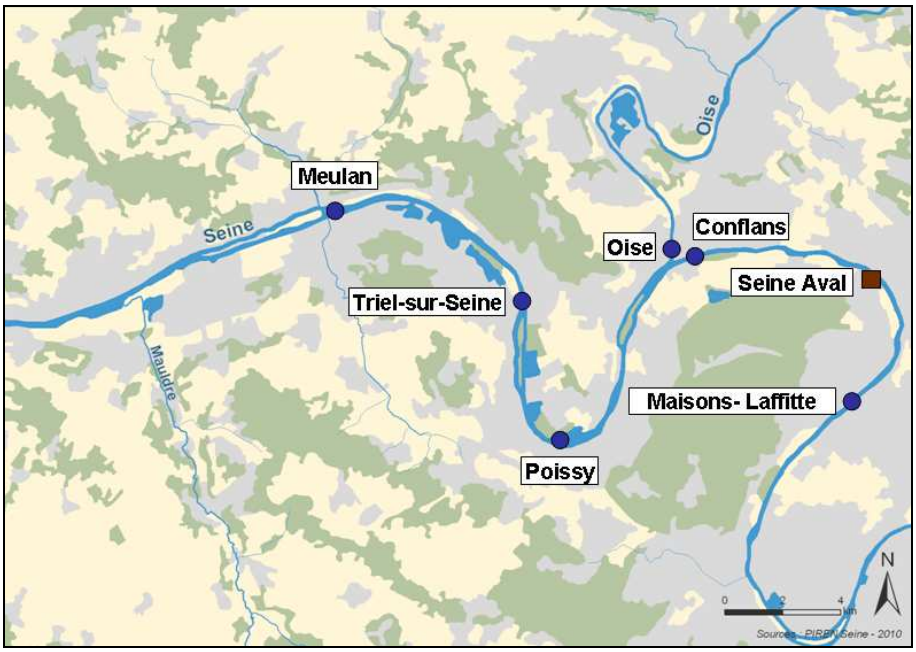


Figure IV-6 : Sites de prélèvement pour les campagnes dédiées à la simulation

L'objectif de ces campagnes est de suivre une même masse d'eau en Seine entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine en déterminant l'heure de chaque prélèvement en fonction de la vitesse d'écoulement de la Seine. Ainsi les dates et heures des prélèvements pour les campagnes de juillet et septembre sont indiquées dans le Tableau IV-2. La vitesse d'écoulement de la Seine a pu être déterminée pour les campagnes de juillet et de septembre grâce au module hydraulique de ProSe. Deux entrées sont nécessaires pour la modélisation de l'écoulement de la Seine, d'une part le débit de la Seine à la station Paris Austerlitz, et d'autre part, le débit de l'Oise à Creil. Le débit de la station Seine Aval est considéré comme constant ($\approx 20\ m^3.s^{-1}$). Les débits de la Seine à Paris-Austerlitz et de l'Oise à Creil sont disponibles heure par heure (sur un créneau de 7 jours) sur le site du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie (2012e). Les heures de prélèvement ont été calculées grâce à la vitesse d'écoulement de la Seine, modélisée par ProSe, et la distance entre deux points, obtenue à partir de leur point kilométrique (PK). Ainsi la campagne de juillet a débuté le 10 juillet 2011 à 8h42 à Maisons-Laffitte pour finir le 12 juillet 2011 à 5h35 à Poissy, soit 45 heures, tandis que la campagne de septembre a débuté le 29 septembre 2011 à 8h00 à

Maisons-Laffitte pour finir le 1er octobre 2011 à 18h50 à Triel-sur-Seine soit 59 heures (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 : Date et heure de prélèvement des campagnes de juillet et septembre 2011

Point	PK (km)	Juillet 2011 (T_{eau} = 21°C) Date et heure de prélèvement	Septembre 2011 (T_{eau} = 19°C) Date et heure de prélèvement
Maisons-Laffitte	715,4	10/07/11 8:42	29/09/11 8:00
Seine Aval (STEP)	720,1	10/07/11 19:24	29/09/11 15:30
Conflans-St-Honorine	728,2	11/07/11 16:30	30/09/11 7:00
Oise (Affluent)	728,7	11/07/11 17:06	30/09/11 7:30
Poissy	734,9	12/07/11 5:35	30/09/11 19:00
Triel-sur-Seine	743,6	-	01/10/11 18 :50
Temps total campagne		45 h	59 h

Pour garantir le meilleur contrôle possible des sources de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO dans la Seine, les deux campagnes ont été réalisées exclusivement par temps sec. Dans ces conditions, les sources majoritaires des composés cibles sont le rejet de la STEP Seine Aval et l'Oise, tous deux pris en compte dans cette étude. Par temps de pluie, l'existence de multiples points de rejets de temps de pluie le long de la Seine aurait rendu extrêmement difficile le suivi des composés dans la même masse d'eau et l'interprétation des résultats. Pour cette raison, la campagne de juillet a été écourtée suite à un épisode pluvieux survenu le 12 juillet 2011 après le prélèvement à Poissy. Cet arrêt prématuré permet, toutefois, d'obtenir des informations sur le suivi des 4-NP, NP_1EC et NP_1EO dans la Seine pendant une période de 45 heures en juillet et 59 heures en septembre. Selon la littérature, les durées des campagnes d'échantillonnage (> 45 h) devraient permettre de voir une décroissance dans les concentrations de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO.

Durant la campagne de septembre, les tests d'incertitude analytique et de prélèvement, présentés dans le chapitre Matériels et méthodes, ont été réalisés sur la Seine à la passerelle de Conflans-St-Honorine. L'objectif de ces tests état de vérifier la représentativité de nos échantillons par rapport aux variabilités spatiales et temporelles en Seine. Les résultats de ces tests nous permettent de définir à la fois l'incertitude due au protocole d'analyse et l'incertitude due aux prélèvements. Les résultats de ces tests permettent d'évaluer l'incertitude sur la mesure du 4-NP à 9 %, celle du NP_1EC à 11 % et celle du NP_1EO à 29 %.

3.2 Données d'entrée du modèle ProSe

Pour simuler convenablement le tronçon de Seine compris entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine, les données d'entrées du modèle ProSe doivent être renseignées avec un maximum de précision. Les données d'entrée du modèle ProSe sont :

- Les conditions amont : débit et concentration de chaque composé ;
- Les conditions de l'Oise : débit et concentration de chaque composé ;
- Les conditions de Seine Aval : débit et concentration de chaque composé ;
- Les sources diffuses de NP_1EO et NP_1EC représentant la dégradation des composés à longue chaîne (c.à.d. l'apport dû à la dégradation des précurseurs)
- Les données de simulation : pas de temps, taille de la maille, temps de fin de simulation, autres paramètres (dispersion, etc.) ;
- Les constantes de biodégradation (K_1, K_1', K_2 et K_3) que nous cherchons à déterminer.

3.2.1 Conditions amont et apports transversaux

Les Tableau IV-3 et Tableau IV-4 regroupent les conditions amont (Maisons-Laffitte) et des apports transversaux (Oise et Seine Aval) pour les campagnes de juillet et septembre 2011.

Les concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_1EC (± l'incertitude sur la mesure) sont présentées en $ng.L^{-1}$ et en $nmol.L^{-1}$ qui est l'unité utilisée pour les données d'entrée du modèle ProSe. La conversion en $nmol.L^{-1}$ est primordiale (Figure IV-5) afin de garder un équivalent entre le composé qui se dégrade et celui qui est créé.

En plus des concentrations utilisées pour les données d'entrée du modèle ProSe, les Tableau IV-3 et Tableau IV-4 présentent les concentrations retrouvées à Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine en juillet et septembre. Ces concentrations sont utilisées dans le modèle ProSe comme données de calage du modèle.

Tableau IV-3 : Données d'entrée et de calage du modèle ProSe pour la campagne de juillet 2011

	Points	Juillet						
		Débits ($m^3.s^{-1}$)	4-NP ($ng.L^{-1}$)	NP_1EC ($ng.L^{-1}$)	NP_1EO ($ng.L^{-1}$)	4-NP ($nmol.L^{-1}$)	NP_1EC ($nmol.L^{-1}$)	NP_1EO ($nmol.L^{-1}$)
Données d'entrée ProSe	Maisons-Laffitte	72	96 (± 9)	53 (± 6)	15 (± 4)	0,43 (± 0,04)	0,19 (± 0,02)	0,06 (± 0,02)
	Seine Aval	16	335 (± 30)	926 (± 102)	67 (± 19)	1,52 (± 0,14)	3,33 (± 0,37)	0,25 (± 0,07)
	Oise	32	138 (± 12)	66 (± 7)	17 (± 5)	0,63 (± 0,06)	0,24 (± 0,03)	0,06 (± 0,02)
Données de Calage ProSe	Conflans-St-Honorine	88	201 (± 18)	159 (± 17)	35 (±10)	0,91 (± 0,08)	0,57 (± 0,06)	0,13 (± 0,04)
	Poissy	120	147 (± 13)	137 (± 15)	30 (±9)	0,65 (± 0,06)	0,49 (± 0,05)	0,11 (± 0,03)
	Triel-sur-Seine	-	-	-	-	-	-	-

Les débits de la Seine à Maisons-Laffitte et de l'Oise à Creil pour les campagnes de juillet et septembre 2011 ont été obtenus sur le du site du ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie : Vigicrue à la station de Paris-Austerlitz (http://www.vigicrues.ecologie.gouv.fr/index.php). Pour la Seine, il a été émis l'hypothèse qu'aucun apport majeur de débit n'existe ente la station Paris-Austerlitz et Maisons-Laffitte. Le débit de l'Oise à la confluence a été déterminé comme indiqué dans l'Equation 2 : Chapitre II).

Les débits de rejets de la station de Seine Aval pour les campagnes de juillet et de septembre ont été fournis par le SIAAP au pas de temps horaire sur toute la durée des prélèvements. Les valeurs médianes sont indiquées dans les Tableau IV-3 et Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Données d'entrée et de calage de ProSe pour la campagne de septembre 2011

	Points	Septembre						
		Débit ($m^3.s^{-1}$)	4-NP ($ng.L^{-1}$)	NP_1EC ($ng.L^{-1}$)	NP_1EO ($ng.L^{-1}$)	4-NP ($nmol.L^{-1}$)	NP_1EC ($nmol.L^{-1}$)	NP_1EO ($nmol.L^{-1}$)
Données d'entrée ProSe	Maisons-Laffitte	97	52 (± 5)	48 (± 5)	19 (± 4)	0,24 (± 0,02)	0,17 (± 0,02)	0,07 (± 0,02)
	Seine Aval	18	136 (± 13)	617 (± 68)	42 (± 10)	0,62 (± 0,06)	2,22 (± 0,24)	0,16 (± 0,07)
	Oise	28	35 (± 3)	76 (± 8)	20 (± 5)	0,16 (± 0,01)	0,27 (± 0,03)	0,07 (± 0,02)
Données Seine Calage ProSe	Conflans-St-Honorine	115	58 (± 5)	123 (± 14)	10 (± 2)	0,27 (±0,02)	0,44 (±0,04)	0,04 (± 0,01)
	Poissy	143	58 (± 5)	114 (± 13)	11 (± 3)	0,26 (± 0,02)	0,41 (± 0,04)	0,04 (± 0,01)
	Triel-sur-Seine	143	59 (± 5)	102 (± 11)	13 (± 3)	0,27 (± 0,02)	0,37 (± 0,04)	0,05 (± 0,01)

Les débits estimés à Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine sont donnés à titre indicatif et non utilisés dans la modélisation avec ProSe. Le débit de Conflans-St-Honorine est estimé à partir de la somme du débit de la Seine à Maisons-Laffitte et de la station Seine Aval tandis que les débits à Poissy et Triel-sur-Seine sont calculés en sommant le débit de la Seine à Conflans-St-Honorine et celui de l'Oise.

3.2.2 Précurseurs

En parallèle des variables explicites du modèle sur les conditions amont et les sources, l'existence de la biodégradation des précurseurs sur le linéaire de Seine doit être intégrée. Comme expliqué dans le paragraphe 2.4 de ce chapitre, les précurseurs, dans la Seine vont se dégrader progressivement pour se transformer en NP_1EO ou NP_1EC. D'un point de vue analytique, et ne disposant pas des étalons et des produits purs, il est actuellement impossible d'analyser de manière quantitative ces précurseurs ($NP_{3\text{-}15}EO$) dans la Seine. Seule une analyse comparative est possible pour obtenir des informations sur ces précurseurs.

Les résultats sur les campagnes de juillet et septembre confirment la présence des précurseurs ($NP_{3\text{-}15}EO$) dans la Seine. Les précurseurs étaient en quantité 10 fois plus importants en juillet qu'en septembre. De plus, pour les deux campagnes, les niveaux des précurseurs retrouvés sur les sites de Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine sont entre 2 et 6 fois supérieurs à ceux évalués à Maisons-Laffitte. En outre, les précurseurs à courte chaîne ($NP_{3\text{-}5}EO$) sont plus abondants sur les sites de Poissy et Triel-sur-Seine qu'à Conflans-St-Honorine ce qui peut suggérer une biodégradation des précurseurs à chaîne longue vers ceux à chaîne courte. Finalement, l'ensemble de ces résultats sur les précurseurs à longue ou courte chaînes suggère la production diffuse de NP_1EO et NP_1EC dans la Seine, par biodégradation le long du linéaire simulé. Les précurseurs ont donc été considérés dans le modèle ProSe comme une variable implicite à caler en même temps que les constantes de biodégradation. Concrètement, la biodégradation des précurseurs en NP_1EO et NP_1EC sera traitée comme deux termes sources diffus dans la Seine pour le NP_1EO et le NP_1EC.

4 Résultats

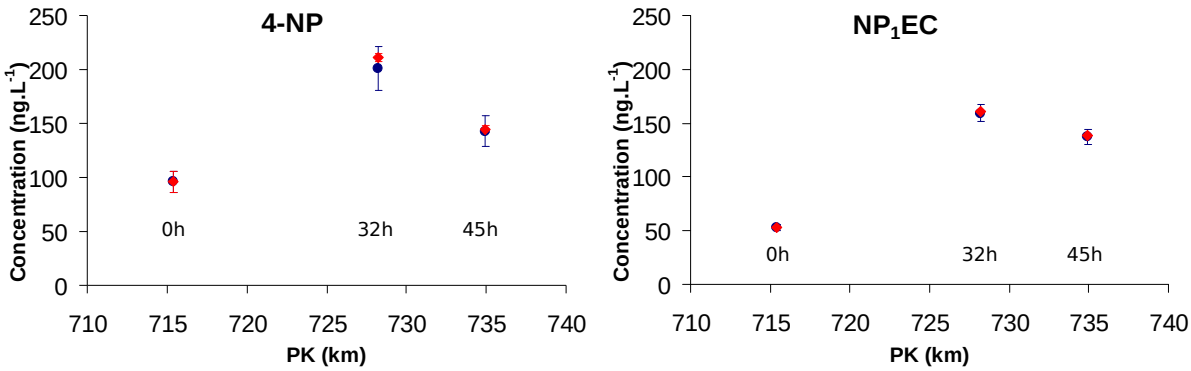
Le premier objectif de la modélisation dans la Seine est de déterminer les constantes de biodégradation des alkylphénols (K_1, K_1', K_2 et K_3) et les sources diffuses de NP_1EO et NP_1EC (liés à la dégradation des précurseurs) afin de modéliser les concentrations retrouvées à Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. Le second objectif est d'utiliser les paramètres de biodégradation, déterminés lors des campagnes de juillet et de septembre 2011, pour simuler les concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_1EC à Meulan sur une année. Dans cette optique, l'année de référence 2010 sera testée grâce aux campagnes mensuelles menées à Bougival, et Meulan pour la Seine, et l'Oise à la confluence. Puis, des scénarios prospectifs aux horizons 2050 et 2100, tenant compte des changements climatiques, de la croissance de l'agglomération parisienne et de l'évolution technologique des rejets de STEP, seront construits. Ces scénarios permettront d'évaluer les évolutions de concentrations de 4-NP et NP_1EC simulées à Meulan en fonction des choix scénaristiques.

4.1 Calage des constantes de biodégradation

Le calage des paramètres de biodégradation revêt deux objectifs importants. Le premier objectif est de valider conjointement le schéma de biodégradation simplifié (Figure IV-5) et les hypothèses émises sur le devenir des composés dans la Seine (pas de sorption ni de volatilisation du NP_1EO et NP_1EC). Le second objectif est de mieux cerner quels paramètres influencent le devenir du 4-NP, NP_1EC et NP_1EO dans le linéaire de Seine simulé. Cet objectif nécessite une étude de la sensibilité des sorties du modèle (concentrations à Conflans, Poissy et Triel).

Dans le schéma de biodégradation utilisé, le cas du NP_1EO est le plus délicat. Actuellement, aucune étude n'a permis de comprendre les mécanismes complets de biodégradation du NP_1EO. Ce dernier peut se transformer en NP_1EC ou 4-NP mais les proportions de chaque chemin (Figure IV-5) restent inconnues. En conséquence, pour modéliser ce composé, nous faisons l'hypothèse que la transformation du NP_1EO en 4-NP (K_1) se fait dans les mêmes proportions que la transformation du NP_1EO en NP_1EC (K_1') (soit $K_1 = K_1$').

Les sorties du modèles ProSe ont été représentées sous forme de graphique pour les campagnes de juillet et septembre (Figure IV-7 et



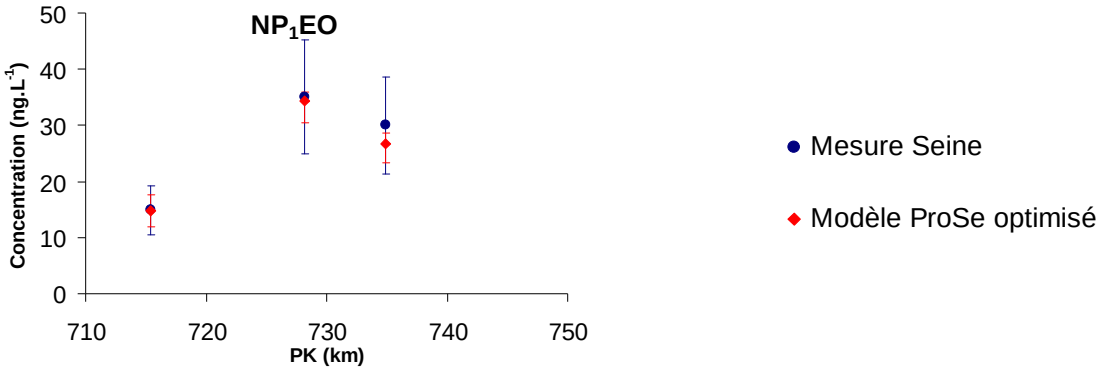
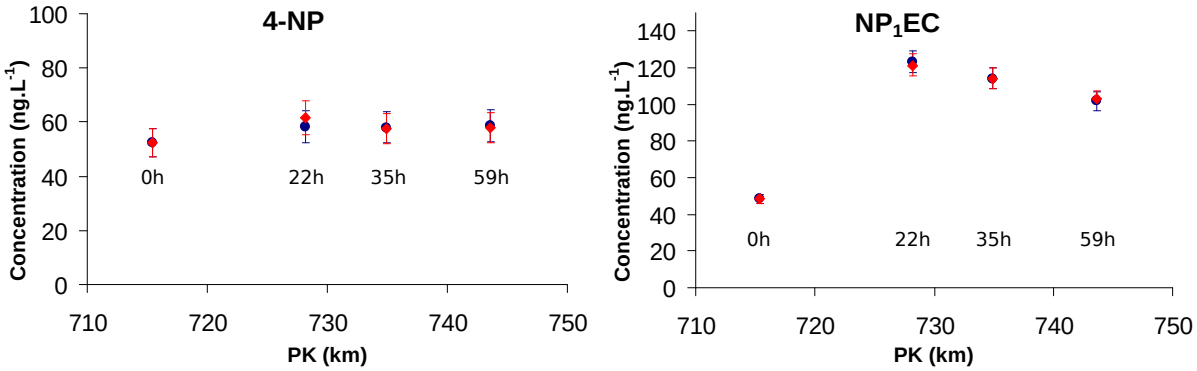


Figure IV-8 ; Figure IV-11 et



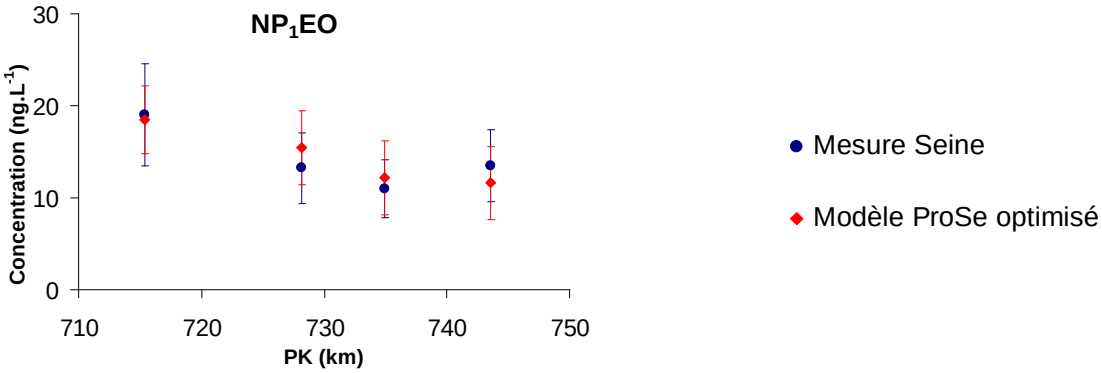


Figure IV-12). Ces sorties se composent des concentrations de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO pour les sites de Maisons-Laffitte (PK : 715,4), Conflans-St-Honorine (PK : 728,2), Poissy (PK : 734,9) et Triel-sur-Seine (PK : 743,6). Les temps de transit nécessaires à la masse d'eau pour atteindre chaque station sont également visibles.

Les mesures en Seine au cours des deux campagnes sont représentées en bleu. Pour chaque composé et chaque point de prélèvement, l'incertitude de mesure a été représentée sous forme de barre d'erreur (± 7 % pour le 4-NP, ± 6 % pour le NP_1EC et ± 23 % pour le NP_1EO).

Les concentrations de sorties du modèle ProSe sont représentées en rouge. Les erreurs liées au modèle ProSe sur les concentrations en sorties ont été estimées en faisant varier les concentrations de l'amont et des apports (Oise et Seine Aval) dans l'intervalle de leur incertitude de mesure. Cette approche simple a été choisie pour limiter les simulations car le modèle ProSe est incrémenté manuellement. Une simulation avec toutes les données d'entrée à leur minimum permet d'estimer la limite basse de la sortie du modèle tandis qu'une simulation avec les valeurs maximales permet d'obtenir la limite haute du modèle. Cette incertitude du modèle est également représentée par une barre d'erreur selon l'axe des ordonnées.

4.1.1 Cas de la campagne de juillet 2011

a) Sans biodégradation

Avant de procéder au calage des constantes de biodégradation et des sources diffuses de NP_1EC et NP_1EO, une première simulation a été menée sans introduction de processus biogéochimiques dans ProSe. De cette façon le modèle ProSe ne tient compte que du transport dissous et des apports de Seine Aval et de l'Oise. Les résultats de cette simulation sont représentés dans la Figure IV-7. En raison d'un épisode pluvieux après le prélèvement à Poissy, aucun résultat n'est disponible pour la station de Triel-sur-Seine et seuls les résultats obtenus sur Maisons-Laffitte, Conflans-St-Honorine et Poissy sont présentés.

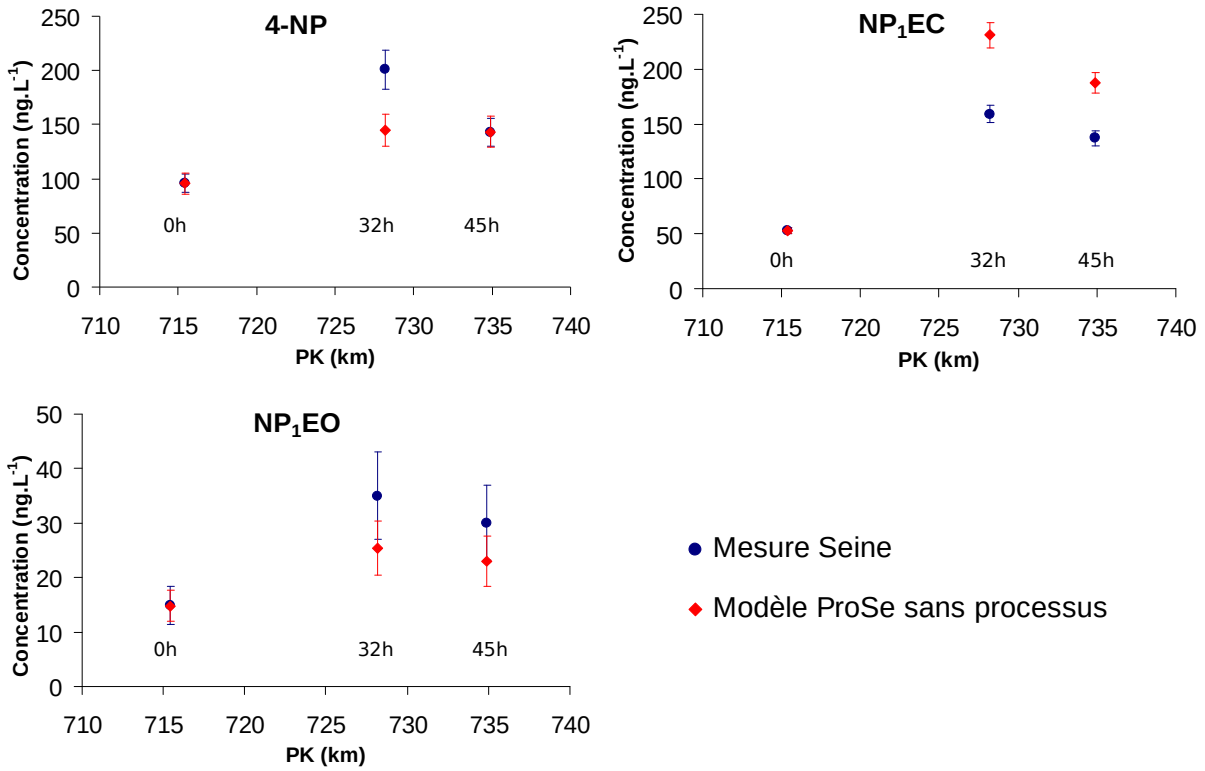


Figure IV-7 : Campagne de Juillet - Sorties du modèle ProSe sans processus biogéochimiques

Les concentrations de 4-NP et NP_1EC estimées par le modèle ProSe sans processus biogéochimique sont sensiblement différentes des concentrations mesurées en Seine. A titre d'exemple, les concentrations de NP_1EC estimées par le modèle ProSe sont de 231 (±11) $ng.L^{-1}$ à Conflans-St-Honorine et 188 (± 9) $ng.L^{-1}$ à Triel-sur-Seine, alors que pour les mêmes sites, les concentrations mesurées sont respectivement de 159 (±10) $ng.L^{-1}$ et 137 (±8) $ng.L^{-1}$. Les concentrations en NP_1EC estimées par le modèle ProSe sont significativement supérieures à celles mesurées dans la Seine. Dans le cas du NP_1EO, les erreurs de mesure et du modèle ne permettent pas de dire que les concentrations sont significativement différentes.

Ces premiers résultats mettent en évidence que la seule prise en compte du transport dissous et des apports (amont, Oise et Seine Aval), ne suffit pas à exprimer convenablement les concentrations retrouvées à Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. Il est donc nécessaire d'introduire les processus de biodégradation des composés afin de caler le modèle sur les valeurs mesurées en Seine.

b) Avec biodégradation

Nous avons donc manuellement calé le modèle ProSe en ajustant les constantes de biodégradation dans un premier temps, puis en introduisant les sources diffuses liées aux précurseurs. Les valeurs optimales des constantes de biodégradation et des sources diffuses ont été calées de sorte que les concentrations de sortie du modèle ProSe se rapprochent le plus possible (visuellement) des valeurs mesurées en Seine. Les valeurs optimales des constantes et des sources diffuses, obtenues après plus de 40 itérations sont présentées dans le Tableau IV-5

.

Tableau IV-5 : Constantes de biodégradation et sources diffuses optimisées pour juillet

	Constante de biodégradation (j^{-1})			Apport diffus ($g.j^{-1}$)	
	$K_1 = K_1'$	K_2	K_3	NP_1EC	NP_1EO
Valeur optimale	0,1	3,3	2,5	33,6 -19,7	1,5 - 0,02
Min - Max	0.05 - 0.15	3,14 - 3,47	2,38 - 2,75		
$T_{1/2}$ (j)	2 - 6	0,20 - 0,22	0,25 - 0,29	-	-
$T_{1/2}$ (h)	-	4,8 - 5,3	6,0- 7,0		

Les sorties du modèle ProSe avec les paramètres optimisés sont illustrées

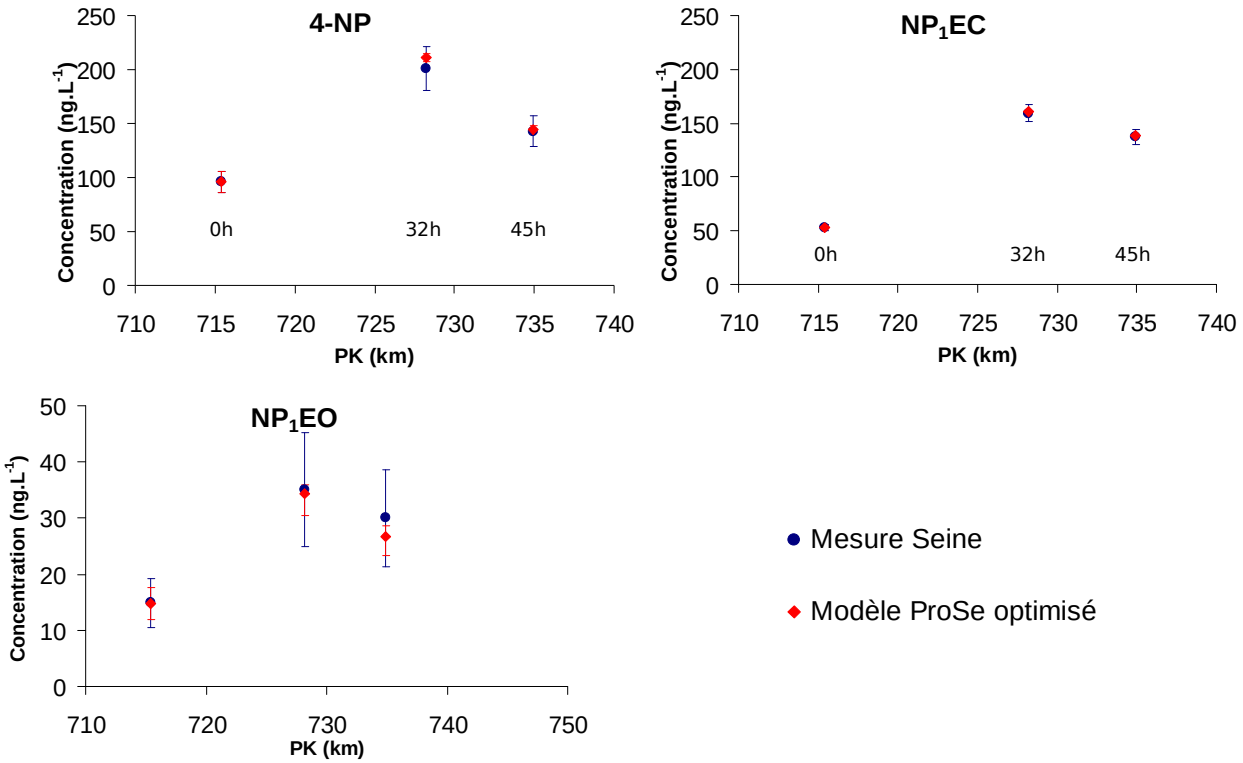


Figure IV-8.

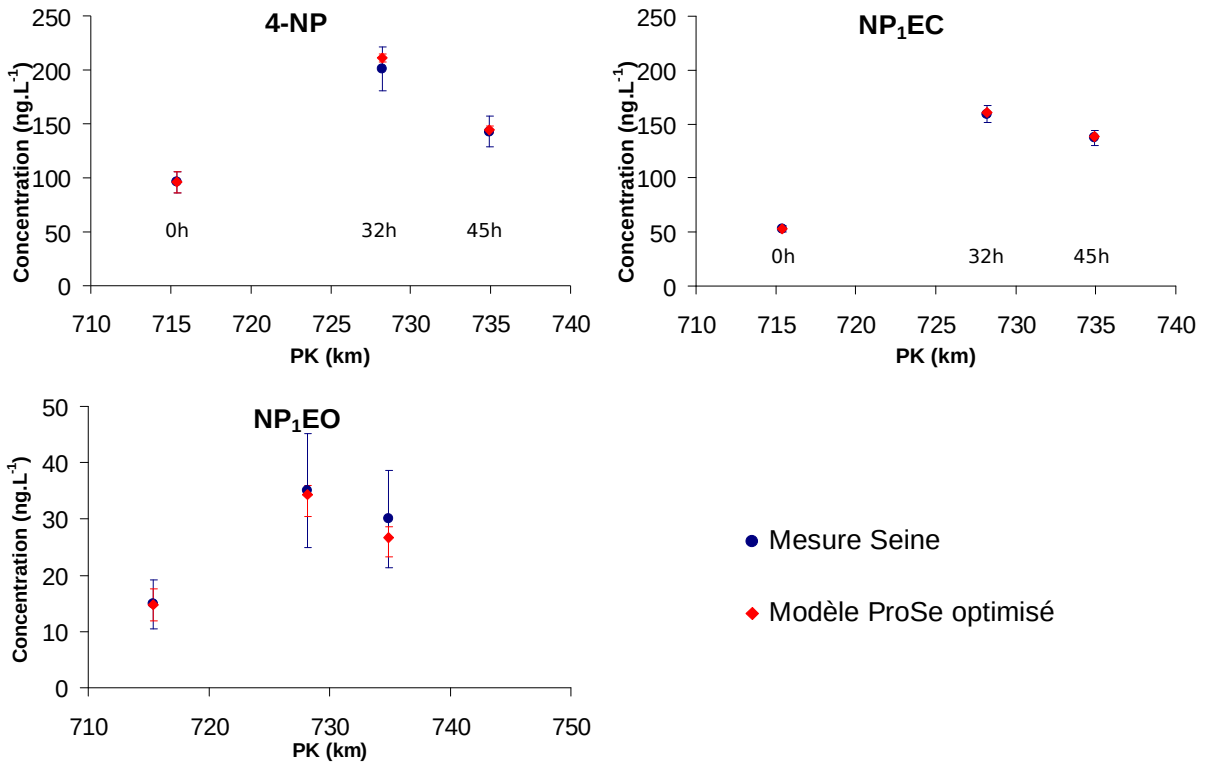


Figure IV-8 : Campagne de juillet : sorties du modèle ProSe optimisées

Le Tableau IV-5 présente les valeurs optimales des constantes de biodégradation pour K_1 (K_1'), K_2 et K_3, mais aussi leur valeur minimale et maximale permettant d'exprimer les concentrations sans sortir de l'incertitude de mesure. Les valeurs minimales et maximales des constantes de biodégradation ont été obtenues par une analyse de variabilité univariée de chaque constante. En exemple, pour obtenir les valeurs maximale et minimale de K_2, seul K_2 a été modifié jusqu'à ce qu'une concentration modélisée pour un des trois composés, à Conflans ou à Poissy, sorte de la variabilité analytique. Nous avons choisi cette approche univariée du fait que le modèle ProSe est modifié manuellement pour chaque simulation et qu'un grand nombre de simulation était impossible.

Les résultats du Tableau IV-5 montrent des constantes de biodégradation du NP_1EC (K_2) et du 4-NP (K_3) importantes, respectivement comprises entre 3,14 - 3,47 j^{-1} et 2,38 - 2,75 j^{-1}. Au contraire les constantes de biodégradation du NP_1EO (K_1 et K_1') sont nettement plus faibles et seulement comprises entre 0,05 et 0,15 j^{-1}. Les concentrations de NP_1EO retrouvées à Conflans, Poissy et Triel ($\approx$ 0,1 $nmol.L^{-1}$) sont faibles par rapport à celles de 4-NP ($\approx$ 1 $nmol.L^{-1}$) ou encore celles de NP_1EC ($\approx$ 0,55 $nmol.L^{-1}$). La forte différence de concentrations du NP_1EO par rapport aux autres composés suggère que ce dernier agi de façon très marginale sur le modèle expliquant les faibles valeurs retrouvées pour K_1 et K_1'. Des études ont déjà montré qu'en milieu naturel la voie de biodégradation donnant du NP_1EC est préférentielle à la voie donnant le NP_1EO (Jonkers *et al.* 2001). Ces résultats sont cohérents avec les sorties du modèle et permettent de supposer que le NP_1EO ne joue qu'un rôle mineur dans le devenir du NP_1EC et du 4-NP dans la Seine.

Outre les constantes de biodégradation, des sources diffuses de NP_1EC et NP_1EO ont été calées dans le modèle ProSe (Tableau IV-5). Pour permettre au modèle de s'approcher au maximum des concentrations retrouvées dans la Seine, mais aussi en respectant les résultats sur les précurseurs, nous avons paramétré les sources diffuses de façon décroissante le long du linéaire. De la sorte, le flux diffus de NP_1EC s'échelonne de 33,6 $g.j^{-1}$ juste en aval du rejet de la STEP de Seine Aval jusqu'à 19,7 $g.j^{-1}$ à Poissy. Dans le cas du NP_1EO, les sources

diffuses varient entre 1,5 g.j^{-1} à Seine Aval et 0,02 g.j^{-1} à Poissy. Pour comparaison, dans le cas du NP_1EC, le flux journalier émis par Seine Aval est de 1 480 g.j^{-1} et le flux arrivant de l'amont (Maisons-Laffitte) est de 325 g.j^{-1}. Les sources diffuses de NP_1EC représentent à l'échelle d'une journée 10 % de l'amont et seulement 2,6% du NP_1EC émis par Seine Aval. Toutefois, bien que ces sources diffuses ne représentent que de faibles proportions des sources du modèle, ces dernières jouent un rôle important dans le calage du modèle avec les données mesurées à Conflans et Poissy. En effet l'absence de ces sources diffuses rend le calage impossible.

La comparaison des constantes de biodégradation obtenues en juillet avec celles retrouvées dans la littérature (Staples *et al.* 2001; Jonkers *et al.* 2005) est présentée dans la Figure IV-9. La Figure IV-9 montre clairement que les constantes de biodégradation du 4-NP et du NP_1EC trouvées au cours de la campagne de juillet sont supérieures aux constantes retrouvées dans la littérature par (Jonkers *et al.* 2005) et (Staples *et al.* 2001). En effet, les valeurs retrouvées dans la littérature sont inférieures à 0,5 j^{-1} alors que celles estimées en juillet ne descendent pas en dessous de 2 j^{-1}. Au contraire, les constantes de biodégradation du NP_1EO semblent se situer dans la gamme basse de celles retrouvées dans la littérature.

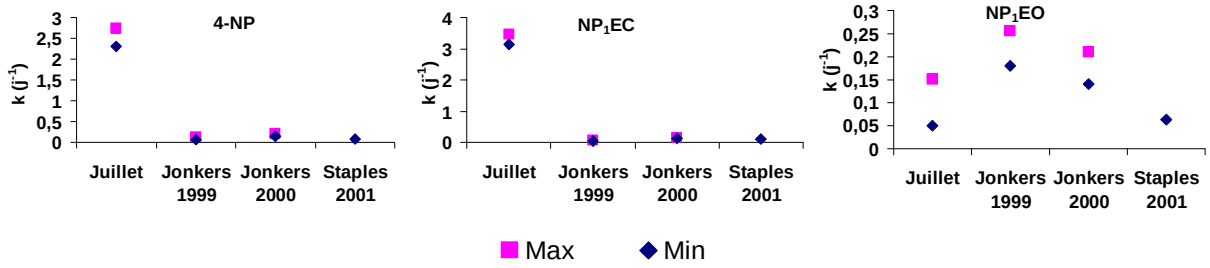


Figure IV-9 : Constantes de biodégradation de la campagne de juillet vs. littérature

Le fait que les constantes de biodégradation données par Jonkers *et al.* (2005) ont été obtenues dans les estuaires du Rhin et de l'Escaut (salinité allant de 10 à 33 mg.L^{-1}) ne permet pas d'expliquer la totalité des différences avec les constantes de biodégradation obtenues. Jonkers *et al.* (2005) estiment que les constantes de biodégradation dans un cours d'eau peuvent varier d'un facteur 3 par rapport à celles qu'ils mesurent à l'estuaire. Dans notre cas, les constantes déterminées en juillet sont environ 20 fois plus fortes que celles de Jonkers *et al.* (2005). Une étude plus poussée des paramètres physico-chimiques de la Seine durant la campagne est nécessaire pour comprendre cette divergence entre nos résultats et la littérature. L'étude des paramètres physico-chimiques de la Seine a été possible grâce au projet CarboSeine piloté par Alexis Groleau du laboratoire de géochimie des eaux. En effet, le projet CarboSeine a équipé la Seine à Bougival d'une bouée de mesures hautes fréquences. Parmi les nombreux paramètres mesurés, l'évolution de la concentration de chlorophylle A du 2 au 18 juillet 2011 est représentée dans la Figure IV-10. Les résultats montrent un pic visible de chlorophylle A du 2 au 10 juillet 2011 dont les concentrations avoisinent les 20 µg.L^{-1} tandis que la concentration n'excède pas classiquement 5 µg.L^{-1}. Cette forte concentration de chlorophylle A reflète un bloom algal en Seine entre le 2 et 10 juillet 2011. Il apparaît que, la campagne de juillet (marquée en rouge sur le graphique) a été menée en fin de bloom algal.

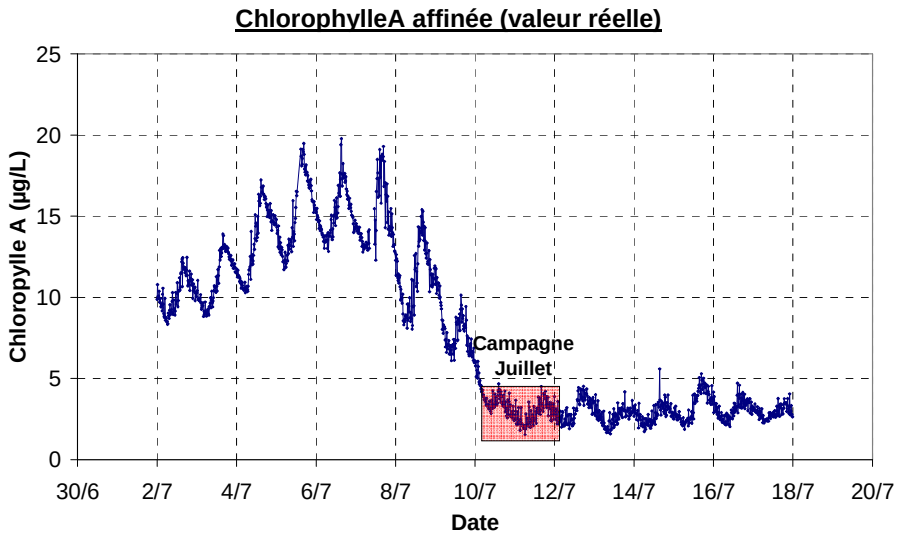


Figure IV-10 : Données CarboSeine sur la concentration en chlorophylle A dans la Seine

Ces conditions physico-chimiques de la Seine (fin de bloom algale) sont susceptibles d'expliquer les fortes constantes de biodégradation obtenues pour la campagne de juillet. En effet, Hygum *et al.* (1997) ont observé que pendant le déclin d'un bloom algal, l'activité zooplanctonique génère du carbone dissous propice à une croissance de la biomasse bactérienne. Les auteurs constatent que pendant le déclin d'un bloom algal l'activité bactérienne et la croissance de la biomasse sont augmentées. Il est donc envisageable que suite au bloom algal, l'activité bactérienne en Seine ait été augmentée expliquant, de ce fait, les différences de constantes de biodégradation avec les études de Staples *et al.* (2001) et Jonkers *et al.* (2005).

A partir des constantes de biodégradation obtenues en juillet, le temps de demi-vie ($T_{1/2}$; Tableau IV-5) de chaque composé a été estimé grâce à l'équation pour des réactions d'ordre 1. Si l'on considère que le transport et la biodégradation sont les deux processus qui contrôlent le devenir des composés dans le linéaire simulé, alors le transport peut être représenté par le temps de campagne (45 h) et la biodégradation par le temps de demi-vie. Ainsi pour comparer les deux processus entre eux, nous pouvons confronter le temps de campagne (45 h) aux temps de demi-vie de chaque composé. Les temps de demi-vie du NP_1EC et du 4-NP (de 4,8 à 5,3 heures pour le NP_1EC et de 6,0 à 7,0 heures pour le 4-NP) sont faibles en comparaison à la durée de la campagne de juillet. En conséquence, pour le NP_1EC et le 4-NP les processus de biodégradation seront prédominants dans leur devenir en Seine. Dans le cas du NP_1EO, le temps de demi-vie est estimé entre 48 et 144 heures ce qui est supérieur au temps de la campagne (45 h). Dans ce cas, le transport devient le processus dominant le devenir du NP_1EO dans le linéaire de Seine simulé.

4.1.2 Cas de la campagne de septembre 2011

a) Sans biodégradation

Afin de vérifier la robustesse des paramètres de simulation obtenus durant la campagne de juillet pour simuler la Seine dans d'autres conditions, nous avons réalisé une seconde campagne en septembre 2011. Toutefois, avant d'appliquer les constantes de biodégradation et les sources diffuses de juillet, une première simulation sans processus a été réalisée (Figure IV-11).

Les résultats de la Figure IV-11 révèlent des différences de concentrations entre le modèle ProSe, utilisé sans processus biogéochimique, et les valeurs mesurées en Seine.

Comme pour la campagne de juillet 2011, ces différences couplées à des évolutions de concentrations divergentes soulignent l'existence de mécanismes autres que la dilution.

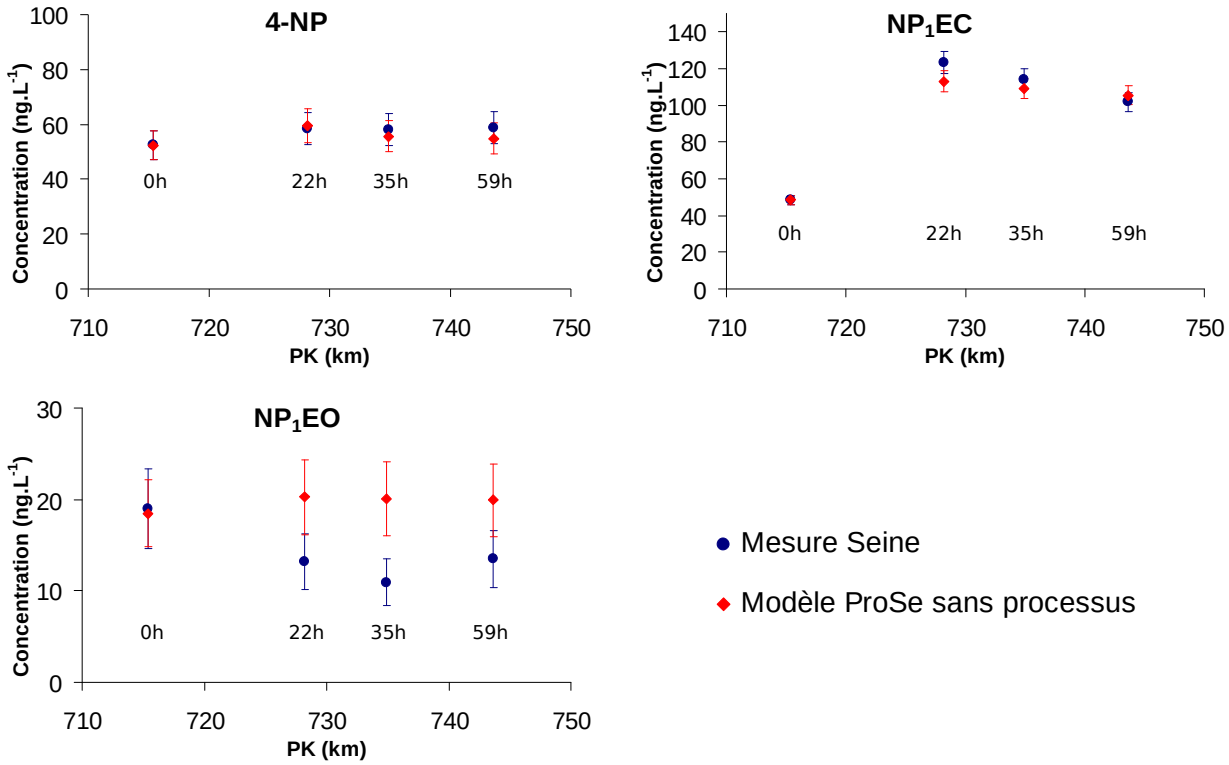


Figure IV-11 : Campagne de septembre : sorties du modèle ProSe sans processus biogéochimiques

b) Avec biodégradation

Un second test a été mené en appliquant les constantes de biodégradation et les sources diffuses issues de la campagne de juillet. Ces résultats sont présentés dans l'Annexe 1. Quel que soit le composé considéré, les concentrations modélisées avec les paramètres de la campagne de juillet sont significativement supérieures à celles mesurées à Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. En conclusion, il apparaît que les paramètres de la campagne de juillet ne peuvent s'appliquer à celle de septembre. Ce résultat était prévisible, compte tenu des circonstances particulières de la campagne de juillet.

Finalement, les constantes de biodégradation et les sources diffuses de NP_1EC et NP_1EO ont, à nouveau, été calées manuellement afin de représenter au mieux les concentrations mesurées dans la Seine. Les paramètres optimisés pour cette campagne sont indiqués dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Septembre : constantes de biodégradation et sources diffuses optimisées

	Constante de biodégradation (j^{-1})			Apport diffus ($g.j^{-1}$)	
	$K_1 = K_1'$	K_2	K_3	NP_1EC	NP_1EO
Valeur optimale Min - Max	0,3 0,29 - 0,33	0,1 0,08 - 0,14	0,15 0,09 - 0,19	0,8 - 0,3	1,0 - 0,3
$t_{1/2}$ (j)	2,1 - 2,4	5,0 - 8,7	3,6 - 7,7	-	-

Les sorties du modèle ProSe pour la campagne de septembre avec les paramètres optimisés sont présentées dans la

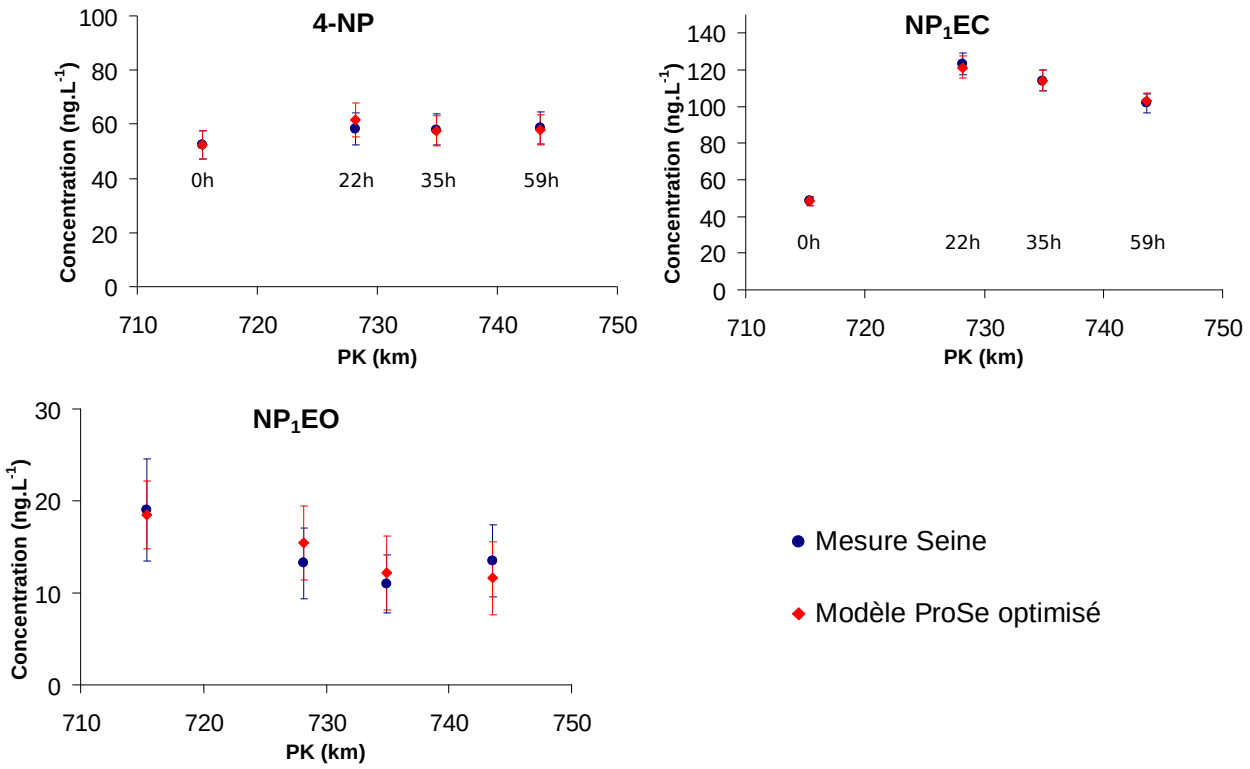


Figure IV-12.

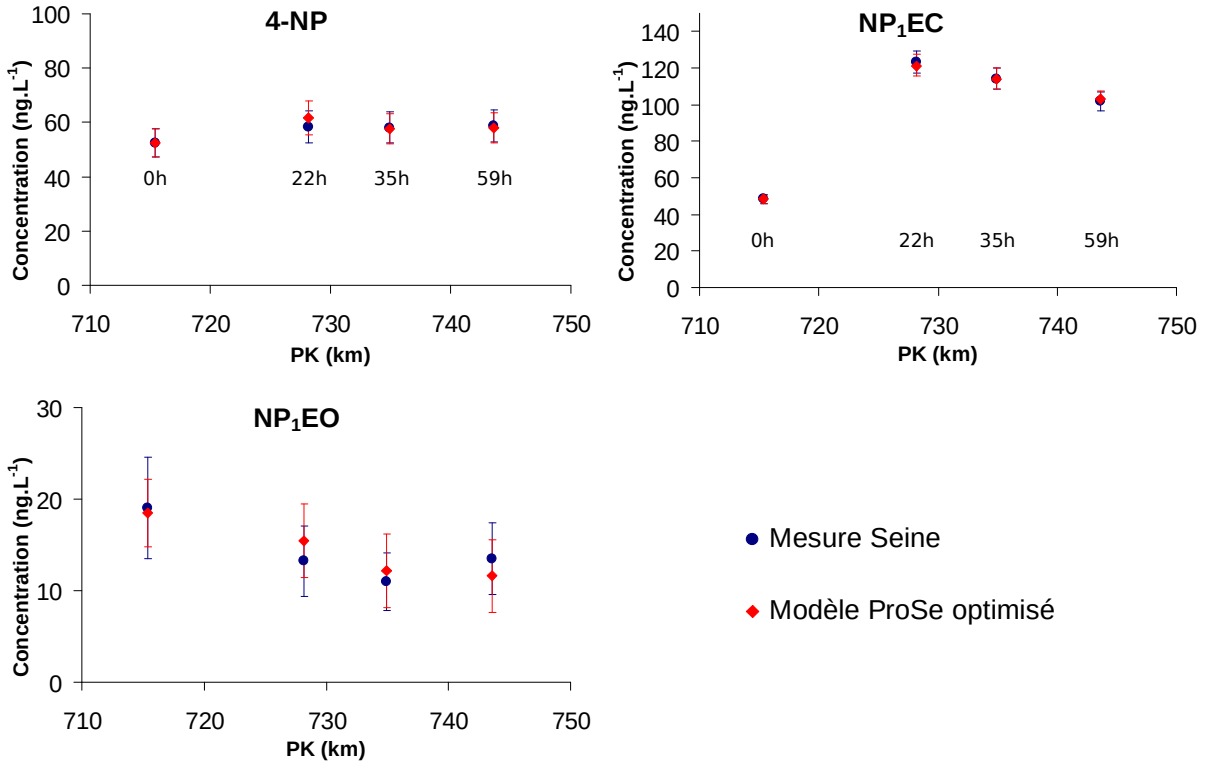


Figure IV-12 : Campagne de septembre : sorties du modèle ProSe optimisé

Les constantes du 4-NP (K_3) et du NP_1EC (K_2) optimisés pour la campagne de septembre, (Tableau IV-6), sont très inférieures à celles reportées pour la campagne de juillet pour le 4-NP (≈ 16 fois plus faibles) et pour le NP_1EC (≈ 33 fois plus faibles). Au contraire, les constantes du NP_1EO (K_1 et K_1') ont augmenté entre les deux campagnes (≈ 3 fois plus

fortes). Cette forte divergence des constantes de biodégradation peut être attribuée des différences des conditions physico-chimiques de la Seine entre les deux campagnes. Alors que la campagne de juillet a été réalisée à la fin d'un bloom algal, la concentration en chlorophylle A durant la campagne de septembre a révélé que la Seine était en régime biogéochimique « normal ».

La

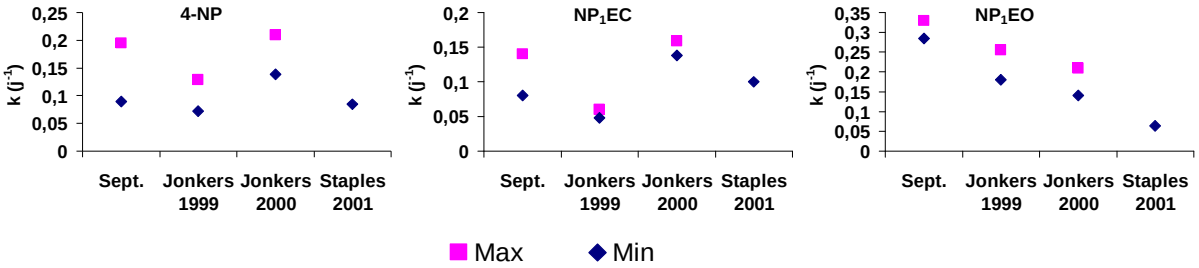


Figure IV-13 présente la comparaison des constantes de biodégradation trouvées en septembre avec celles reportées dans la littérature. Les constantes de la campagne de septembre sont plus cohérentes avec celles retrouvées par Jonkers *et al.* (2005) ou Staples *et al.* (2001). Les valeurs minimales et maximales des constantes du 4-NP (K_3) (0,09 - 0,19 j^{-1}) et NP_1EC (K_2) (0,08 - 0,14 j^{-1}) sont relativement proches de celles trouvées par Jonkers *et al.* (2005) au cours de leur campagne en été 2000 (4-NP : 0,138 à 0,21 j^{-1} et NP_1EC : 0,138 - 0,159 j^{-1}).

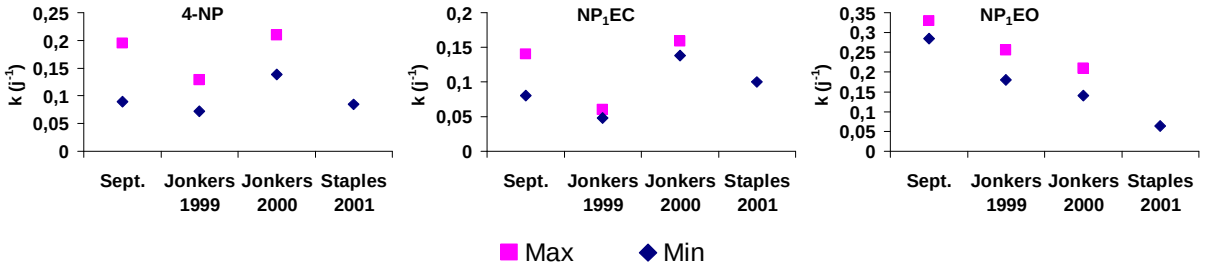


Figure IV-13 : Constantes de biodégradation de la campagne de septembre vs. littérature

Les sources diffuses de NP_1EC et NP_1EO ont été calées pour permettre au modèle ProSe de simuler au mieux les concentrations de Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine (Tableau IV-6). Dans le cas du NP_1EC, les sources diffuses ont été estimées entre 0,8 $g.j^{-1}$ juste en aval de la STEP de Seine Aval à 0,3 $g.j^{-1}$ à partir de Poissy. La comparaison de ces valeurs à celles de juillet souligne que les sources diffuses ont diminué conjointement à la constante du NP_1EC (K_2) (÷ 40 pour les sources, ÷ 33 pour K_2). Comme les sources diffuses symbolisent la biodégradation des précurseurs en NP_1EC, il est logique de les voir diminuer de façon équivalente aux constantes de biodégradation du système. Au contraire, dans le cas du NP_1EO, les sources diffuses estimées en septembre (de 1,0 à 0,3 $g.j^{-1}$) sont du même ordre de grandeur que celles de juillet (1,5 à 0,02 $g.j^{-1}$), tandis qu'entre les deux campagnes les constantes du NP_1EO (K_1 et K_1') sont triplées.

Comme pour la campagne de juillet, à partir des constantes de biodégradation et sur la base de cinétique d'ordre 1, les temps de demi-vie des composés ont été calculés. Les temps de demi-vie du 4-NP (entre 3,6 et 7,7 jours) et du NP_1EC (entre 5,0 et 8,7 jours) sont nettement plus élevés qu'en juillet (≈ 0,20 jours). Ces temps de demi-vie sont nettement supérieurs au temps de la campagne (59 h), laissant supposer que le transport est le processus majeur qui régit le devenir des NP_1EC et 4-NP dans le linéaire simulé. Dans le cas du NP_1EO, le temps de demi-vie a diminué passant de 2 à 6 jours en juillet à environ 2 jours en

septembre, ce qui correspond au temps de campagne (59 h). Dans ce cas, le transport et la biodégradation jouerons un rôle dans le devenir du NP_1EO dans le linéaire simulé.

En conclusion, nous avons pu caler deux fois les processus biogéochimiques du modèle ProSe pour expliquer les concentrations retrouvées en Seine à Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. Ce double calage nous permet de valider, d'une part, l'utilisation du schéma réactionnel simplifié et, d'autre part, les hypothèses émises sur le NP_1EO et le NP_1EC. Les résultats des campagnes de juillet et de septembre ont mis en évidence une forte variabilité temporelle des phénomènes de biodégradation des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC dans la Seine et suggèrent que les conditions biogéochimiques du fleuve pourraient influencer le devenir de ces trois composés. Alors que les résultats de la campagne de juillet, réalisée après un bloom algal, dénotent une biodégradation plus importante, les résultats de la campagne de septembre, réalisée dans des conditions biogéochimiques « normales », soulignent des biodégradations plus faibles mais cohérentes avec la littérature.

4.2 Etude de la sensibilité du modèle

L'étude de la sensibilité des paramètres d'entrée du modèle ProSe sur les sorties (concentrations 4-NP, NP_1EC et NP_1EO à Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine) n'est pas un objectif central de la thèse, mais est utile pour vérifier la fiabilité des valeurs des différents paramètres. Nous avons opté pour une approche simple à travers une analyse univariée dite O-A-T (One Factor at a Time) qui ne nécessite pas un trop grand nombre de simulations. Concrètement, pour déterminer la sensibilité du modèle à un paramètre, seul ce paramètre a été modifié pour voir son impact sur les sorties du modèle. Pour une analyse de sensibilité O-A-T un indice de sensibilité (IS) a été déterminé comme décrit par Félix et Xanthoulis (2005). Le calcul pour déterminer l'IS est présenté dans l'Equation 15 :

$$IS = \frac{\dfrac{S_{Test} - S_{Opt}}{S_{moy}}}{\dfrac{E_{Test} - E_{Opt}}{E_{moy}}} \qquad \textbf{Equation 15}$$

Où IS est l'indice de sensibilité de la sortie du modèle ; E_{Opt} le paramètre d'entrée de ProSe utilisé dans la simulation optimisée ; E_{Test} la valeur d'entrée testée (± X % par rapport à la valeur optimisée) ; E_{moy} la moyenne entre E_{Opt} et E_{Test} ; S_{Opt} et S_{Test} sont respectivement les sorties correspondant à E_{Opt} et E_{Test} ; S_{moy} la moyenne entre S_{Opt} et S_{Test}.

Dans cette étude, S_{Opt} fait référence aux concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_1EC estimé par le modèle à Conflant-s^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine déterminé lors du calage du modèle. E_{Opt} fait à la fois référence aux variables de forçage du modèle (conditions amont, Seine Aval et Oise) et aux paramètres de modélisation (constantes de biodégradation et sources diffuses).

Cet indice de sensibilité permet d'obtenir une base quantitative pour exprimer la sensibilité des sorties du modèles vis-à-vis des variables d'entrée. Un indice de sensibilité égale à 1 indique que le taux de variation d'un paramètre donné entraîne le même taux de variation au niveau des sorties (i.e. : +10 % en entrée entraîne +10 % en sortie), une valeur négative indique que les entrées et les sorties varient en sens inverse. Plus la valeur de cette indice sera grand (>1 ou < -1), plus l'impact de l'entrée considérée sera important vis-à-vis des sorties du modèle.

Dans notre cas, la valeur de l'indice de sensibilité (IS) donne une réponse linéaire. Il n'est donc pas nécessaire de représenter l'IS pour une augmentation et une diminution des

variables de forçage ou des paramètres. Nous avons choisi de représenter les IS déterminés par les hausses de chaque paramètre testé pour représenter l'IS global.

Pour le modèle ProSe, les données d'entrée, dont la sensibilité a été analysée, sont les concentrations en 4-NP, NP_1EC et NP_1EO des sources (Seine, Oise et Seine Aval), les constantes de biodégradation (K_1, K_1', K_2 et K_3) ainsi que les sources diffuses de NP_1EC et NP_1EO. Dans le cas de l'Oise, la sensibilité des sorties n'a pas été étudiée à Conflans-St-Honorine car ce point est situé avant la confluence et donc non impacté par l'Oise.

Les IS des campagnes de juillet et septembre sont représentés graphiquement sous forme de radar. Chaque axe du radar représente l'indice de sensibilité du paramètre testé sur les concentrations des 4-NP (axe vertical), NP_1EC (axe de droite) et NP_1EO (axe de gauche) à Conflans-St-Honorine (rouge) et Poissy (bleu) et Triel (vert).

4.2.1 Cas de la campagne de juillet 2011

a) Sensibilité liée aux concentrations des données d'entrée

Nous avons testé la sensibilité du modèle à l'incertitude existant sur les concentrations des données d'entrée (Tableau IV-7). Pour le 4-NP et le NP_1EC, les IS retrouvés (Seine, Oise et Seine Aval) sont inférieurs à 0,1 signifiant que le modèle est peu sensible aux concentrations des sources. Pour le NP_1EO, le modèle est légèrement plus sensible à la concentration des sources avec un IS avoisinant les 0,3. Une variation de la concentration en NP_1EO des sources entraîne une variation en moyenne 3 fois inférieure pour les sorties du modèle.

b) Sensibilité liée aux constantes de biodégradation

Pour les constantes de biodégradation (Tableau IV-8), les IS calculés sont négatifs signifiant qu'une augmentation de la constante de biodégradation entraîne une diminution des concentrations à Conflans-St-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine du composé dégradé. Ce résultat était prévisible car plus un composé est dégradé dans la Seine plus sa concentration doit diminuer alors que les produits de sa dégradation sont augmentés. Pour le NP_1EO, les IS calculés pour une variation de K_1 et K_1' sont compris entre -0,2 et -0,3 signifiant que les constantes de biodégradation ont assez peu d'impact sur le modèle. Une variation de 10% des constantes entraîne une variation de 2 % à 3 % des concentrations de NP_1EO à Conflans et Poissy. Au contraire, les concentrations de 4-NP et de NP_1EC à Conflans-S^tHonorine et Poissy sont beaucoup plus sensibles aux variations de K_2 et K_3 avec des IS proches ou inférieurs à -1. Ces indices révèlent qu'une augmentation de 10 % de K_2 ou K_3 peut diminuer de 10 % (voire plus) les concentrations de 4-NP et NP_1EC dans la Seine. Bien que l'impact des constantes de biodégradation soit important sur les composés dégradés, le Tableau IV-8 montre que ces dernières n'ont quasiment aucun impact sur les composés produits. En effet K_1 et K_1' n'ont que peu d'impact sur le 4-NP et le NP_1EC (IS < 0,01) et K_2 n'a presque aucun impact sur le 4-NP (IS < 0,07).

c) Sensibilité liée aux sources diffuses

Les IS des sources diffuses de NP_1EC et NP_1EO dans la Seine sont visibles dans le Tableau IV-9. Les sources diffuses de NP_1EO ont un impact modéré uniquement sur les concentrations de NP_1EO (IS ≈ 0,5). Au contraire, les sources diffuses de NP_1EC montrent un impact fort sur les concentrations en NP_1EC dans la Seine (IS ≈ 1) ainsi qu'un impact modéré sur les concentrations de 4-NP (IS ≈ 0,5). Les sources diffuses de NP_1EC est le seul paramètre du modèle à avoir un impact important sur deux composés. Les forts indices de sensibilité des

sources diffuses soulignent l'importance de les prendre en compte lors de la modélisation du devenir du 4-NP, NP_1EC et NP_1EO dans la Seine.

Comme annoncé précédemment, le transport et la biodégradation vont contrôler le devenir du 4-NP, NP_1EO et NP_1EC dans le linéaire de Seine étudié. La sensibilité du modèle aux concentrations des données d'entrée peut être assimilée à la sensibilité du modèle au transport. La sensibilité du modèle aux constantes de biodégradation et aux sources diffuses peut être, quant à elle, assimilée à la sensibilité à la biodégradation. Dans le cas de la campagne de juillet 2011, le modèle semble peu sensible au transport et à l'échelle spatiale (IS $\approx$ 0,1) de la simulation tandis que la sensibilité vis-à-vis de la biodégradation (échelle temporelle) est importante (IS $\approx$ 1). La forte différence de sensibilité souligne une fois de plus l'importance des mécanismes de biodégradation et de l'échelle temporelle par rapport au transport pour la campagne de juillet.

Tableau IV-7: Indices de sensibilité des concentrations de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO dans la Seine, l'Oise et Seine Aval (juillet 2011) sur les sorties du modèle Prose

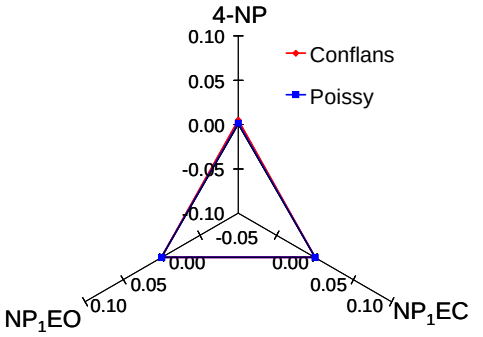
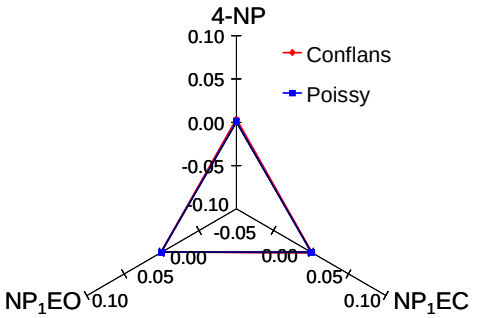
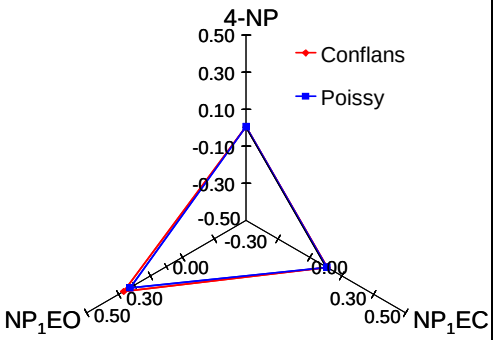
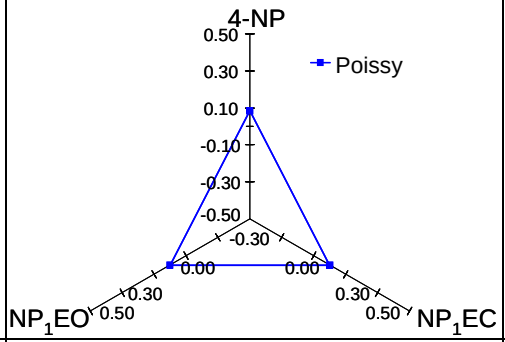
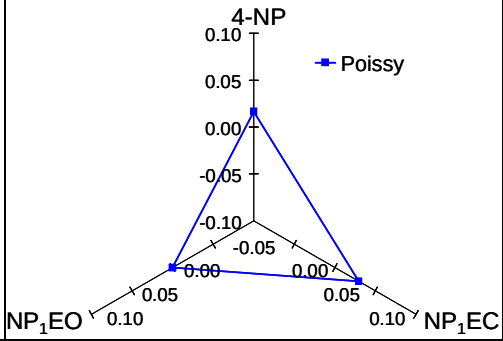
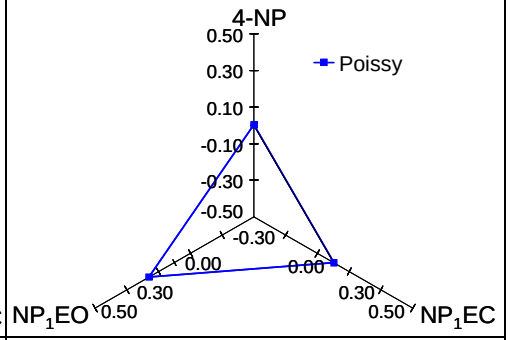
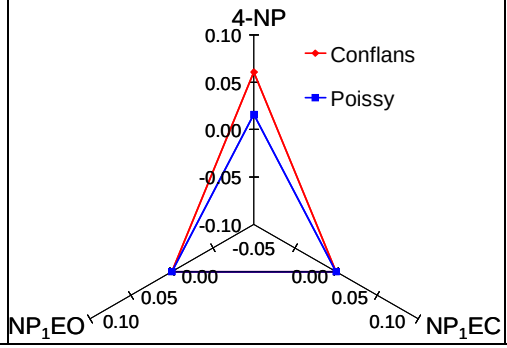
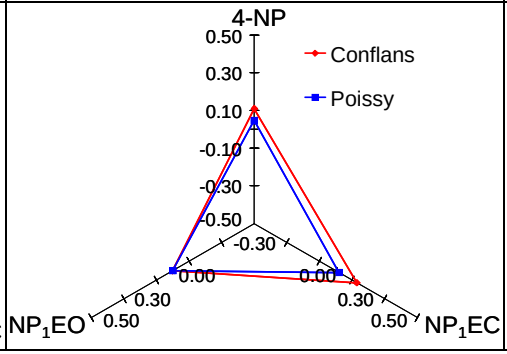
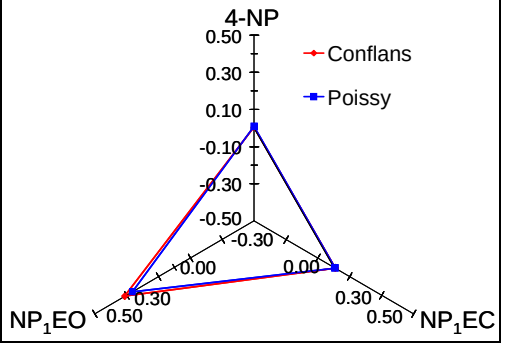
	$\frac{d[4-NP]}{[4-NP]} = \pm 10\%$	$\frac{d[NP_1EC]}{[NP_1EC]} = \pm 5\%$	$\frac{d[NP_1EO]}{[NP_1EO]} = \pm 20\%$
Seine Maisons-Laffitte			
Oise			
Seine Aval			

Tableau IV-8 : Indices de sensibilité des constantes de biodégradation de juillet 2011 sur les sorties du modèle ProSe

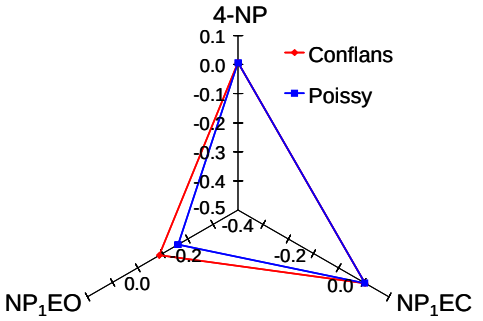
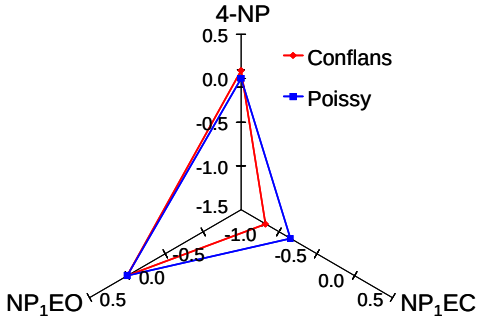
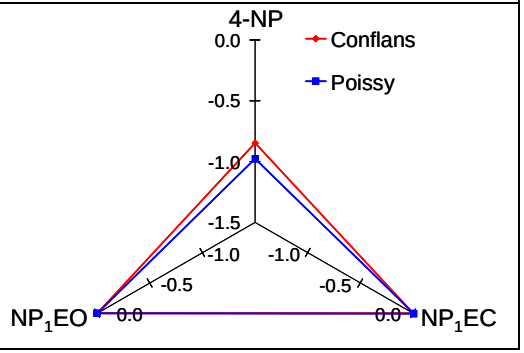
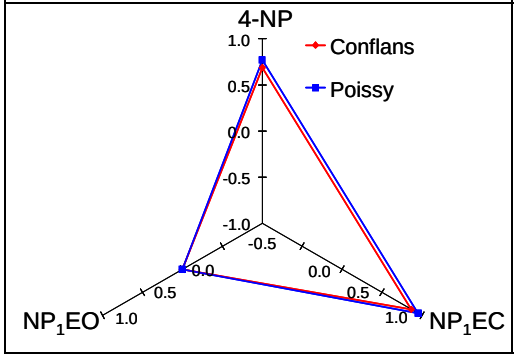
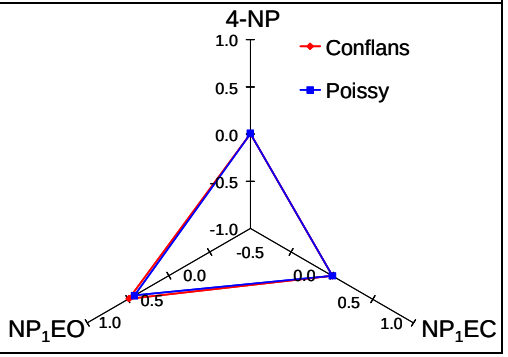
$\frac{dK_1}{K_1} = \pm 10\%$	$\frac{dK_2}{K_2} = \pm 10\%$	$\frac{dK_3}{K_3} = \pm 10\%$
		

Tableau IV-9 : Indices de sensibilité des sources diffuses de NP_1EO et NP_1EC (juillet 2011) sur les sorties du modèle ProSe

$\frac{d(Diffus\ NP_1EC)}{Diffus\ NP_1EC} = \pm 50\%$	$\frac{d(Diffus\ NP_1EO)}{Diffus\ NP_1EO} = \pm 50\%$
	

4.2.2 Cas de la campagne de septembre

a) Sensibilité liée aux concentrations des données d'entrée

Les indices de sensibilité du modèle aux concentrations des sources sont indiqués dans le Tableau IV-10. Les IS indiquent que les sorties du modèle de septembre sont relativement sensibles aux conditions amont de la Seine pour les trois composés (IS ≈ 0,5). Au contraire, les IS de l'Oise montrent que cette source n'a que peu d'impact sur les sorties du modèle (IS < 0,2). Dans le cas de Seine Aval, seul l'IS de la concentration en NP_1EC présente une influence moyenne (IS ≈ 0,5) tandis que pour le 4-NP et le NP_1EO les IS ne dépassent pas 0,2 supposant un faible impact des variations des concentrations du rejet de la STEP Seine Aval. De manière générale, le modèle de septembre présente une sensibilité nettement plus importante aux concentrations des sources que le modèle de juillet.

b) Sensibilité liée aux constantes de biodégradation

Pour les constantes de biodégradation, les IS sont représentés dans le Tableau IV-11. Pour les mêmes raisons que la simulation de juillet, les indices de sensibilité des constantes de biodégradation sont négatifs. Dans le cas des constantes K_1 et K_1', les indices de sensibilité calculés pour le NP_1EO montrent que les concentrations à Conflans (IS = -0,38), Poissy (IS = -0,58) et Triel (IS = -0,69) sont sensibles à la biodégradation du composé. De plus, les variations des constantes K_1 et K_1' ont un impact non négligeable sur les concentrations du NP_1EC (IS_{Poissy} = 0,1 ; IS_{Triel} = 0,28). Cette sensibilité provient probablement du fait que le NP_1EO se dégrade 3 fois plus vite que le NP_1EC dans le modèle de septembre. Pour K_2, l'étude de sensibilité révèle une influence négative faible sur les concentrations en NP_1EC (IS compris entre -0,1 et -0,2) et une influence très faible sur le 4-NP (IS ≈ 0,07). Enfin, seules les concentrations de 4-NP sont faiblement sensibles aux variations de K_3 (IS compris entre -0,1 et -0,2).

c) Sensibilité liés aux sources diffuses

Au même titre que les indices de sensibilité des constantes de biodégradation, ceux des sources diffuses diminuent fortement entre juillet et septembre. Les concentrations de NP_1EC dans la Seine semblent peu sensibles (IS ≈ 0,15) aux sources diffuses tandis que les concentrations de 4-NP n'y sont plus sensibles. L'influence des sources diffuses de NP_1EO n'est visible que sur les concentrations du NP_1EO avec des IS allant de 0,06 à Conflans-St-Honorine à 0,4 à Triel.

Pour la campagne de septembre 2011, la sensibilité du modèle par rapport au transport des composés est plus importante que celle de juillet (IS ≈ 0,5) tandis que la sensibilité du modèle à la biodégradation est plus faible (IS ≈ -0.2). Il apparaît que les sensibilités du modèle par rapport au transport et à la biodégradation sont, en valeurs absolues, proches. Ceci implique pour la campagne de septembre que le modèle réagit de façon équivalente aux processus de transport et à la biodégradation. Toutefois, la sensibilité globale du modèle semble moins forte en septembre qu'en juillet car aucun indice ne dépasse 1 ou -1 signifiant qu'aucun paramètre n'a un impact majeur sur les résultats obtenus.

Tableau IV-10 : Indices de sensibilité des concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_1EC de la Seine, l'Oise et Seine Aval (septembre 2011) sur les sorties de ProSe

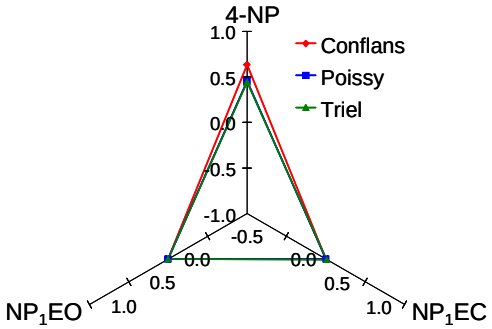
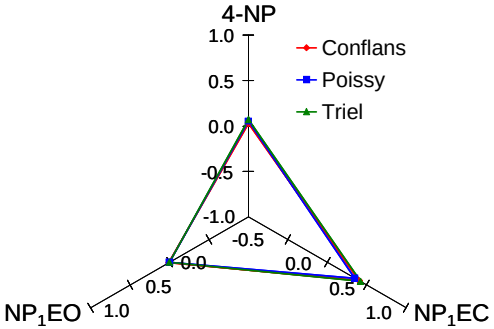
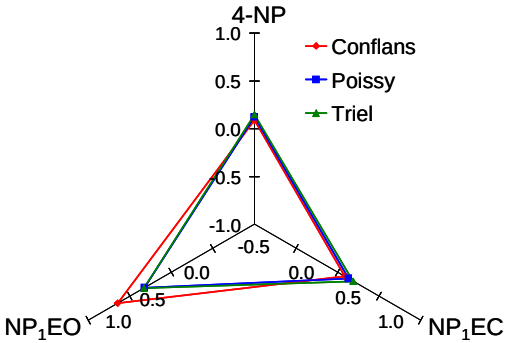
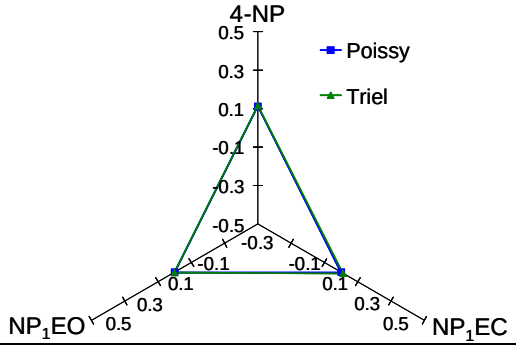
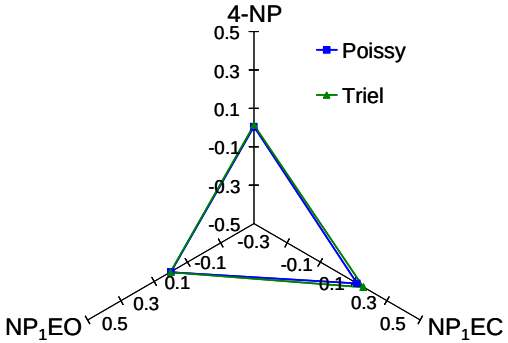
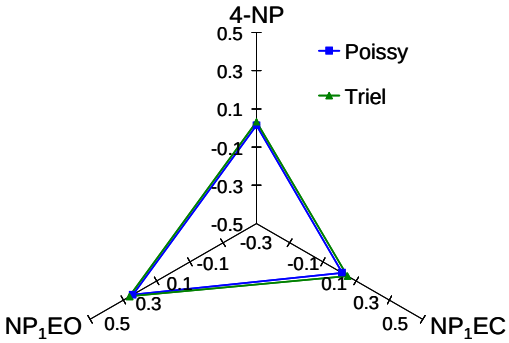
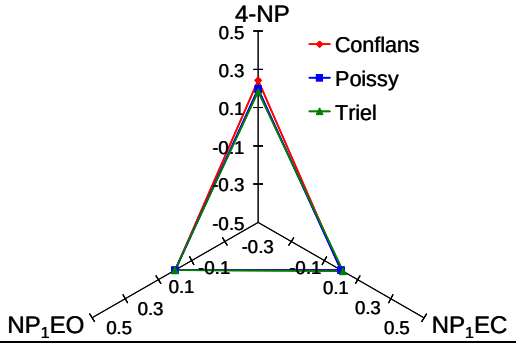
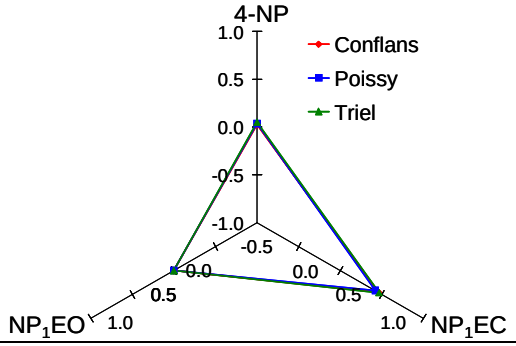
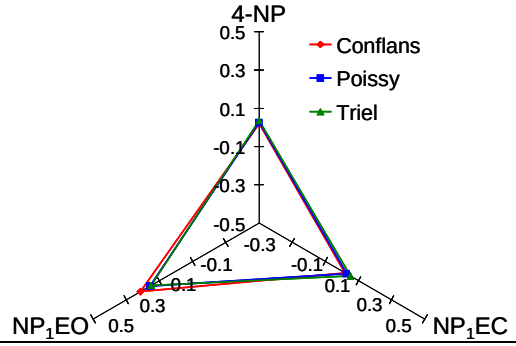
	$\frac{d[4-NP]}{[4-NP]} = \pm 10\%$	$\frac{d[NP_1EC]}{[NP_1EC]} = \pm 5\%$	$\frac{d[NP_1EO]}{[NP_1EO]} = \pm 20\%$
Seine Maisons-Laffitte			
Oise			
Seine Aval			

Tableau IV-11 : Indices de sensibilité des constantes de dégradation de septembre 2011 sur les sorties du modèle ProSe

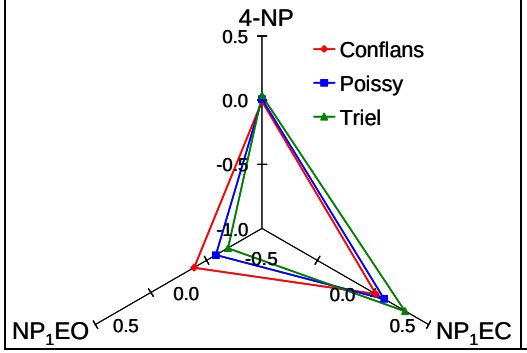
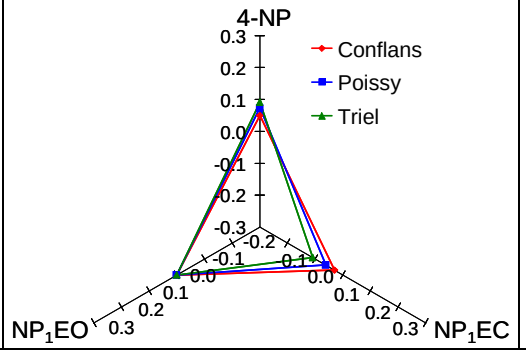
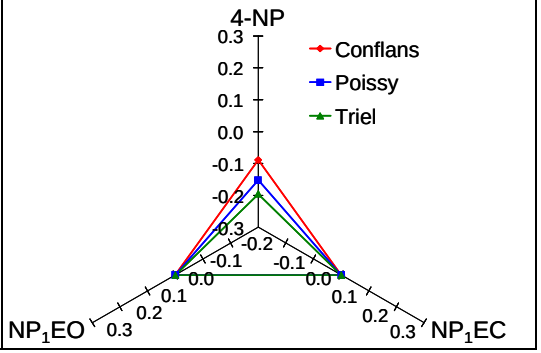
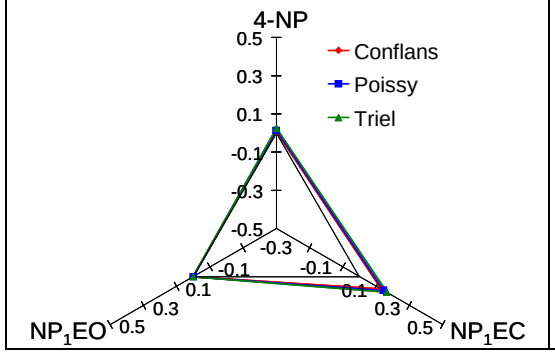
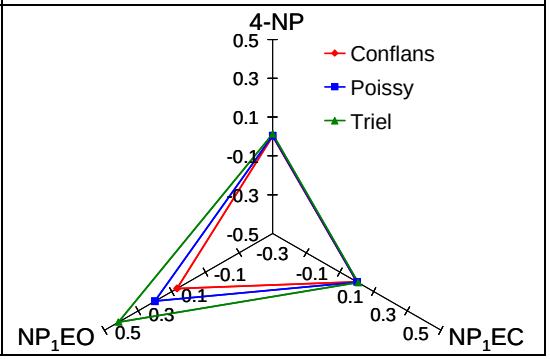
$\frac{dK_1}{K_1} = \pm 10\%$	$\frac{dK_2}{K_2} = \pm 40\%$	$\frac{dK_3}{K_3} = \pm 40\%$
		

Tableau IV-12 : Indices de sensibilité des sources diffuses de NP_1EO et NP_1EC (septembre 2011) sur les sorties du modèle ProSe

$\frac{d(Diffus\ NP_1EC)}{Diffus\ NP_1EC} = \pm 50\%$	$\frac{d(Diffus\ NP_1EO)}{Diffus\ NP_1EO} = \pm 50\%$
	

4.3 Simulation de l'année 2010, année de référence

Afin de vérifier l'efficacité du modèle ProSe pour simuler le comportement des 4-NP, NP_1EC et NP_1EO sur une année, nous avons décidé de tester les résultats obtenus pour le modèle entre Maisons-Laffitte et Meulan pour 2010. Cette année a été sélectionnée puisque des campagnes mensuelles sur la Seine à Bougival et Meulan ainsi que sur l'Oise y ont été menées. Grâce aux données disponibles sur Bougival et l'Oise nous pouvons simuler des chroniques annuelles de concentrations pour paramétrer les données d'entrée du modèle tandis que les mesures à Meulan nous permettrons de valider l'utilisation du modèle ProSe sur un an.

4.3.1 Evaluation de la performance du modèle

Pour déterminer l'aptitude d'un modèle hydrologique à simuler correctement les variations saisonnières inhérentes aux cours d'eau, (Nash et Sutcliffe 1970) ont mis au point un critère appelé critère de Nash-Sutcliffe. Dans notre cas, ce critère servira à déterminer l'efficacité du modèle à prédire les concentrations de 4-NP, NP_1EC, et NP_1EO dans la Seine et l'Oise pour l'année 2010. Ce critère exprime la différence relative entre l'erreur de la simulation testée et l'erreur d'une simulation de référence, définie par la moyenne des concentrations mesurées. Le critère de Nash-Sutcliffe (NS) se détermine à partir de l'Equation 16.

$$NS = 1 - \left(\frac{\sum \left(C^{\circ}_{Mes} - C^{\circ}_{Sim} \right)^2}{\sum \left(C^{\circ}_{Mes} - C^{\circ}_{Moy} \right)^2} \right)$$	**Equation 16**

Où C°_{Mes} est la concentration mesurée à une date donnée, C°_{Sim} est la concentration simulée à la même date et C°_{Moy} est la moyenne des concentrations mesurées en 2010. Ce critère sera appliqué pour évaluer la performance du modèle. Si NS est compris entre 0,7 et 1 alors que le modèle est très performant pour prédire les concentrations et leur cycle annuel. Si NS est compris entre 0,4 et 0,7, le modèle est plus performant pour prédire les concentrations annuelles que l'utilisation d'une valeur moyenne. Si NS est proche de zéro, alors le modèle utilisé n'est pas plus efficace qu'une valeur moyenne. Enfin, si NS est négatif, le modèle utilisé est moins performant qu'une moyenne annuelle pour prédire les concentrations mesurées.

4.3.2 Reconstruction des données d'entrée

Pour pouvoir alimenter le modèle ProSe, dans le but de simuler l'année 2010, les chroniques journalières de débits de la Seine à Paris et de l'Oise à Creil ont été obtenues sur le site de la banque hydro (http://www.hydro.eaufrance.fr/ ; Paris : station n° H5920010 ; Oise : station n° H7611010).

Pour simuler les chroniques annuelles de concentrations de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO, pour la Seine et l'Oise en 2010, nous avons déterminé les relations qui existent entre débits et concentrations des composés considérés (cf. : Chapitre III : § 7.4). Dans les cas du NP_1EC et du NP_1EO dans la Seine et l'Oise, une relation inverse entre la concentration et le débit nous a permis d'estimer une chronique annuelle de concentrations. Pour le 4-NP, aucune corrélation entre concentration et débit n'a pu être mise en évidence sur la Seine et l'Oise. Sans relation entre la concentration et le débit, il a été décidé de réaliser pour la Seine une interpolation linéaire passant par les points mesurés tandis que pour l'Oise une relation linéaire entre débit et flux a été utilisée.

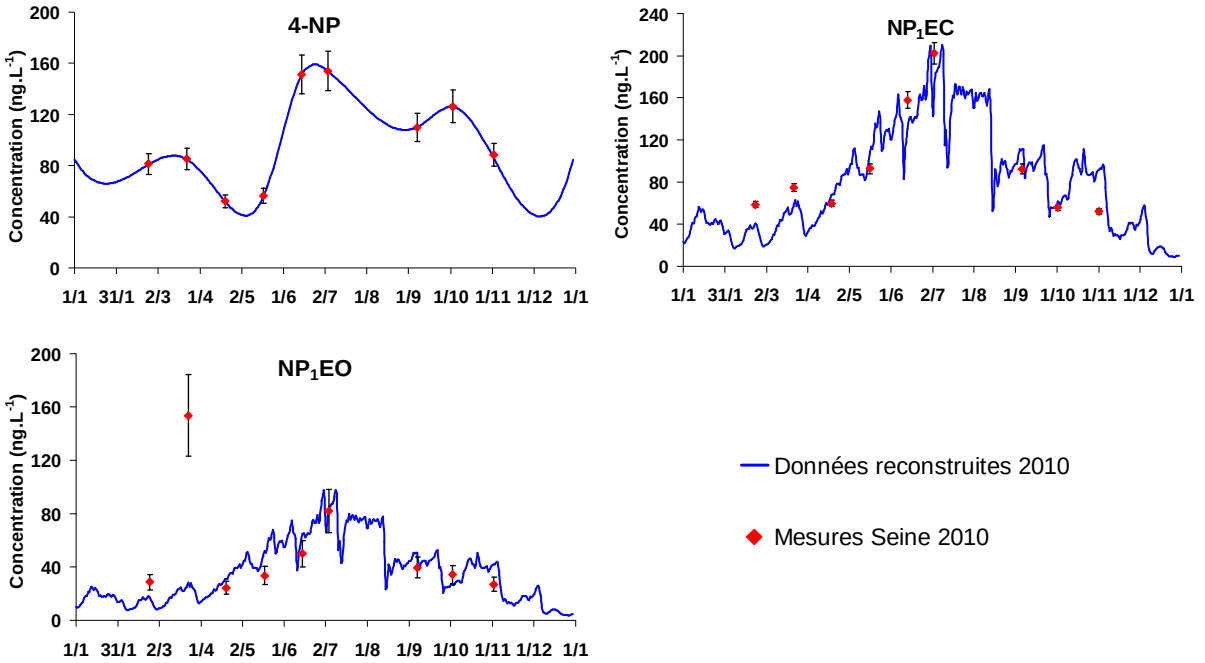


Figure IV-14 : Données et simulation 2010 de la Seine à Bougival

Les chroniques de concentrations de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO simulées à Bougival ainsi que les valeurs mesurées en 2010 sont visibles sur la Figure IV-14. Les relations concentration et débit pour le NP_1EC et NP_1EO permettent de déterminer de façon convenable les concentrations mesurées dans la Seine en 2010. Seul un point pour le NP_1EO sort de la simulation ; la forte concentration retrouvée à ce point pourrait provenir d'un apport ponctuel non maitrisé survenu avant le prélèvement. Les calculs réalisés pour déterminer la concentration du NP_1EC et du NP_1EO étant essentiellement basés sur des données de temps sec, nous sommes en mesure de représenter un cycle annuel des concentrations, mais dans l'incapacité de prendre en compte les sources ponctuelles (temps de pluie, déversement industriel accidentel).

Les critères de Nash-Sutcliffe du NP_1EC (NS = 0,83) et du NP_1EO (NS = 0,69), calculés sur l'année 2010, montrent que les rapports entre concentrations et débits sont très performants pour exprimer le cycle annuel des concentrations par rapport à l'utilisation d'une simulation moyenne (Tableau IV-13). Dans le cas du 4-NP, NS vaut 1 en raison de l'interpolation linéaire qui passe par l'ensemble des points mesurés. Nous garderons donc ces simulations pour exprimer les concentrations annuelles de temps sec dans la Seine à Maisons-Laffitte. De la même façon que pour la Seine, les concentrations sur l'Oise ont été estimées à partir des valeurs mensuelles mesurées en 2010. Les relations existant entre concentrations et débits, pour le NP_1EC, nous ont permis d'estimer une chronique annuelle pour l'Oise. Les concentrations mesurées et simulées pour l'Oise à la confluence avec la Seine sont indiquées sur la Figure IV-15.

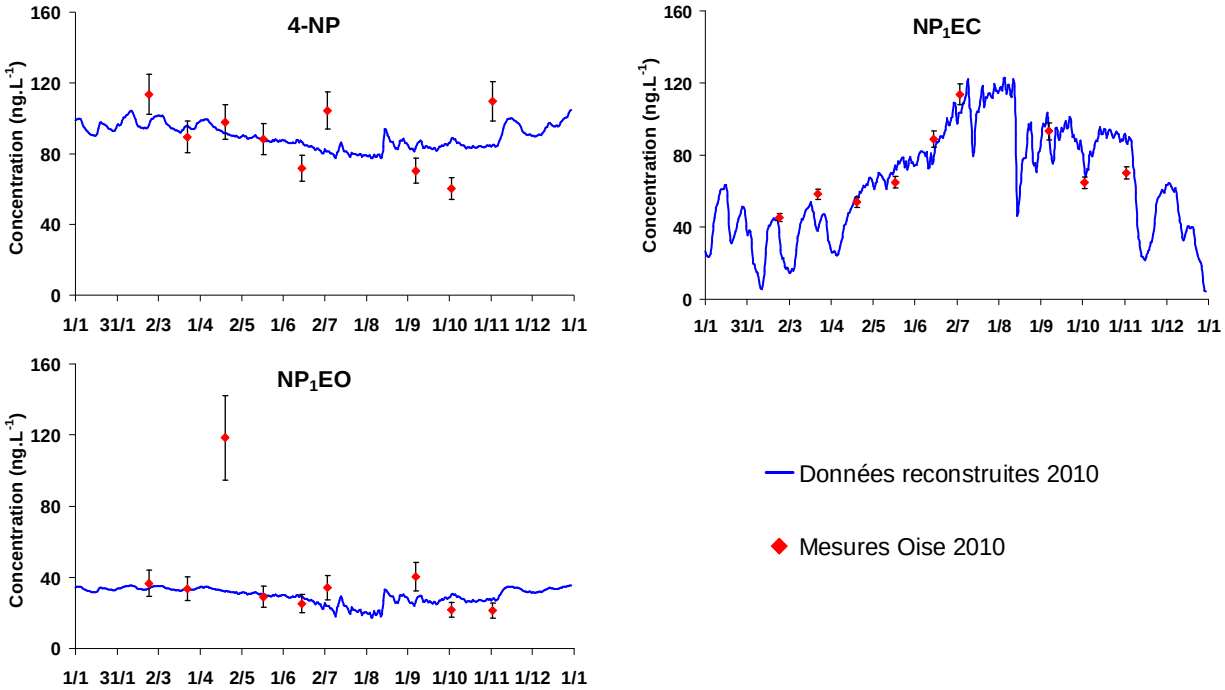


Figure IV-15 : Données et simulation 2010 de l'Oise à la confluence

Les concentrations annuelles de NP_1EO et 4-NP mesurées sur l'Oise ne présentent aucun cycle annuel prononcé contrairement au NP_1EC. Comme sur la Seine, une concentration en NP_1EO apparaît nettement supérieure à celle mesurée en moyenne révélant l'existence de sources ponctuelles. Le calcul du NS montre que la simulation du NP_1EC est très performante avec un NS de 0,78 (Tableau IV-13). Les NS du 4-NP et le NP_1EO, respectivement de 0,03 et -0,09, indiquent que la reconstruction n'est pas plus efficace qu'une valeur moyenne. Dans le cas du NP_1EO si la valeur maximale est retirée, le NS devient 0,61 signifiant que la simulation des concentrations est plus performante.

Les données disponibles sur le rejet de la STEP Seine Aval ont été obtenues en 2011. Considérant qu'entre 2010 et 2011 aucune modification technologique n'a été apportée à la station, les valeurs mesurées en 2011 peuvent être considérées comme similaires à celles de 2010. Bien que les concentrations mesurées dans le rejet de Seine Aval varient entre chaque campagne, aucune relation expliquant la variabilité annuelle n'a pu être déterminée. En conséquence, les concentrations mensuelles dissoutes de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO seront moyennées et considérées comme constantes au cours de l'année (4-NP : 198 $ng.L^{-1}$, NP_1EC : 842 $ng.L^{-1}$ et NP_1EO : 267 $ng.L^{-1}$). Le débit de la STEP est considéré comme constant et calculé sur la base du volume annuel total déversé sur l'année 2010 (19,3 $m^3.s^{-1}$).

4.3.3 Simulation des chroniques de concentrations 2010 à Meulan

A partir des simulations sur les données d'entrée, nous avons utilisé le modèle ProSe pour simuler une chronique de concentrations sur l'année 2010 à Meulan (PK : 750,1 km). Les chroniques ainsi simulées pourront être comparées aux concentrations mensuelles mesurées en 2010 au même point. Les constantes de biodégradation calées en juillet et septembre ont été successivement testées. Les résultats sont présentés Figure IV-16.

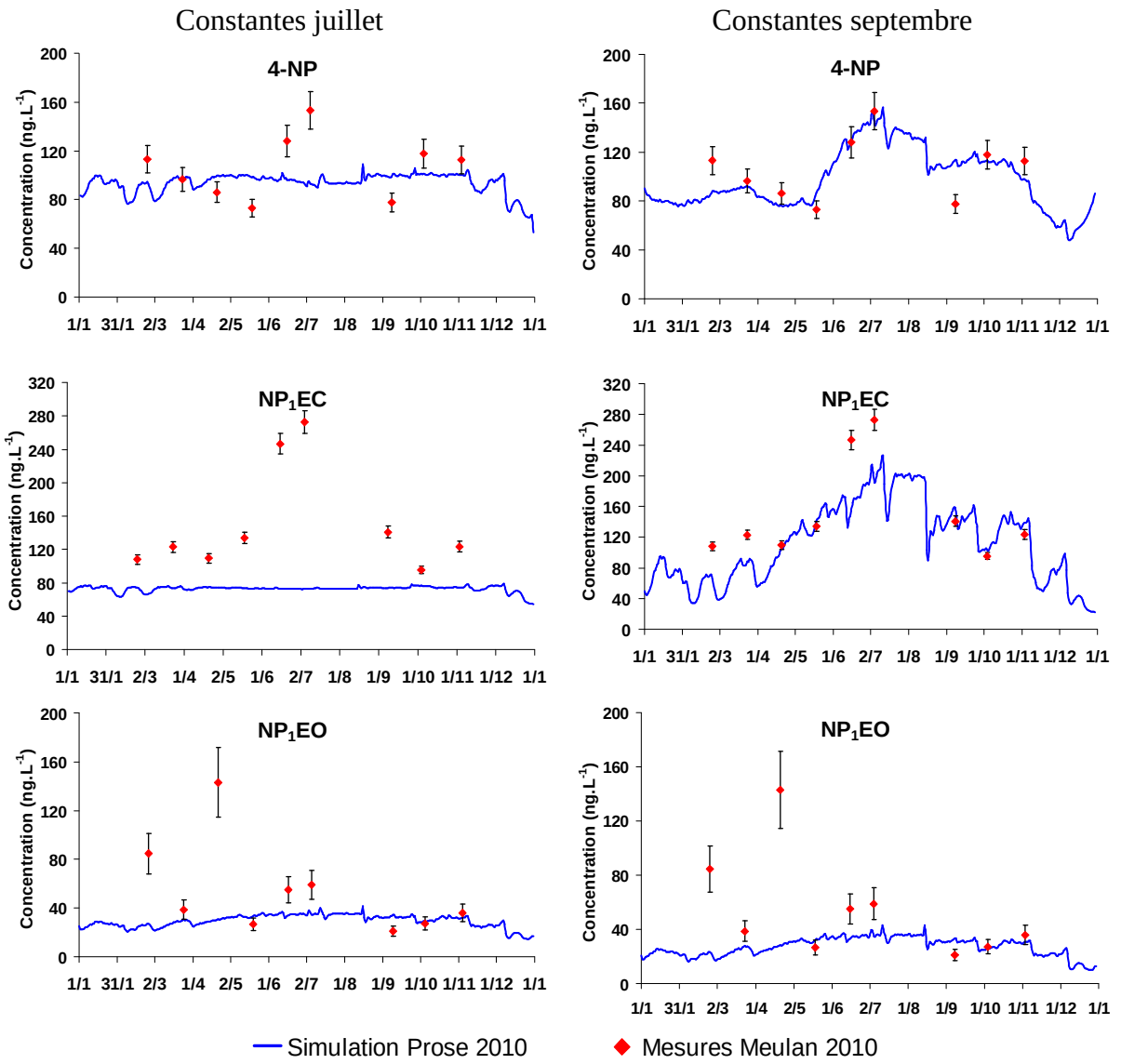


Figure IV-16 : Chroniques 2010 à Meulan simulées par ProSe comparées aux mesures

La simulation des concentrations de l'année 2010 à Meulan en utilisant les paramètres de juillet sous-estime fortement les concentrations mesurées et le cycle annuel des concentrations du NP_1EC n'est pas retranscrit par le modèle. Ces résultats montrent que les paramètres de juillet sont inappropriés pour expliquer le devenir du 4-NP, du NP_1EC et du NP_1EO dans la Seine durant une année. Si les paramètres de juillet permettent d'expliquer correctement le fonctionnement de la Seine dans son fonctionnement lors d'un bloom algal, ces paramètres ne peuvent être utilisés pour simuler une année complète.

Tableau IV-13 : Critères de Nash-Sutcliffe (NS) pour la simulation de l'année 2010

Points	Type simulation	4-NP	NP_1EC	NP_1EO
Bougival	Reconstruction	1	0,83	0,69
Oise	Reconstruction	0,03	0,78	-0,09
Meulan	Simulation ProSe (juillet)	-0,25	-1,64	-0,44
Meulan	Simulation ProSe (septembre)	0,55	0,44	0,61

Les résultats de simulation de l'année 2010 en utilisant les paramètres de la campagne de septembre montrent une estimation satisfaisante des concentrations mensuelles mesurées à Meulan en 2010 (Figure IV-16).

Dans le cas du NP_1EC, le modèle simule convenablement les concentrations au printemps et en automne-hiver, mais sous-estime les maximas estivaux. Cette sous-estimation provient probablement du fait que nous ne puissions considérer la variabilité du rejet de Seine Aval à partir des données disponibles. En effet, le NP_1EC est le produit nonylphénolique le plus concentré dans les rejets de STEP et nous avons constaté que la STEP de Seine Aval a un impact fort (surtout en été durant la saison d'étiage) sur les concentrations de NP_1EC mesurées en Seine en aval du rejet (cf. : Chapitre II : § 7.2.2).

Pour le 4-NP, les concentrations sont bien simulées pour l'année 2010, seules deux valeurs (février et septembre 2010) semblent ne pas être simulées correctement. De plus, le cycle annuel visible sur les mesures (bien que plus faible que pour le NP_1EC) est correctement retranscrit par le modèle.

Dans le cas du NP_1EO le modèle sous-estime les concentrations mesurées en 2010. Comme pour les données d'entrée, deux valeurs importantes sont visibles en février (85 $ng.L^{-1}$) et avril (143 $ng.L^{-1}$) et mal simulées. La forte concentration de février peut être rapprochée de sources de temps de pluie (environ 9 mm de pluie sont tombés sur l'IDF durant les 72h précédant la campagne) tandis que la forte concentration en avril est concordante avec celle de l'Oise mais non expliquée avec les données actuelles. Comme pour le NP_1EC, le modèle ne permet pas de simuler les valeurs maximales d'été, probablement en raison du rejet de Seine Aval considéré constant ou de la constante de biodégradation calculée en septembre 2011 (0,3 j^{-1}) qui peut surestimer la réelle biodégradation sur l'année.

Les critères de Nash-Sutcliffe (NS) calculés pour le modèle ProSe calibré avec les paramètres de septembre, sont de 0,55 pour le 4-NP, 0,44 pour le NP_1EC et-0,52 pour le NP_1EO si les valeurs de février et avril sont conservées, et 0,61 sans (Tableau IV-13). Dans le cas du NP_1EO, le critère négatif retrouvé en conservant les valeurs maximales souligne la difficulté pour calibrer et comprendre le devenir de ce composé dans la Seine. Pour le 4-NP et le NP_1EC, les NS, compris entre 0,4 et 0,6, montrent que les paramètres de la campagne de septembre permettent d'exprimer convenablement le cycle des concentrations retrouvé à Meulan. Toutefois, les critères inférieurs à 0,7 montrent que le modèle possède encore des limites dans l'explication des variations annuelles de concentrations à Meulan.

En conclusion, les données d'entrée du modèle ProSe ont pu être générées par simulation sur un an grâce aux relations existantes entre concentration (ou flux) des composés et débit de la Seine ou de l'Oise. Les critères de Nash-Sutcliffe, globalement proches ou supérieurs à 0,7 pour les simulations d'entrée, montrent que les ces dernières sont très performantes. En utilisant ces données d'entrée et les constantes de biodégradation estimées sur la base des mesures, nous avons mis en évidence que les paramètres de biodégradation calibrés en juillet sont inappropriés pour simuler l'année 2010 contrairement aux paramètres calibrés en septembre. Toutefois, les critères de Nash-Sutcliffe inférieurs à 0,7 montrent que le modèle ProSe, calibré avec les paramètres de septembre, peut progresser.

Le premier point limitant du modèle est le rejet de Seine Aval. Actuellement, les données disponibles sur le rejet de cette station ne nous permettent pas d'en déduire une variabilité annuelle et limitent donc la compréhension du cycle de concentration en aval (Meulan). Deuxièmement, la simulation pour l'année 2010 ne tient pas compte des sources de temps de pluie ou d'apports ponctuels non considérés (déversements industriels accidentels, trafic fluvial et autres) entre Maisons-Laffitte et Meulan. Ce point pourrait expliquer le biais du modèle par rapport à certaines valeurs maximales mesurées en Seine. Enfin, pour simuler une année complète, nous considérons que les constantes de biodégradation et les sources

diffuses sont constantes en hiver et en été. Or, Jonkers *et al.* (2005) ont observé que les constantes de biodégradation évoluent entre été et hiver. De plus, les fortes différences entre les paramètres obtenus en juillet et septembre montrent que la biodégradation des composés nonylphénoliques évolue selon les conditions de la Seine. Cette évolution peut ne pas être négligeable et la prendre en compte pourrait améliorer la simulation annuelle. Pour résoudre ce dernier point, une troisième campagne qui pourrait être menée en hiver pour évaluer les constantes de biodégradation en saison froide et donc affiner le modèle.

4.4 Scénarios prospectifs

Malgré les limites énoncées, le modèle ProSe calé avec les paramètres optimaux, est globalement performant pour prédire les chroniques annuelles de concentrations retrouvées à Meulan à partir des données d'entrée (Seine, Oise et Seine Aval). Nous utiliserons le modèle ProSe pour prédire les chroniques annuelles de concentrations en 4-NP et NP_1EC à Meulan aux horizons 2050 et 2100. Pour estimer ces chroniques, trois évolutions majeures ont été considérées sur le bassin de la Seine. La première évolution considérée concerne le débit de la Seine à Paris et de l'Oise à Creil suite au changement climatique. La seconde évolution est l'augmentation de la population de l'agglomération parisienne d'ici à 2050 et 2100. Enfin, la dernière évolution prise en compte est la modernisation de la STEP Seine Aval qui est déjà en cours.

4.4.1 Présentation des scénarios

a) Changement climatique

La première évolution prise en compte dans nos scénarios est l'évolution du débit de la Seine et de l'Oise aux horizons 2050 et 2100 provoquée par le changement climatique. Dans le cas du bassin de la Seine, le projet RExHySS, mené dans le cadre du PIREN-Seine, s'intéresse aux scénarios de changement climatique et à leur impact sur la ressource en eau dans la Seine (Ducharne *et al.* 2009). Dans ce projet, 21 scénarios de changement climatique ont été comparés pour déterminer les anomalies prédites en précipitation, évapotranspiration et température aux horizons 2050 et 2100 (Hachour *et al.* 2009). Les anomalies générées par les modèles météorologiques sont déterminées en comparant les valeurs moyennes mesurées entre 1970 et 2000 aux valeurs moyennes générées par les modèles aux horizons 2050 et 2100. Parmi les 21 modèles étudiés, deux, considérés comme extrêmes et antagoniste, le modèle RT_ARP_CONT_A1B (ARP) et le modèle MPI_ECHAM5_A1B (MPI), ont été retenus. Les anomalies générées par ces modèles climatiques sur les précipitations (précip.), l'évapotranspiration (ETP) et la température (T°) aux horizons 2050 et 2100 sont présentées dans le Tableau IV-14

Tableau IV-14 : Anomalies climatiques générées par les scénarios ARP et MPI

Scénarios	2050 Anomalie (%)			2100 Anomalie (%)		
	Précip.	ETP	T°	Précip.	ETP	T°
ARP_CONT_A1B	- 13,7	+ 18,2	+ 2,1	- 21,8	+ 16,4	+ 3,1
MPI_ECHAM5_A1B	+ 0,1	+ 13,1	+ 2,4	- 6,9	+ 25,7	+ 3,4

A l'horizon 2050, la majeure partie des modèles prédisent une diminution des précipitations moyennes. C'est le cas du modèle ARP qui prévoit la diminution la plus importante des précipitations (-13,7 %) par rapport à celles d'aujourd'hui. Au contraire, le modèle MPI est le seul à prédire une stabilité des précipitations moyennes d'ici à 2050 (+0,1 %). Pour l'évapotranspiration et la température moyenne tous les scénarios convergent

sur une augmentation de ces deux paramètres d'ici à 2050. A l'horizon 2100, une tendance similaire est observée entre les deux scénarios.

En définitive, les anomalies météorologique prédites par les modèles ARP et MPI ont permis au projet RExHySS de simuler des chroniques de débit moyen mensuel de la Seine à Paris et de l'Oise à Creil à l'horizon 2050 (2048 - 2058) et pour l'horizon 2100 (2088 - 2098). Ces chroniques de débits moyens mensuels nous ont permis de déterminer l'anomalie de débit prédite pour chaque mois aux horizons 2050 et 2100 Dans un premier temps, des anomalies préliminaires ont été calculées par différence entre les débits moyens mensuels prédits aux horizons 2050 et 2100 et les débits moyens mensuels de référence mesurés entre 1990 et 2000. Ces anomalies préliminaires ont, ensuite, été corrigées par rapport aux anomalies que les modèles ARP et MPI génèrent en simulant la décennie 1990 - 2000. Les anomalies corrigées permettent de s'affranchir des erreurs des modèles sur les débits actuels et, ainsi, d'exprimer les différences réelles que prédisent les modèles ARP et MPI aux horizons 2050 et 2100. Ces anomalies (exprimées en %) sont indiquées dans le Tableau IV-15.

Tableau IV-15 : Anomalies (%) de débit de la Seine et l'Oise aux horizons 2050 et 2100 selon les scénarios ARP et MPI.

	Seine					Oise				
	Référence	ARP		MPI		référence	ARP		MPI	
	1990 2000	2050	2100	2050	2100	1990 2000	2050	2100	2050	2100
	Débit ($m^3.s^{-1}$)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Débit ($m^3.s^{-1}$)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Anomalie (%)
Janvier	515	- 5,0	- 6,7	- 33,4	- 44,1	179	- 17,4	-4,7	- 14,0	- 27,0
Février	487	+ 9,8	+ 28,9	- 20,7	- 22,0	175	+ 3,7	+ 29,2	+ 11,6	- 6,9
Mars	433	+ 29, 8	- 4,1	+ 3,7	+ 9,5	154	+ 13,7	- 1,5	+ 2,5	+ 3,3
Avril	338	- 17,1	- 27,7	+ 43,5	+ 11,5	127	- 25,2	- 37,0	+ 14,6	- 4,7
Mai	239	- 64,7	- 64,7	+ 16,8	- 33,6	88	- 43,2	- 52,9	- 4,4	- 29,5
Juin	153	- 52,8	- 60,1	- 14,9	- 29,2	64	- 36,7	- 48,0	+ 0,3	- 28,2
Juillet	144	- 24,3	- 42,2	+ 7,8	- 27,5	51	- 29,1	- 38,4	+ 6,1	- 25,4
Août	126	- 36,7	- 50,3	+ 5,2	- 32,6	39	- 52,8	- 56,6	- 12,2	- 37,6
Septembre	146	- 40,8	- 41,7	- 15,4	- 36,3	41	- 39,6	- 39,5	- 15,4	- 34,2
Octobre	211	- 37,3	- 45,8	- 21,6	- 62,2	50	- 33,4	- 42,8	- 41,7	- 59,4
Novembre	314	- 29,6	- 39,3	- 20,5	- 61,7	81	- 30,6	- 31,9	- 22,4	- 49,3
Décembre	439	- 21,9	- 30,0	21,8	- 12,0	148	- 31,0	- 35,0	+ 7,2	- 19,0

Les anomalies calculées révèlent que le modèle ARP estime aux horizons 2050 et 2100 les plus fortes baisses de débit par rapport à aujourd'hui. Les données du Tableau IV-15 montrent également que les débits moyens mensuels du printemps (février, mars, avril) ont tendance à augmenter par rapport à ceux d'aujourd'hui (de +3 % à +30 %). Au contraire, les débits de l'automne sont ceux qui subissent les plus fortes diminutions en 2050 et 2100 (de -40 % à -60%). Ces résultats sont annoncés dans les conclusions du rapport du projet RExHySS qui prédit, qu'en 2050 et 2100, les périodes de hautes eaux se décaleraient de janvier à mars, tandis que les étiages estivaux se poursuivraient jusqu'en automne (octobre) (Ducharne *et al.* 2009).

A partir des anomalies mensuelles générées par les modèles ARP et MPI, nous avons pu déterminer une chronique d'anomalies journalières de débits aux horizons 2050 et 2100 par interpolation linéaire entre deux mois. Ensuite, en pondérant une chronique journalière de référence (moyenne entre 1990 et 2000) par les anomalies calculées, nous avons pu déterminer des chroniques journalières de débits aux horizons 2050 et 2100. Les chroniques de débit de la Seine à Paris en 2050 pour les scénarios ARP et MPI sont représentées sur la Figure IV-17 et comparées à la chronique 2010.

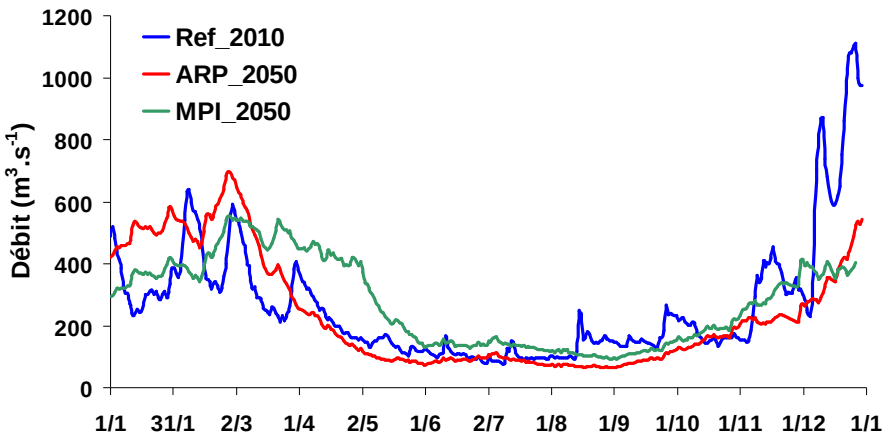


Figure IV-17 : Chroniques annuelles de débits simulés à l'horizon 2050 de la Seine à Paris

La chronique de débit de l'année 2010 est particulière en comparaison à la décennie 1990 - 2000 avec une période de hautes eaux allant jusqu'en avril et un étiage estival long. Toutefois, la caractéristique la plus marquante de l'année 2010 est la crue importante du mois de décembre où les débits dépassent 1 000 $m^3.s^{-1}$ à Paris. Les chroniques de débit de la Seine à Paris à l'horizon 2100 et de l'Oise à Creil aux horizons 2050 et 2100 sont visibles en annexe (Annexe 2 ; Annexe 3 ; Annexe 4).

Parallèlement à une évolution des débits, une évolution de la température de l'eau est vraisemblable. Elle n'a pas été considérée dans les scénarios malgré les conséquences probables sur les cinétiques de biodégradation.

b) Evolution de la population francilienne

La seconde évolution considérée dans les scénarios est l'évolution de la population de l'agglomération parisienne aux horizons 2050 et 2100.

Une étude du Conseil Economique, Social et Environnemental Régional d'Île-de-France (CESER 2010) s'appuyant sur les travaux de l'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE) estime le nombre d'habitants de l'agglomération parisienne en 2050 entre 11,5 millions d'habitants (hypothèse basse) et 14,8 millions d'habitants (hypothèse haute) (Rapport INSEE 2010). Un scénario médian prévoit que la population francilienne atteindrait 13,1 millions d'habitants d'ici à 2050. Les variations dans les scénarios d'évolution démographique sont essentiellement dues aux incertitudes concernant la fécondité, la mortalité et l'immigration d'ici à 2050. Ainsi selon les scénarios, la population de l'agglomération parisienne pourrait, d'ici à 2050, ne pas s'accroître (hypothèse basse) ou croître de 27,6 % (hypothèse haute) par rapport à la population recensée en 2009. Dans le cas du scénario médian, la croissance de population par rapport au recensement de 2009 serait de 11,7 % en 2050.

A l'heure actuelle aucune étude ne fait de prévision de croissance de la population francilienne à l'horizon 2100 car trop de paramètres devraient être pris en compte. L'étude donnant une estimation de la population francilienne la plus prospective s'arrête en 2050 (CESER 2010). Par conséquent, l'évolution de la population en 2100 a été estimée par extrapolation en fonction des scénarios déjà existants pour l'horizon 2050 et des prévisions d'évolution de la population pour 2020, 2030 et 2040 selon le modèle démographique « Omphale 2010 ». Ainsi, selon une hypothèse basse, la population francilienne pourrait être de 11,6 millions d'habitants en 2100, tandis que l'hypothèse haute prédit une population de 18,3 millions d'habitants. Le scénario médian, basé sur les scénarios centraux de l'INSEE

prédit que la population francilienne serait de 14,7 millions d'habitant en 2100 soit une augmentation de 26 % par rapport à 2009.

Afin d'éviter la multiplication des simulations pour les années 2050 et 2100, seuls les scénarios médians (+11,7 % en 2050 et + 26 % en 2100) seront conservés par la suite.

c) Impact de la population sur le volume d'eau usée traitée

En supposant que le volume d'eaux usées généré par habitant ne diminue pas aux horizons 2050 et 2100, une augmentation de 11,7 % de la population francilienne entraînerait une augmentation de 11,7 % du volume d'eau usée. Les augmentations de volume aux horizons 2050 et 2100 (respectivement 11,7 % et 26 %) seront réparties sur les différentes STEP du SIAAP en fonction de la proportion d'eau qu'elles traitent actuellement. Au final, les volumes estimés d'eau usée que chaque STEP du SIAAP traiterait en 2050 et 2100 sont indiqués dans le Tableau IV-16.

Tableau IV-16 : Volumes prévisionnels traités par les STEP du SIAAP en 2050 et 2100

	Débit moyen journalier ($m^3.s^{-1}$)					
	SAM	MAV	SEC	SAV	SEG	Total
2000 - 2010	4,5	0,4	2,6	19,3	0,6	27,4
2050	5,2	0,5	3,0	22,6	0,7	32,1
2100	5,7	0,5	3,2	24,3	0,8	34,5

Les estimations montrent que l'évolution du volume traité quotidiennement engendrerait essentiellement une augmentation du volume traité à Seine Aval. Pour les STEP situées avant le point amont de notre simulation, Seine Amont, Seine Centre et Marne Aval, les évolutions de débit entre aujourd'hui et 2100 sont respectivement de 1,2 $m^3.s^{-1}$, 0,1 $m^3.s^{-1}$ et 0,7 $m^3.s^{-1}$, augmentations faibles comparées au débit de la Seine à Paris (débit minimal : 70 $m^3.s^{-1}$). Nous ferons donc l'hypothèse que l'augmentation du débit rejeté par ces STEP ne devrait pas avoir d'impact majeur sur le site amont (Bougival), et les relations entre débits et concentrations qui existent aujourd'hui seront conservées. Au contraire, le Tableau IV-16 révèle que les volumes rejetés à Seine Aval augmenteraient fortement d'ici à 2100. Pour pouvoir gérer le surplus de population, la station passerait de 19,3 $m^3.s^{-1}$ d'eau traitée aujourd'hui, à 22,6 $m^3.s^{-1}$ en 2050 et 24,3 $m^3.s^{-1}$ en 2100. Ces volumes seront pris en compte dans les scénarios aux horizons 2050 et 2100.

d) Optimisation de la STEP Seine Aval

La dernière évolution considérée dans ces scénarios prospectifs est l'optimisation du traitement des eaux usées de la STEP de Seine Aval.

Dans le premier scénario, considéré comme scénario de référence, nous supposons que la station de Seine Aval n'aurait subi aucune amélioration de son traitement aux horizons 2050 et 2100. Par conséquent, les concentrations utilisées pour 2050 et 2100 sont les médianes observées en 2011.

Pour le second scénario, nous considérons que les quatre files de Seine Aval seront modernisées et présenteront des performances équivalentes à celles de Seine Centre. Ainsi, les valeurs de concentrations attribuées au rejet de Seine Aval dans ce scénario, seront les médianes retrouvées en 2011 à Seine Centre (la station la plus performante actuellement), soit 85 $ng.L^{-1}$ pour le 4-NP, 214 $ng.L^{-1}$ pour le NP_1EC, et 74 $ng.L^{-1}$ pour le NP_1EO.

Ces deux scénarios nous permettrons d'évaluer l'impact de l'optimisation de la station de Seine Aval sur les concentrations simulées à Meulan aux horizons 2050 et 2100 par le modèle ProSe.

En conclusion, quatre simulations ont été réalisée pour l'année 2050 et quatre pour l'année 2100 en combinant deux scénarios météorologiques, un scénario d'évolution démographique et deux scénarios sur le rejet de Seine Aval. Les noms et les caractéristiques des huit scénarios construits sont rassemblés dans le Tableau IV-17.

Tableau IV-17 : Noms et caractéristiques des scénarios exploités

Années	Noms	Scénarios climatiques	Seine Aval	Croissance Population
2050	ARP_ref_2050	RT_ARP_CONT_A1B	non optimisée	+ 11,7 %
2050	ARP_op_2050	RT_ARP_CONT_A1B	optimisée	+ 11,7 %
2050	MPI_ref_2050	MPI_ECHAM5_A1B	non optimisée	+ 11,7 %
2050	MPI_opt_2050	MPI_ECHAM5_A1B	optimisée	+ 11,7 %
2100	ARP_ref_2100	RT_ARP_CONT_A1B	non optimisée	+ 26 %
2100	ARP_op_2100	RT_ARP_CONT_A1B	optimisée	+ 26 %
2100	MPI_ref_2100	MPI_ECHAM5_A1B	non optimisée	+ 26 %
2100	MPI_opt_2100	MPI_ECHAM5_A1B	optimisée	+ 26 %

4.4.2 Exploitation des scénarios

a) 2050

Les chroniques de concentrations de 4-NP et NP_1EC, simulées selon les quatre scénarios établis pour 2050, sont exposées dans la Figure IV-18. Ces chroniques de concentrations sont comparées aux chroniques de référence de 2010.

Dans le cas du scénario de référence pour Seine Aval, les résultats de la Figure IV-18 révèlent, pour le scénario climatique ARP, que les concentrations de NP_1EC sont plus importantes que celles simulées en 2010 en mai et juin (entre 160 $ng.L^{-1}$ et 220 $ng.L^{-1}$) et entre août et octobre (médiane : 248 $ng.L^{-1}$). Pour le scénario MPI, les concentrations simulées de NP_1EC sont du même ordre de grandeur qu'en 2010, seules les valeurs maximales sont décalées de juillet - août en 2010 vers septembre - octobre en 2050. Les ratios entre les concentrations de NP_1EC en 2050 et 2010 sont reportés sur la Figure IV-19. Pour le scénario ARP, les ratios calculés montrent qu'entre les mois d'avril et de décembre les concentrations de NP_1EC simulées en 2050 sont en moyenne 1,5 fois plus importantes que celles de 2010 (avec un maximum à 2,7). Pour le scénario MPI, les ratios calculés jusqu'au mois d'août sont globalement proches ou inférieurs à 1 (moyenne 0,8) tandis qu'à partir du mois d'août (jusqu'en décembre) les ratios augmentent au-delà de 1 mais restent inférieurs à ceux du scénario ARP (moyenne 1,3). Finalement dans le cas du NP_1EC, les concentrations retrouvées à Meulan pourraient évoluer fortement (1,5 fois) dans le cas du scénario climatique ARP, le plus extrême, ou pourraient ne subir que peu d'évolution dans le cas du scénario climatique MPI.

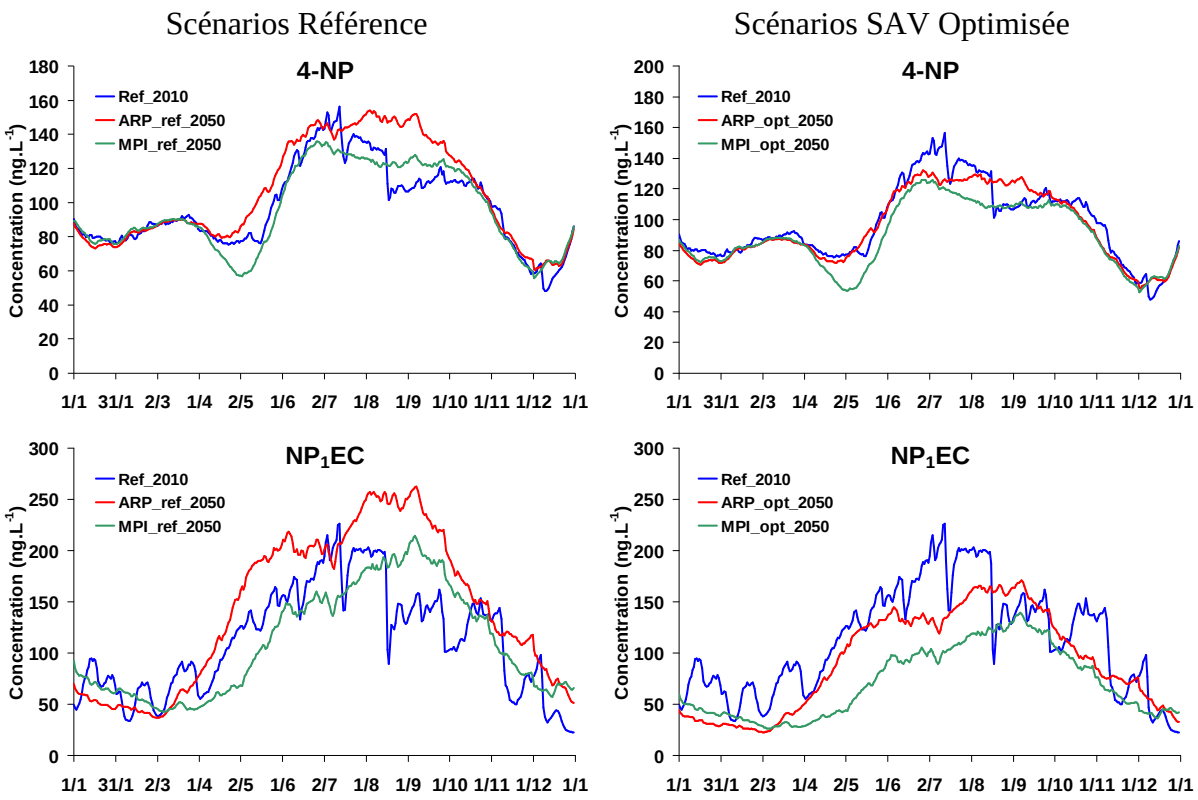


Figure IV-18 : Chroniques annuelles des concentrations de NP_1EC et 4-NP à Meulan à l'horizon 2050

Pour le 4-NP, les évolutions de concentrations à Meulan, simulées selon le scénario ARP, sont moins marquées que pour le NP_1EC et ne sont visibles qu'entre les mois de juillet et octobre. Les ratios des concentrations calculés entre 2050 et 2010 sont indiqués en Annexe 5 et montrent qu'entre août et octobre, selon le scénario ARP, la concentration de 4-NP est 1,2 fois plus importante qu'en 2010. Pour le reste de l'année les ratios sont très proches de 1, voire inférieurs, révélant que seule la période d'étiage pourrait avoir un impact sur les concentrations retrouvées à Meulan. Dans le cas du scénario MPI, moins extrême que le scénario ARP, les concentrations retrouvées à Meulan sont identiques à celles estimées pour 2010. Les ratios pour ce scénario sont inférieurs à 1 entre les mois d'avril et août. En définitive, les changements climatiques prévus par les scénarios ARP et MPI n'engendreraient que peu de variations pour les concentrations de 4-NP par rapport à l'année de référence. De plus, les concentrations annuelles de 4-NP en 2050, selon le scénario MPI (moyenne : 95 $ng.L^{-1}$) et ARP (105 $ng.L^{-1}$), resteraient inférieures aux normes de qualité environnementale fixées par la Directive 2008/105/CE (NQE-MA : 300 $ng.L^{-1}$).

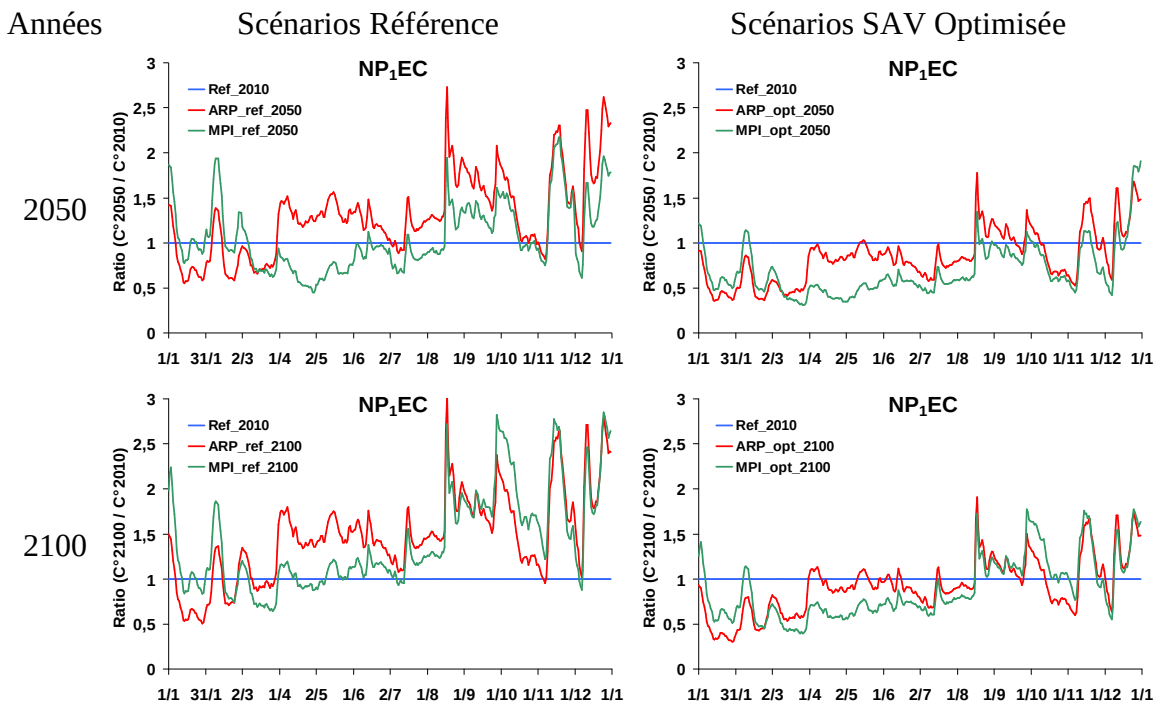


Figure IV-19 : Ratios des concentrations de NP_1EC prédites aux horizons 2050 et 2100 sur celles de 2010

Avec Seine Aval optimisée, les scénarios révèlent un impact important sur les concentrations de NP_1EC, mais moindre dans le cas du 4-NP. Pour le NP_1EC, la Figure IV-18 montre que les concentrations simulées avec le scénario climatique ARP subiraient de fortes diminutions et ne dépasseraient plus celles de 2010 (ratio moyen : 0,84). La valeur maximale de concentrations de NP_1EC passerait de 263 ng.L^{-1} dans le scénario de référence à 171 ng.L^{-1} dans le scénario optimisé, tandis que la valeur moyenne évoluerait de 143 ng.L^{-1} à 93 ng.L^{-1} (soit une diminution de 34%). En début d'année, les concentrations de NP_1EC de 2050 pourraient être divisées par 1,5 par rapport aux concentrations de 2010 (Moy_{ref} : 93 ng.L^{-1} ; Moy_{opt} : 60 ng.L^{-1}) grâce à l'amélioration du traitement de Seine Aval.

Pour le 4-NP, l'optimisation de la STEP Seine Aval n'aurait qu'un impact mineur sur les concentrations retrouvées à Meulan. Seule la période d'étiage (août - octobre) serait impactée (passant d'un ratio moyen de 1,2 à 1,07 pour ARP et de 1,07 à 0,95 pour MPI). Finalement, les concentrations de 4-NP simulées en 2050 selon les scénarios ARP_opt_2050 et MPI_opt_2050 présentent un profil annuel similaire à celui de 2010 révélant que l'optimisation de Seine Aval n'améliorerait pas la qualité de la Seine, mais compenserait les évolutions engendrées par les changements climatiques et l'évolution de la population francilienne.

b) 2100

Les chroniques de concentrations annuelles de 4-NP et NP_1EC à Meulan à l'horizon 2100 sont présentées sur la Figure IV-20.

Pour le scénario de référence Seine Aval en 2100, la Figure IV-20 révèle que les profils annuels de NP_1EC présenteraient une forte augmentation des concentrations à Meulan pendant l'étiage (entre juillet et novembre). Dans le scénario ARP_ref_2100, le profil de concentration est similaire à celui de l'année 2050, bien que les concentrations soient légèrement plus élevées en 2100 qu'en 2050 (Max_{2050} : 263 ng.L^{-1} ; Max_{2100} : 299 ng.L^{-1}). Selon ce scénario, le ratio des concentrations par rapport à 2010, entre les mois d'avril et décembre, serait en moyenne de 1,7 (contre 1,5 en 2050) avec un maximum à 3,0 (2,7 en 2050) (Figure IV-19). La comparaison des ratios de 2100 et 2050, pour le scénario ARP_ref,

montrent une faible évolution entre les deux projections. Cette faible évolution provient du fait que selon le modèle ARP_CONT_A1B, les bouleversements majeurs générés par le changement climatique interviendraient avant 2050 et que les changements climatiques seraient moins importants entre 2050 et 2100.

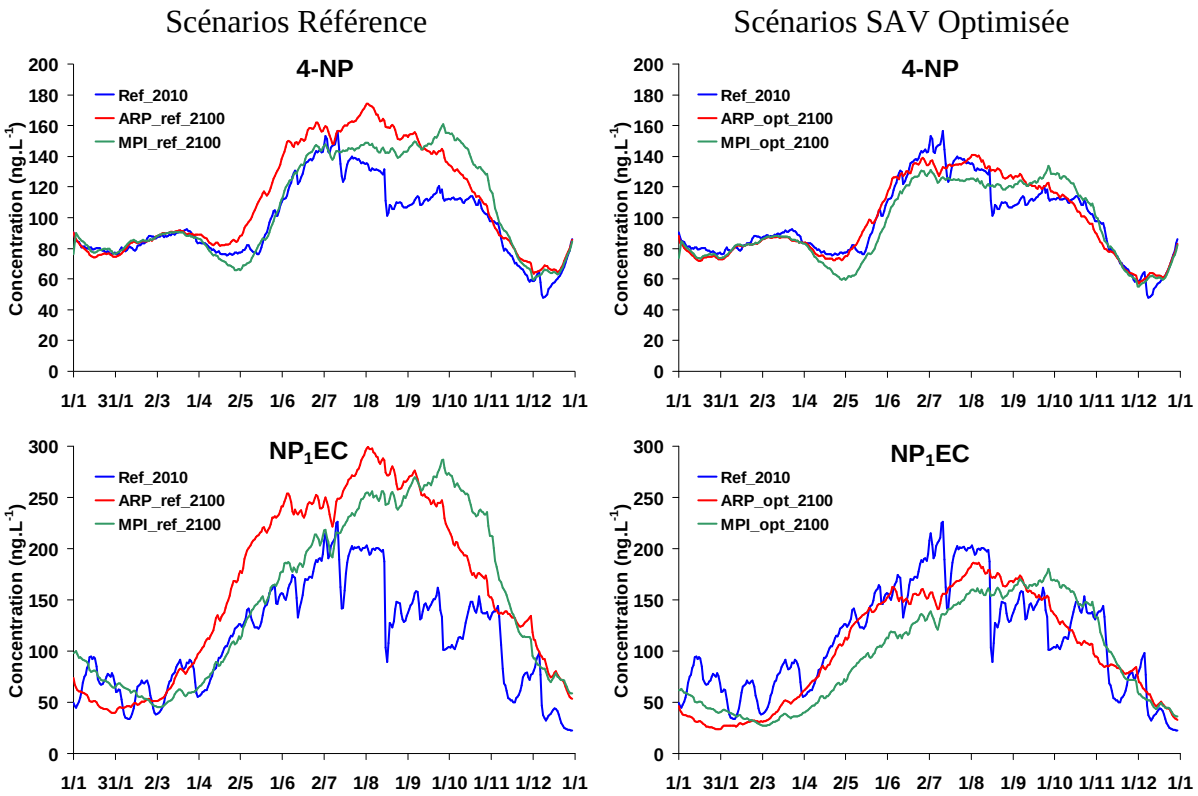


Figure IV-20 : Chroniques annuelles des concentrations de NP_1EC et 4-NP à Meulan à l'horizon 2100

Par contre, dans le cas du scénario MPI_ref_2100, une forte augmentation des concentrations de NP_1EC durant la période d'étiage (entre juillet et novembre) par rapport à 2010 est observée. La comparaison des profils des scénarios MPI_ref en 2050 et 2100 souligne une forte évolution entre ces deux horizons (Max_{2050} : 214 ng.L^{-1} ; Max_{2100} : 287 ng.L^{-1}) (Figure IV-20). Cette évolution est également visible sur les ratios moyens déterminés entre juillet et novembre (Figure IV-19). Ainsi, contrairement au modèle ARP, le modèle MPI prévoit que la plupart des changements climatiques prévus pour 2100 interviendraient entre 2050 et 2100 engendrant cette forte évolution du profil de concentrations de NP_1EC en 2100.

Selon le scenario de référence, les concentrations en 4-NP devraient évoluer comme les concentrations de NP_1EC. Dans le cas du modèle ARP, l'évolution est faible et notable essentiellement durant l'étiage prolongé en octobre. Le ratio moyen entre juillet et octobre passerait de 1,2 en 2050 à 1,3 en 2100 (Figure IV-19). Dans le cas du scénario MPI, l'évolution des concentrations durant la période d'étiage est plus importante (Annexe 5). Toutefois, malgré l'évolution des concentrations en étiage, les valeurs simulées pour l'année 2100, avec les scénarios de référence ARP_ref_2100 et MPI_ref_2100, ne dépasseraient pas la norme de qualité environnementale (NQE-MA : 300 ng.L^{-1} en moyenne annuelle). La concentration moyenne annuelle serait de 112 ng.L^{-1} et de 106 ng.L^{-1} pour le scénario MPI_ref_2100.

L'optimisation de la STEP Seine Aval, à l'horizon 2100, diminuerait grandement les concentrations de NP_1EC simulées à Meulan selon les scénarios ARP et MPI. Cette diminution est visible sur les concentrations maximales qui avoisineraient 300 ng.L^{-1} dans les

scénarios de référence tandis que l'optimisation de Seine Aval les limiterait à 180 ng.L^{-1}. A l'échelle annuelle, le ratio moyen entre les concentrations de NP_1EC de 2100 et 2010 diminuerait fortement passant de 1,5 dans les scénarios de référence à 0,9 pour les cas optimisés (Figure IV-19). Ainsi, malgré les forts changements climatiques prévus d'ici à 2100, l'optimisation de Seine Aval permettrait de limiter fortement l'impact de la STEP à Meulan et réduirait sensiblement les chroniques de concentration de NP_1EC.

Pour le 4-NP, l'optimisation de la station de Seine Aval limiterait également l'influence de la période d'étiage sur les concentrations simulées à Meulan (Annexe 5). Toutefois, contrairement au NP_1EC, l'optimisation de Seine Aval ne modifierait que faiblement le ratio annuel entre les concentrations simulées en 2100 et celles de 2010 (ratio de 1,1 pour les scénarios références et 1,0 pour les cas optimisés). Finalement, le passage en biofiltration de Seine Aval limiterait les effets du changement climatique et permettrait aux chroniques de concentrations de demeurer proches de celles de 2010.

In fine, l'étude des scénarios aux horizons 2050 et 2100 a révélé que, si la STEP de Seine Aval ne subissait aucune évolution, les changements climatiques pourraient avoir un impact fort sur les concentrations de NP_1EC simulées à Meulan en période d'étiage. Pour le 4-NP l'impact des changements climatiques est plus restreint que pour le NP_1EC probablement à cause des sources diffuses. Toutefois, l'optimisation de la STEP Seine Aval permettrait de limiter fortement l'influence des changements climatiques et des étiages prolongés en raison de la forte diminution des concentrations rejetées par la STEP (de 842 à 214 ng.L^{-1} pour le NP_1EC et de 113 ng.L^{-1} à 85 ng.L^{-1} pour le 4-NP). Grâce à l'optimisation de la STEP Seine Aval, les chroniques de concentrations de 4-NP et NP_1EC simulées pour 2050 et 2100 seraient proches de celles de l'année de référence 2010.

5 Conclusions

Ce chapitre a permis d'appréhender par modélisation le devenir des alkylphénols (4-NP, NP_1EC et NP_1EO) dans un linéaire de Seine situé en aval de Paris, entre Maisons-Laffitte et Meulan.

Tout d'abord, à partir des deux campagnes, nous avons pu estimer les constantes de biodégradation des trois composés dans la Seine. Ces constantes se sont révélées plus fortes en juillet (4-NP : 2,5 j^{-1} et NP_1EC : 3,3 j^{-1}) qu'en septembre (4-NP : 0,15 j^{-1} et NP_1EC : 0,1 j^{-1}). Alors que la campagne de septembre s'est déroulée dans un fonctionnement biogéochimique « normal », en juillet un bloom algal a été noté à Bougival, stimulant la production bactérienne et la biodégradation des alkylphénols. La comparaison des temps de demi-vie a mis en évidence qu'en juillet la biodégradation est le facteur qui va contrôler le devenir des 4-NP, NP_1EC et NP_1EO dans la Seine. En septembre, l'importance de la biodégradation diminue et la contribution du transport dissous dans le devenir des alkylphénols dans le bief étudié augmente. L'étude de la sensibilité du modèle vient renforcer cette hypothèse.

Dans un second temps, la simulation du linéaire de Seine durant l'année 2010 a montré que selon le critère de Nash-Sutcliffe, les paramètres de biodégradation obtenus durant la campagne de septembre sont performants pour évaluer le cycle annuel des concentrations de 4-NP, NP_1EC et NP_1EO à Meulan. Toutefois, cette première version du modèle pourrait être complétée par la prise en compte d'autres processus et d'autres sources (tems de pluie).

Enfin, l'étude de scénarios prospectifs, aux horizons 2050 et 2100, a mis en évidence que le changement climatique et la croissance de la population francilienne pourraient engendrer des impacts sur les concentrations de 4-NP et NP_1EC à Meulan en 2050 et en 2100 (augmentation des concentrations d'un facteur 1,5 à 3). Cependant, l'amélioration technologique du traitement de la station d'épuration de Seine Aval (passage en biofiltration de type Seine Centre) pourrait limiter fortement les impacts du changement climatique et de l'évolution démographique.

En perspective de ce travail, il serait intéressant de réaliser de nouvelles campagnes dédiées à la modélisation afin de consolider les constantes obtenues sous différentes conditions physico-chimiques et biogéochimiques, mais également de tester des conditions hivernales pour évaluer le contraste avec les campagnes estivales. De plus, l'exutoire du bassin amont de la Seine, étudié dans le cadre du PIREN-Seine, est situé à Poses. Un futur travail pourrait permettre de modéliser la Seine jusqu'à cet exutoire et ainsi confirmer la biodégradation sur un transept plus long de la Seine.

Chapitre V : Evaluation des flux annuels

1 Introduction

Les résultats des chapitres précédents ont permis d'acquérir de nombreuses informations sur les contaminations des zones urbaines et des zones anthropisées mais moins imperméabilisées (Orgeval) pour les alkylphénols et le BPA. Le premier l'objectif de ce chapitre est d'apporter une première estimation des flux exportés par la Seine au niveau de Meulan (exutoire de l'agglomération parisienne) et ceux émis par les sources urbaines étudiées (rejets de STEP, SUTP, eaux des exutoires pluviaux) en 2010. Etant donné les niveaux d'incertitude sur les concentrations et d'autres lacunes sur les données disponibles (volume des différentes sources, spatialisation des données, fréquence d'échantillonnage et échelle des processus), l'idée de ce chapitre est d'encadrer les valeurs des flux. A l'heure actuelle, un bilan des flux pour les alkylphénols et le bisphénol A n'est pas envisageable. Cette évaluation permettra de mieux cerner l'influence des sources urbaines sur les flux de bisphénol A et d'alkylphénols en Seine. Le second objectif est d'utiliser les résultats des simulations de l'année 2010 et des horizons 2050 et 2100 à Meulan pour estimer les évolutions des flux de la Seine en fonction des différents scénarios étudiés précédemment.

Pour cela, ce chapitre est scindé en trois parties.

1. Dans la première partie, le calcul des flux annuels de la Seine et des sources urbaines pour l'année 2010 sont détaillées.
2. Dans une deuxième partie, les flux annuels retrouvés en Seine et les sources urbaines sont exposés puis comparés pour évaluer l'impact de l'agglomération sur les flux en Seine.
3. Dans une dernière partie, les chroniques de flux de 4-NP et de NP_1EC obtenues à partir des simulations des années 2010, 2050 et 2100 sont présentées, sur la base des quatre scénarios 2050 (ARP_ref_2050 ; MPI_ref_2050 ; ARP_opt_2050 ; MPI_opt_2050) et des quatre scénarios 2100 (ARP_ref_2100 ; MPI_ref_2100 ; ARP_opt_2100 ; MPI_opt_2100), définis au Chapitre IV.

2 Méthodologie de calcul des flux

Les flux, présentés dans ce chapitre, sont des flux totaux (particulaire + dissous) et sont déterminés à partir des concentrations totales introduites dans le chapitres III.

2.1 Flux 2010 exportés par la Seine à Meulan

Les BPA, 4-NP, NP_1EO, NP_2EO et 4-t-OP ne présentent pas de variation annuelle ou ne fluctuent pas en fonction des conditions hydriques, nous considèrerons donc les concentrations de ces composés constantes au cours du temps. Sur la base des neuf campagnes de 2010, trois valeurs de concentrations sont retenues correspondant au premier quartile ($C°_1$), à la médiane ($C°_2$) et au troisième quartile ($C°_3$).

Le volume d'eau ayant transité par la Seine à Meulan en 2010 a été estimé à partir des débits moyens journaliers acquis à la station de Poissy (Equation 17)

$$V_{annuel} = \sum_{i=1}^{365} [Q(j_i)] \qquad \textbf{Equation 17}$$

Où $Q(j_i)$ représente le débit moyen journalier de la journée *i*.

Le volume d'eau ayant transité par Meulan en 2010 est évalué à $V_{annuel} = 11\,863.10^6$ $m^3.an^{-1}$. Les flux annuels exprimés en $kg.an^{-1}$ ont été calculés sur la base de l'Equation 18 :

$$F_{annuel\,(1,2,3)} = C°_{1,2,3} \times V_{annuel} \qquad \textbf{Equation 18}$$

Trois estimations du flux annuel (F_1, F_2, F_3) ont été calculées sur la base des trois valeurs $C°_1$, $C°_2$ et $C°_3$ pour chacun des cinq composés.

Pour le 4-NP, les flux annuels F_1, F_2 et F_3 pourront être comparés aux flux annuels estimés par la modélisation sur l'année 2010 avec le modèle ProSe (cf. : Chapitre IV : § 4.3.3).

Pour le NP_1EC, les concentrations varient fortement en fonction des conditions hydriques ; il est nécessaire d'en tenir compte dans l'estimation du flux. Les flux sont donc calculés à partir de la relation entre les concentrations totales et le débit à l'échelle journalière (Figure III-19, Equation 19).

$$F_{mensuel} = \sum_{i=1}^{365} [C_i° \times Q(j_i)] \text{ avec } C_i° = 29\,393 \times Q(j_i)^{-1} \qquad \textbf{Equation 19}$$

Le flux annuel de NP_1EC estimé par cette méthode pourra être comparé au flux annuel obtenu en simulant l'année 2010 avec le modèle ProSe.

2.2 Flux émis par les rejets de STEP

Pour évaluer le flux annuels ($kg.an^{-1}$) de composés émis par les rejets des STEP, les cinq stations considérées dans cette étude ont été traitées séparément. Ces cinq stations gérées par le SIAPP représente environ 70 % des rejet de STEP de la région Île-de-France. La séparation des cinq rejets permet de considérer les différences de concentrations constatées

entre les rejets de Seine Aval et des autres stations (cf. : Chapitre III : § 6.1.2). Le flux de l'ensemble des STEP considérées s'obtient en sommant les flux individuels de chaque station.

Les concentrations des rejets de STEP ont été analysées durant l'année 2011 et non en 2010 comme pour la plupart des autres matrices. Cependant, en comparant les concentrations des rejets de Seine Amont et de Seine Centre avec celles reportées par Gilbert (2011) en 2010, aucune différence significative n'est visible entre les deux années. De même, des efficacités similaires ont été observées pour les pollutions carbonées, azotées et phosphorées entre les deux années. Par extension, nous pouvons supposer que les concentrations retrouvées en 2011 dans les rejets des cinq STEP sont probablement très proches de celles de l'année 2010. N'ayant pas constaté de relation entre les concentrations des composés et les paramètres globaux, les valeurs de concentrations $C°_1$, $C°_2$ et $C°_3$ (premier quartile, médiane et troisième quartile) ont été établies. Cette approche est confortée dans la mesure où nous avons observé des variations de concentrations au cours d'une journée et entre les campagnes. Au niveau de la STEP de Seine Aval, les deux campagnes (mars et mai 2011) réalisées durant l'arrêt et la réactivation du traitement tertiaire ont été écartées du calcul car ces dernières ne sont pas représentatives du fonctionnement usuel de la STEP.

Les volumes déversés par les cinq STEP en 2010 ont été fournis pas le SIAAP et sont disponibles dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Volumes moyens quotidiens et annuels déversés par les cinq STEP du SIAAP en 2010

	SAM	MAV	SEC	SAV	SEG	ΣSTEP
Volume quotidien ($m^3.j^{-1}$)	395 400	46 800	242 600	1 583 200	83 200	2 351 200
Volume annuel ($10^6 m^3.an^{-1}$)	144	17	89	578	30	858

Selon le Tableau V-1, les volumes moyens annuellement déversés s'échelonnent entre 17.10^6 $m^3.an^{-1}$ à Marne Aval et 578.10^6 $m^3.an^{-1}$ à Seine Aval pour un volume total des cinq STEP d'environ 858.10^6 $m^3.an^{-1}$. Les flux annuels émis par les rejets de STEP sont déterminés à partir de l'Equation 18.

2.3 Flux des retombées atmosphériques

La première étape pour l'estimation des flux de retombées atmosphériques est de déterminer la hauteur d'eau de pluie précipitée sur la région IDF en 2010. Pour cela, les précipitations annuelles (en mm) pour quatre stations météorologiques (Météo France) réparties dans toutes l'IDF sont rassemblées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Précipitations (mm) recensées en 2010 en IDF (stations Météo France)

Stations	Pluie 2010 (mm)
Paris (Montsouris)	639,6
Creil	661,9
Trappes	699,3
Melun	597,9
Moyenne	649,6

Les précipitations 2010 varient d'une station à l'autre (Tableau V-2). Pour cette étude, une valeur de précipitation moyenne (649,6 mm) a été considérée. En raison des fortes variabilités des concentrations constatées sur les retombées atmosphériques (Tableau III-8 ; ≥ 100 %), les variabilités des précipitations recensées en 2010 (≈ 15 %) ainsi que les biais qu'elles introduisent dans le calcul des flux peuvent être considérés comme faibles.

Pour cette étude, la surface totale de l'Île-de-France de 12 068 km^2 a été séparée entre les surfaces urbanisées (urbain dense et résidentielle - 2 565 km^2) et les surfaces non urbanisées (agriculture, forêt, lac, cours d'eau - 9 502 km^2), sur la base du mode d'occupation des sols, publiée en 2008 par l'institut de l'aménagement et de l'urbanisme d'IDF (IAU IDF 2011).

Le volume d'eau de pluie retombé en 2010 sur les surfaces urbanisées est estimé à 1 668.10^6 $m^3.an^{-1}$ et à 6 177.10^6 $m^3.an^{-1}$ pour les surfaces non urbanisées.

Les concentrations des retombées atmosphériques mesurées sur les sites de Paris et de Lognes, ne sont pas significativement différentes et ont été choisies pour représenter les retombées atmosphériques sur les surfaces urbanisées tandis que les concentrations du site de Fontainebleau ont permis d'établir les flux des surfaces non urbanisées. Dans les deux cas, des concentrations $C°_1$, $C°_2$ et $C°_3$ ont été considérées pour estimer des flux F_1, F_2 et F_3.

2.4 Flux des SUTP

Etant donné que la majorité des réseaux unitaires de la région Île-de-France est concentrée sur Paris et la petite couronne, nous avons limité l'évaluation des surverses unitaires à cette zone. Pour cela les volumes déversés durant l'année 2010 ont été obtenus auprès du SIAAP, du conseil général de la Seine-Saint-Denis (CG 93), du conseil général des Hauts-de-Seine (CG 92), du conseil général du Val-de-Marne (CG 94) et enfin de la Mairie de Paris. Durant l'année 2010, vingt-quatre SUTP ont été enregistrées avec un volume total déversé évalué à 23,7.10^6 $m^3.an^{-1}$. En termes de déversement, l'année 2010 est représentative des cinq dernières années (2005 à 2010) dont la médiane des volumes rejetés est de 21.10^6 $m^3.an^{-1}$.

Les concentrations des SUTP ont été mesurées au niveau du déversoir d'orage de Clichy géré par le SIAAP. Kafi (2006) et Gasperi (2006) ont montré une indépendance d'échelle spatiale des paramètres globaux et des HAPs au niveau du réseau unitaire parisien. Nous faisons l'hypothèse qu'il en est de même pour les composés que nous étudions et considérons que les concentrations mesurées à Clichy sont représentatives de l'ensemble des déversoirs de la petite couronne.

Dans le chapitre III § 5.1, aucune différence significative des concentrations n'a été trouvée d'un évènement à un autre. Ainsi, les concentrations des huit campagnes disponibles seront utilisées dans la détermination des flux. Les concentrations $C°_1$, $C°_2$ et $C°_3$ ont été évaluées pour calculer les flux annuels selon l'Equation 18.

2.5 Flux des eaux des exutoires pluviaux

L'estimation des flux des eaux des exutoires pluviaux s'est concentrée sur la zone urbaine drainée par des réseaux séparatifs c'est-à-dire : la superficie de la zone urbaine de l'IAU IDF (2 565 km^2) diminuée de la superficie de la zone unitaire du SIAAP (780 km^2), soit 1 785 km^2. Nous considérons que les zones non urbaines (9 502 km^2) ne contribuent pas aux flux des exutoires pluviaux.

La Figure V-1 regroupe deux cartes fournies par le SIAAP qui détaillent le type de gestion des eaux pluviales (unitaire, séparatif et mixte) ainsi que l'imperméabilisation moyenne des sols du bassin versant SIAAP. Sur la zone SIAAP équipée de réseaux séparatifs, le coefficient d'imperméabilisation varie entre 0,1 et 0,4. Puisque cette zone comprend une fraction urbaine et une autre non urbaine, nous faisons l'hypothèse que l'imperméabilisation sur cette fraction urbaine est comprise entre 0,2 (hypothèse basse) et 0,3 (hypothèse haute). Ces valeurs sont justifiées par le fait que l'on est hors de la zone urbaine dense avec une

urbanisation majoritairement pavillonnaire. Sur les 1 785 km^2, nous considérons (hypothèse majorante) que la totalité des eaux tombant sur les surfaces imperméabilisés ruisselle.

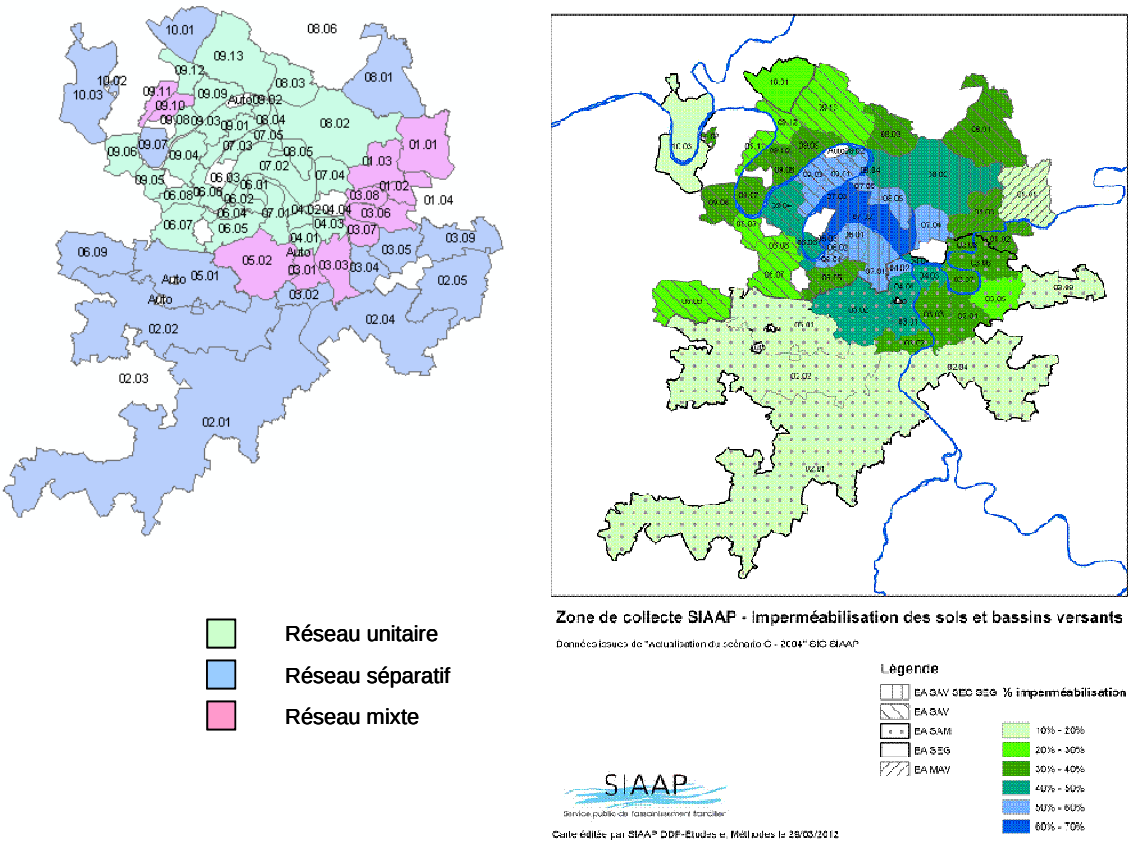


Figure V-1 : Type de réseau et imperméabilisation des sols du bassin versant collecté par le SIAAP (source SIAAP)

Le volume d'eau ruisselé sur les surfaces imperméabilisées a été calculé selon l'Equation 20

$$V_{annuel} = précipitation \times S \times C_{imp}$$ **Equation 20**

La précipitation totale de l'année 2010 sur la région IDF est estimée à 650 mm de pluie. La surface considérée (S) est de 1 785 km^2 et les coefficients d'imperméabilisation (C_{imp}) de 0,2 et 0,3. A partir de ces données, le volume d'eau des exutoires pluviaux rejeté en 2010 au niveau de l'agglomération parisienne varie probablement entre 232.10^6 m^3.an^{-1} et 348.10^6 m^3.an^{-1}.

Les concentrations des eaux des exutoires pluviaux ont uniquement été analysées à l'exutoire du bassin versant urbain de Sucy-en-Brie. Les eaux de ruissellement drainées jusqu'à ce bassin proviennent d'une zone essentiellement pavillonnaire qui peut être considérée comme représentative des zones urbaines assainies par des réseaux séparatifs. De plus, bien que les eaux des exutoires pluviaux aient été échantillonnées en 2011 et 2012, des concentrations équivalentes ont été considérées pour 2010. Comme pour les autres sources urbaines, les concentrations $C°_1$, $C°_2$ et $C°_3$ ont été extraites des huit campagnes accomplies entre 2011 et 2012. Ainsi les flux annuels (kg.an^{-1}) des eaux des exutoires pluviaux ont été évalués de la même façon que pour les autres matrices selon l'Equation 18.

3 Flux annuels 2010 à l'échelle de la région Île-de-France

3.1 Sources urbaines

3.1.1 Rejets de STEP

Les volumes traités et les flux annuels 2010 (kg.an^{-1}) des cinq STEP du SIAAP considérées dans cette étude sont regroupés dans le Tableau V-3. Ainsi, Seine Aval avec 578.10^6 m^3.an^{-1} représente 67 % du volume d'eaux traitées annuellement déversé dans la Seine (858.10^6 m^3.an^{-1}). Les contributions des STEP de Seine Amont (144. 10^6 m^3.an^{-1}) et de Seine Centre (89.10^6 m^3.an^{-1}) sont moindres mais sont respectivement égales à 17 % et 10 % Enfin, les stations de Marne Aval (17.10^6 m^3.an^{-1} soit 2 %) et Seine Grésillons (30.10^6 m^3.an^{-1} soit 3 %) semblent marginales au niveau des rejets de STEP.

Tableau V-3 : Flux annuels (kg.an^{-1}) émis par les STEP de l'agglomération parisienne

	Flux annuels (kg.an^{-1})																	
Composés	SAM			MAV			SEC			SAV			SEG			Σ STEP		
Volume (10^6 m^3.an^{-1})	144			17			89			578			30			858		
Flux	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3
BPA	7	8	10	< 1	1	1	2	4	7	37	44	48	1	2	2	48	59	68
4-NP	13	16	22	2	2	4	7	8	9	46	116	145	2	2	3	70	144	182
NP_1EO	7	9	11	1	1	1	4	7	8	27	69	252	1	1	1	40	87	273
NP_2EO	4	8	12	1	1	1	5	6	8	35	70	207	1	2	3	45	86	230
NP_1EC	37	55	93	10	11	11	16	19	31	365	392	507	15	15	16	443	492	659
4-t-OP	3	5	7	< 1	< 1	< 1	1	1	1	9	13	22	< 1	< 1	< 1	13	19	31

Les flux de BPA émis en 2010 par l'ensemble des rejets de STEP s'échelonnent entre 48 kg.an^{-1} et 68 kg.an^{-1}. Ces flux sont relativement faibles par rapport aux autres composés dont les flux peuvent dépasser 100 kg.an^{-1}. Les flux émis par la STEP de Seine Aval (entre 37 kg .an^{-1} et 48 kg.an^{-1}) représentent environ 75 % du BPA émis par les STEP, suivis par les rejets de Seine Amont (entre 7 kg.an^{-1} et 10 kg.an^{-1}) qui comptent pour 15 %. Ainsi ces deux rejets qui constituent 84 % du volume d'eau traitée rejeté dans la Seine représentent plus de 90 % du BPA provenant des rejets de STEP.

Au niveau des composés nonylphénoliques, les flux annuellement émis sont environ 2 à 10 fois supérieurs au BPA et avoisinent les 100 kg.an^{-1} (500 kg.an^{-1} pour le NP_1EC). Le composé nonylphénolique prédominant est le NP_1EC avec des flux compris entre 443 kg.an^{-1} et 659 kg.an^{-1}, suivi par le 4-NP (70 - 182 kg.an^{-1}). Enfin, les composés éthoxylés montrent des flux F_3 (NP_1EO : 273 kg.an^{-1} ; NP_2EO : 230 kg.an^{-1}) supérieurs à celui du 4-NP (182 kg.an^{-1}) alors que leurs flux F_1 et F_2 sont plus faibles (Tableau V-3). Ce comportement s'explique par la forte variabilité des concentrations des composés éthoxylés dans les rejets de STEP. Finalement, si l'on considère l'ensemble des composés nonylphénoliques analysés dans cette étude (ΣNP), les STEP auraient émis en 2010 entre 600 kg.an^{-1} et 1 350 kg.an^{-1} dont 50 % à 75 % seraient du NP_1EC. Sur les cinq STEP considérées, les flux retrouvés à Seine Aval et Seine Amont représentent 95 % des alkylphénols émis (dont 80 % pour Seine Aval).

Le 4-t-OP est plus faiblement émis par les STEP avec des flux allant toutefois de 13 kg.an^{-1} à 31 kg.an^{-1}.

3.1.2 Flux annuels des déversements de temps de pluie

Les flux annuellement émis par les SUTP et les eaux des exutoires pluviaux sont regroupés dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Flux annuels (kg.an^{-1}) émis par les SUTP et les eaux des exutoires pluviaux

Composés	Flux annuels (kg.an^{-1})								
	SUTP			Eaux des exutoires pluviaux (C_{imp} = 0,2)			Eaux des exutoires pluviaux (C_{imp} = 0,3)		
Volume (10^6 m^3.an^{-1})	23,7			116			348		
Flux	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3
BPA	26	33	44	83	137	173	124	205	259
4-NP	13	16	19	63	81	103	95	121	155
NP_1EO	10	14	26	34	64	112	51	96	167
NP_2EO	5	6	7	18	29	48	27	44	72
NP_1EC	6	6	9	53	58	80	80	87	120
4-t-OP	2	2	3	14	15	19	21	23	28

Au niveau des SUTP, malgré les très fortes concentrations de BPA observées (supérieures à 1 000 ng.l^{-1}), les flux annuels varient entre 26 kg.an^{-1} et 44 kg.an^{-1}. Un constat similaire peut être établi pour les alkylphénols dont les flux annuellement émis par les SUTP ne dépassent pas 26 kg.an^{-1}et sont en moyenne 2 fois inférieurs aux flux de BPA. Les très faibles flux annuels retrouvés pour les SUTP sont essentiellement imputables au volume annuel de 23,7.10^6 m^3.an^{-1} qui demeure faible devant les autres sources (Tableau V-3 et Tableau V-4).

Pour les eaux des exutoires pluviaux, les hypothèses basse (C_{imp} = 0,2) et haute (C_{imp} = 0,3) montrent des flux très différents (Tableau V-4). Dans le cas du BPA, l'hypothèse basse évalue des flux annuels allant de 83 kg.an^{-1} à 173 kg.an^{-1}, et l'hypothèse haute entre 124 kg.an^{-1} et 259 kg.an^{-1} soit entre 4 et 7 fois plus que dans les SUTP. Entre les deux hypothèses, le flux varient de 83 kg.an^{-1} à 259 kg.an^{-1} soit un facteur 3. De manière générale, les flux d'alkylphénols évalués dans les eaux des exutoires pluviaux sont 2 fois inférieurs à ceux du BPA. Pour le 4-NP qui est l'alkylphénol le plus important, les flux émis par les eaux des exutoires pluviaux varient entre 63 kg.an^{-1} et 103 kg.an^{-1} selon l'hypothèse basse et entre 95 kg.an^{-1} et 155 kg.an^{-1} selon l'hypothèse haute.

3.1.3 Retombées atmosphériques totales

A l'échelle de l'année 2010, les flux déposés par les retombées atmosphériques totales sur l'IDF ont également été évalués (Tableau V-5). Dans ce tableau les flux des retombées atmosphériques ont été séparés en deux parties, la première comprend les flux déposés sur les surfaces urbanisées de la région tandis que la seconde intègre les flux déposés sur les surfaces non urbanisées. La somme des deux parties (urbanisée + non urbanisée) représente les flux de déposition des retombées atmosphérique totales sur l'ensemble de la région IDF.

Tableau V-5 : Flux annuels (kg.an^{-1}) des retombées atmosphériques totales (RAT) de la région IDF

Composés	Flux (kg.an^{-1})					
	RAT Surface urbanisée			RAT Surface non urbanisée		
	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3
BPA	62	106	143	100	130	169
4-NP	91	135	205	330	444	812
NP_1EO	28	38	59	54	88	101
NP_2EO	9	16	37	24	34	52
NP_1EC	13	24	38	16	17	25
4-t-OP	11	17	18	25	37	48

D'après nos estimations, les flux des retombées atmosphériques sur les surfaces urbanisées (de 62 kg.an^{-1} à 143 kg.an^{-1}) sont du même ordre de grandeur que ceux déposés sur les surfaces non urbanisées (de 100 kg.an^{-1} à 169 kg.an^{-1}). Cette analogie des flux en dépit des surfaces très différentes (surface urbanisée : 2 565 km^2 ; surface non urbanisée : 9 502 km^2) provient de la spatialisation des concentrations observée entre Paris, Lognes et Fontainebleau (cf. : Chapitre III : § 3.2). Ainsi pour le BPA, les dépôts totaux annuels sur les surfaces urbanisées ont été estimés entre 24 µg.m^{-2}.an^{-1} et 56 µg.m^{-2}.an^{-1} tandis que sur les surfaces non urbanisées les dépôts annuels évoluent entre 11 µg.m^{-2}.an^{-1} et 18 µg.m^{-2}.an^{-1} (Tableau V-6). Malgré nos recherches, nous n'avons trouvé aucune publication présentant des flux de dépôts atmosphériques rendant impossible la comparaison de nos résultats. Néanmoins, Peters *et al.* (2008) ont souligné aux Pays-Bas une forte spatialisation des concentrations de BPA dans les eaux de pluie en fonction de l'urbanisation. Cette spatialisation des concentrations de BPA dans la pluie va engendrer une spatialisation des flux.

Tableau V-6 : Dépôts totaux d'alkylphénols et de BPA (µg.m^{-2}.an^{-1}) au niveau de la région IDF

	Dépôts totaux (µg.m^{-2}.an^{-1})					
	RAT Surfaces urbanisées			RAT Surfaces non urbanisées		
	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3
Surface (km^2)	2 565			9 502		
BPA	24	41	56	11	41	56
4-NP	36	53	80	35	53	80
NP_1EO	11	15	23	6	15	23
NP_2EO	4	6	15	3	6	15
NP_1EC	5	10	15	2	10	15
4-t-OP	4	6	7	3	6	7

Dans le cas des alkylphénols, des schémas contrastés sont discernables à partir des Tableau V-5 et Tableau V-6.

Pour le 4-NP et le 4-t-OP, les flux des retombées atmosphériques sur les surfaces urbanisées (4-NP : 91 kg.an^{-1} à 205 kg.an^{-1} ; 4-t-OP : 11 kg.an^{-1} à 18 kg.an^{-1}) sont environ 3,5 fois inférieurs à ceux des surfaces non urbanisées (4-NP : 330 kg.an^{-1} à 812 kg.an^{-1} ; 4-t-OP : 25 kg.an^{-1} à 48 kg.an^{-1}). Ce rapport entre les flux de 4-NP suit celui des volumes d'eau précipitée entre les surfaces urbanisées et non urbanisées de la région IDF (environ 3,7). En conséquence, les résultats du Tableau V-6 révèlent que dans le cas du 4-NP, les dépôts totaux sur les surfaces urbanisées (4-NP : 36 µg.m^{-2}.an^{-1} à 80 µg.m^{-2}.an^{-1}, 4-t-OP : 4 µg.m^{-2}.an^{-1} à 7 µg.m^{-2}.an^{-1}) sont identiques à ceux des surfaces non urbanisées (4-NP : 35 µg.m^{-2}.an^{-1} à 85 µg.m^{-2}.an^{-1} ; 4-t-OP : 3 µg.m^{-2}.an^{-1} à 5 µg.m^{-2}.an^{-1}). En outre, les dépôts totaux de 4-NP et 4-t-OP estimés dans cette étude sont similaires à ceux évalués à Noisy-le-Grand par Bressy *et al.* (2011) de 44 µg.m^{-2}.an^{-1} à 84 µg.m^{-2}.an^{-1} pour le 4-NP et de 2,5 µg.m^{-2}.an^{-1} à 4,9 µg.m^{-2}.an^{-1} pour le 4-t-OP. Finalement, les résultats de cette étude et de celle de Bressy *et al.* (2011) confirment l'homogénéité des dépôts totaux atmosphériques de 4-NP sur l'ensemble de la région IDF. Cette homogénéité des dépôts pourrait fortement contribuer à la contamination généralisée du 4-NP à tous les compartiments environnementaux de la région IDF et peut ainsi participer à la contamination retrouvée sur les sites amont (Orgeval et Marnay).

Dans le cas des composés éthoxylés (NP_1EO et NP_2EO) la différence de flux est nettement moins marquée que pour le 4-NP. Ainsi, les flux des surfaces urbanisées (de 9 kg.an^{-1} à 59 kg.an^{-1}) sont environ 1,5 fois inférieurs à ceux des surfaces non urbanisées (de 24 kg.an^{-1} à 101 kg.an^{-1}). Dans le cas du NP_1EC, les flux des retombées atmosphériques des surfaces urbanisées (de 13 kg.an^{-1} à 38 kg.an^{-1}) sont environ 1,5 fois plus importants que ceux des surfaces non urbanisées (de 16 kg.an^{-1} à 25 kg.an^{-1}). Les dépôts totaux des précurseurs du

4-NP semblent plus importants sur les surfaces urbanisées (de 4 µg.m^2.an^{-1} à 23 µg.m^2.an^{-1}) que sur les surfaces non urbanisées (de 2 µg.m^2.an^{-1} à 11 µg.m^2.an^{-1}). Finalement, pour le 4-NP et ses précurseurs éthoxylés (NP_1EO et NP_2EO), les dépôts totaux de l'IDF ont été évalués entre 50 µg.m^{-2}.an^{-1} et 117 µg.m^{-2}.an^{-1}, ce qui est cohérent avec les valeurs annoncées par Björklund (2010) (environ 110 µg.m^{-2}.an^{-1}) en Suède.

3.2 Comparaisons des flux entre les sources urbaines

Pour comparer les flux émis par l'ensemble des sources urbaines, les flux annuels F_1, F_2 et F_3 des rejets de STEP, des SUTP, des eaux des exutoires pluviaux (hypothèses haute et basse) et des retombées atmosphériques sur les surfaces urbanisées de la région IDF sont illustrés sur la Figure V-2.

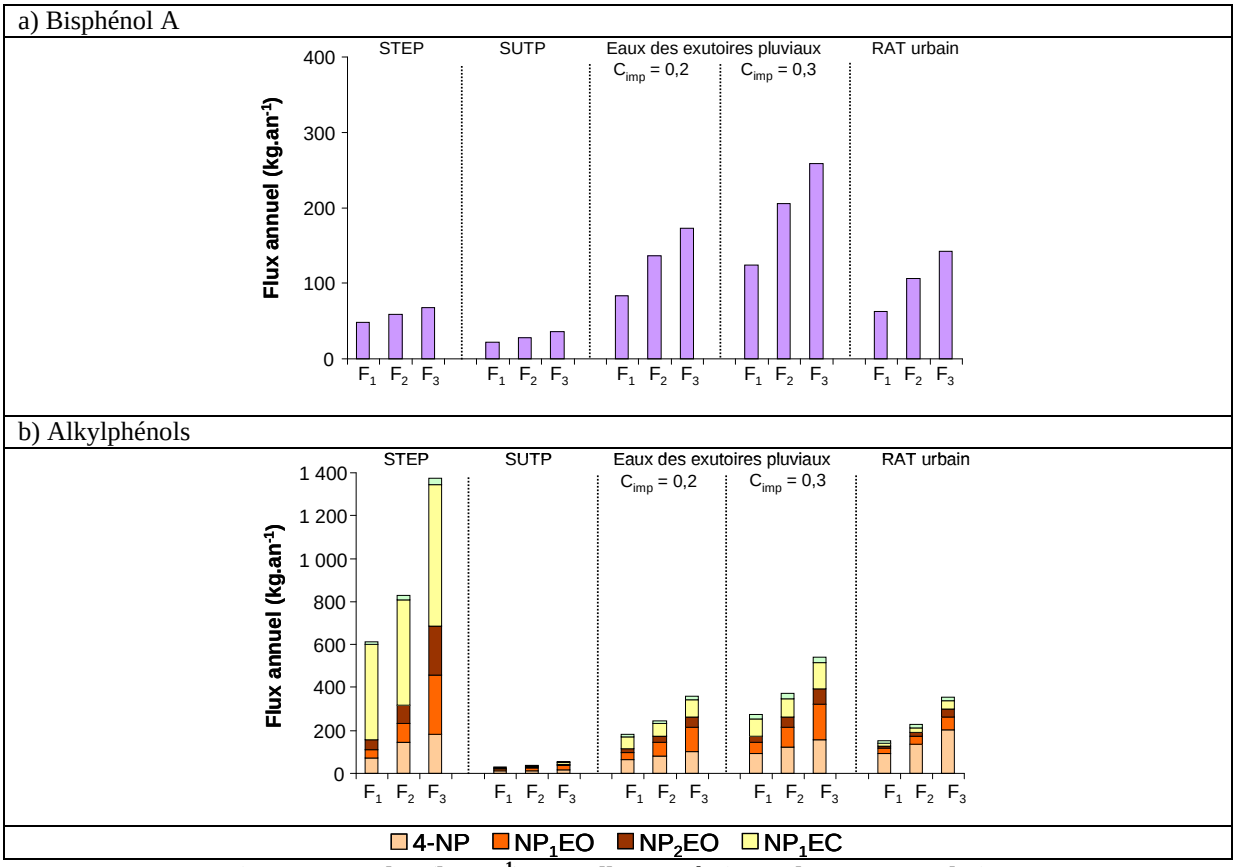


Figure V-2 : Flux (kg.an^{-1}) annuellement émis par les sources urbaines

a) Bisphénol A

Dans le cas du BPA, la Figure V-2 montre que les flux émis par les STEP (de l'ordre de 60 kg.an^{-1}) sont environ 2 fois plus importants que ceux des SUTP (environ 30 kg.an^{-1}).

Dans les hypothèses basse et haute (C_{imp} = 0,2 et 0,3) les flux qui seraient annuellement déversés par les eaux des exutoires pluviaux sont environ 1,5 à 4 supérieurs aux flux émis par le STEP. Quelle que soit l'hypothèse d'imperméabilisation, les sources de temps de pluie (SUTP + eaux des exutoires pluviaux) représenteraient entre 70 % et 80 % des flux émis par l'agglomération parisienne en 2010 confirmant l'importance des sources temps de pluie dans l'émission du BPA vers le milieu récepteur.

Au niveau des retombées atmosphériques, la Figure V-2 indique que les flux retombant sur l'agglomération parisienne (de 62 kg.an^{-1} à 143 kg.an^{-1}) sont inférieurs aux flux des sources de temps de pluie. Ce résultat souligne, une fois encore, l'enrichissement des eaux pluviales lors du ruissellement sur les surfaces urbaines.

b) Alkylphénols

Les flux individuels émis par les rejets de STEP sont généralement proches ou supérieurs à 100 kg.an^{-1}. Dans le cas du 4-NP, les apports annuels des rejets de STEP vont de 70 kg.an^{-1} à 182 kg.an^{-1}, et sont environ 10 fois plus importants que ceux des SUTP (11 kg.an^{-1} - 16 kg.an^{-1}) et du même ordre de grandeur que les eaux des exutoires pluviaux (hypothèses basse et haute) (63 kg.an^{-1} - 155 kg.an^{-1}). Finalement pour le 4-NP et sur la base de nos hypothèses basse et haute, le flux total émis par l'agglomération parisienne peut être estimé entre 153 kg.an^{-1} et 363 kg.an^{-1}. Par rapport à ces flux, les rejets de STEP comptent pour environ 55 %, les eaux des exutoires pluviaux pour environ 40 %, et les SUTP pour environ 5 %. Des constats équivalents peuvent être établis pour le NP_1EO, NP_2EO et le 4-t-OP. Dans le cas du NP_1EC, les rejets de STEP (443 kg.an^{-1} - 659 kg.an^{-1}) représentent environ 90 % du NP_1EC émis par l'agglomération parisienne durant l'année 2010. En définitive, contrairement au BPA, au niveau de l'agglomération parisienne et à l'échelle de l'année 2010, les alkylphénols semblent fortement émis par les rejets de STEP et les sources de temps de pluie deviennent secondaires. Il est cependant important de rappeler que des variabilités importantes peuvent être observées par temps de pluie à des petites échelles (cas de l'Orgeval) qui pourraient entraîner une hausse des flux de temps de pluie.

En comparant les sources de temps de pluie et les retombées atmosphériques, deux constats peuvent être établis pour les alkylphénols. Dans le cas du 4-NP, en considérant l'hypothèse basse des eaux aux exutoires pluviaux, les flux des sources urbaines de temps de pluie sont inférieurs aux retombées totales sur l'agglomération parisienne. L'importance du 4-NP dans les retombées atmosphériques peut s'expliquer par sa bonne volatilité (Kh: de 0,43 à 11,0 Pa.m^3.mol^{-1}) et sa persistance dans l'environnement. Dans le cas de l'hypothèse haute les flux des sources urbaines de temps de pluie sont équivalents à ceux des retombées atmosphériques. Les cas des précurseurs du 4-NP (NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC) sont différents. Les flux retrouvés dans les eaux des exutoires pluviaux sont systématiquement supérieurs au flux des retombées atmosphériques témoignant d'un enrichissement au niveau des surfaces urbaines.

3.3 Flux annuels exportés par la Seine

Les flux annuels (kg.an^{-1}) exportés par la Seine à Meulan sont regroupés dans le Tableau V-7.

Tableau V-7 : Flux annuels (kg.an^{-1}) estimés en Seine à Meulan en 2010

Composés	Seine 2010 (kg.an^{-1})			ProSe
	F_1	F_2	F_3	
BPA	571	790	1 021	
4-NP	1 058	1 210	1 427	1 029
NP_1EO	431	541	748	
NP_2EO	445	682	1 292	
NP_1EC		1 166		991
4-t-OP	112	138	178	

Les flux annuels exportés par la Seine sont proches de 1 000 kg.an^{-1} pour le BPA et chaque composé nonylphénolique. En revanche, les flux de 4-t-OP sont nettement plus faibles et ne dépassent pas 200 kg.an^{-1}. Les flux sont illustrés sur la Figure V-3 . Dans cette figure, les histogrammes représentent la valeur F_2 des flux tandis que les barres d'erreur symbolisent les valeurs F_1 et F_3. La méthode de calcul utilisée pour le NP_1EC n'a permis d'obtenir qu'une seule valeur de flux annuel.

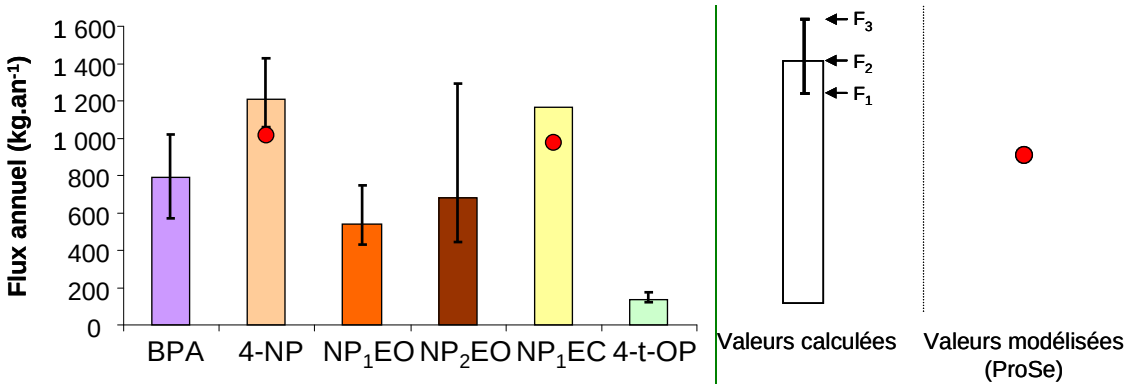


Figure V-3 : Flux annuels d'alkylphénols et de BPA exportés par la Seine à Meulan en 2010

A l'échelle annuelle, le flux de BPA exportés par la Seine est compris entre 600 kg.an^{-1} et 1 000 kg.an^{-1}. Les composés les plus importants sont le 4-NP (F_2 : 1 210 kg.an^{-1}) et le NP_1EC (F_2 : 1 166 kg.an^{-1}). Pour ces deux composés, les flux calculés à partir de simulation (Modèle ProSe) sont également illustrés sur la Figure V-3. Pour les deux composés, les flux annuels modélisés avec ProSe (4-NP : 1 029 kg.an^{-1} ; NP_1EC : 991 kg.an^{-1}) sont inférieurs à ceux estimés par les mesures. Pour la simulation de l'année 2010, les concentrations du rejet de Seine Aval ont été moyennées et considérées comme constantes tous les jours de l'année. Cette approximation a pu induire un biais dans l'estimation du flux annuel par simulation et ainsi expliquer les différences. Néanmoins, les ordres de grandeur des deux flux sont relativement concordants et confirment qu'annuellement près d'une tonne de 4-NP et de NP_1EC sont exportés de la région parisienne par la Seine. Les composés éthoxylés (NP_1EO et NP_2EO) sont environ 2 fois moins importants que le 4-NP et le NP_1EC, mais l'estimation des flux annuels est délicate en raison de la très forte variation de leurs concentrations dans la Seine.

Pour l'ensemble des alkylphénols (4-NP, NP_1EO, NP_2EO, NP_1EC et 4-t-OP), les flux à Meulan sont compris entre 3 100 kg.an^{-1} et 4 460 kg.an^{-1}. Ces flux sont très distinctement supérieurs à ceux estimés plus ou moins récemment pour les acides et sulfonates perfluorés (CPFs, douze composés) d'environ 485 kg.an^{-1} (Labadie et Chevreuil 2011), pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs, quinze composés) de 462 kg.an^{-1} (Ollivon *et al.* 2005) ou encore des polychlorobiphényles (PCBs, vingt et un composés) d'environ 900 kg.an^{-1} (Teil *et al.* 1998). En outre, les flux individuels du 4-NP (environ 1 210 kg.an^{-1}) et

du NP_1EC (environ 1 329 kg.an^{-1}) sont déjà nettement supérieurs à ceux précédemment mentionnés. Le flux de BPA (environ 790 kg.an^{-1}) est supérieur à ceux des CPFs et des HAPs, mais du même ordre de grandeur que les PCBs en 1992. Les flux extrêmement importants du BPA et des alkylphénols dans la Seine soulignent l'importance de la contamination de l'axe Seine par ces deux familles de polluants organiques.

3.4 Comparaisons des sources urbaines aux flux exportés annuellement

Les flux de BPA, 4-NP et NP_1EC annuellement émis par les sources urbaines ont été comparés aux flux exportés par la Seine (Figure V-4). L'approche consiste à peser l'apport des différentes sources urbaines comparativement aux flux transitant à Meulan, mais ne consiste pas à évaluer leur contribution qui est influencée par la dynamique de chaque composé dans le milieu.

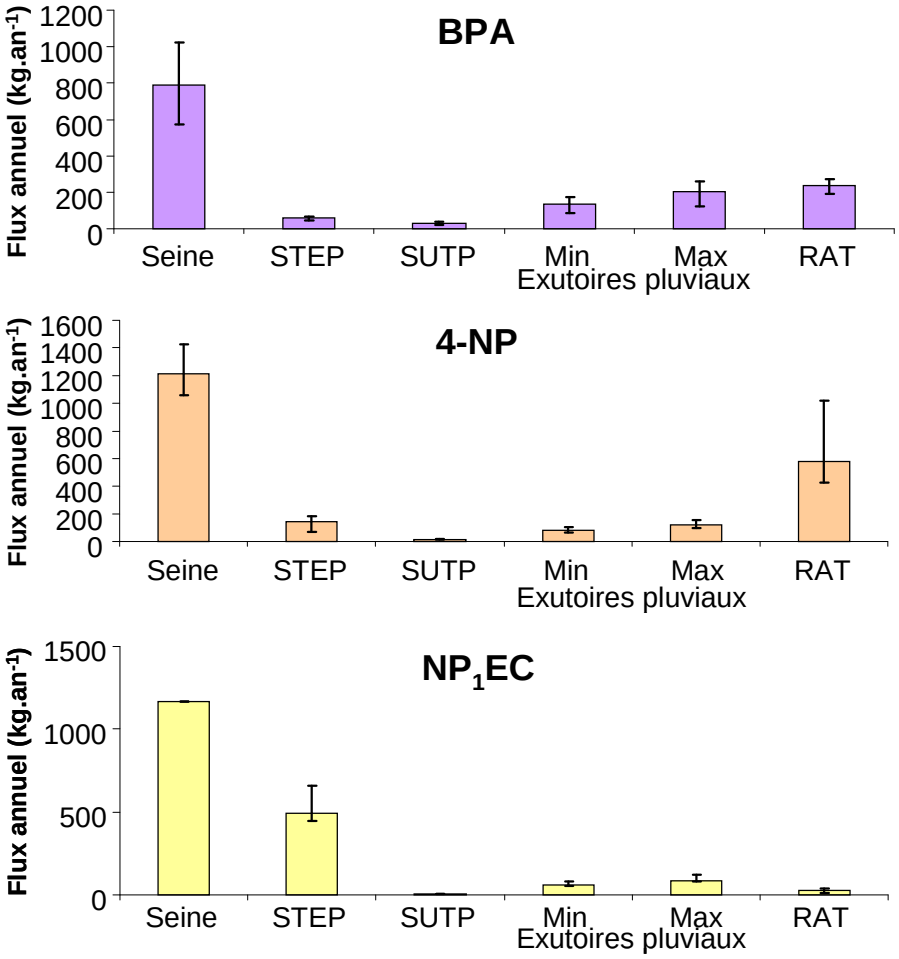


Figure V-4 : Comparaison des sources urbaines aux flux exportés annuellement par la Seine

3.4.1 Rejets de STEP

Les contributions des rejets de STEP aux flux annuellement exportés par la Seine montrent des schémas différents selon les composés.

a) Cas du BPA, 4-NP, NP_1EO et NP_2EO et 4-t-OP

Dans le cas du BPA, la Figure V-4 illustre clairement que les rejets de STEP déchargent peu de BPA comparativement à ce qui transite à Meulan. En effet, les flux F_1, F_2

et F_3 représentent moins de 10 % du flux de la Seine. La faiblesse des rejets de STEP par rapport aux flux de BPA à Meulan peut s'expliquer par sa forte biodégradabilité lors du traitement des eaux usées (Zhang *et al.* 2011).

Pour le 4-NP et le 4-t-OP, les STEP déverseraient l'équivalent de 5 % à 20 % des flux exportés par la Seine en 2010 (Figure V-4). Pour ces deux composés, les faibles contributions des rejets de STEP proviendraient de la contamination globale de toute l'Île-de-France. Jonkers *et al.* (2009) ont établi un constat similaire sur la rivière Glatt. Pour cette rivière les auteurs concluent que les STEP ne contribuent qu'à hauteur de 33 % du flux déversé dans le Rhin et supposent que la source majoritaire du 4-NP est le Greifensee situé en amont. Les conclusions de Jonkers *et al.* (2009) corroborent les résultats du bassin de la Seine et confirment la possibilité d'une influence forte des bassins amont sur les flux exportés par la Seine.

Les flux de NP_1EO et NP_2EO émis par les STEP par rapport aux flux exportés par la Seine sont difficiles à interpréter. Si l'on se réfère aux flux F_1 et F_2, alors les rejets de STEP ne dépasseraient 15 % du flux annuel de la Seine. Les flux F_3 sont plus importants et indiquent que les rejets de STEP pourraient s'élever jusqu'à 40 % du flux en Seine.

b) Cas du NP_1EC

Selon les résultats de la Figure V-4, les flux de NP_1EC émis par les plus grandes STEP de la région parisienne pourraient contribuer entre 33 % (F_1) et 50 % (F_3) du flux exporté annuellement par la Seine. Ce résultat tend à confirmer à l'échelle annuelle le rôle joué par les rejets de STEP dans la forte présence du NP_1EC à l'aval de l'agglomération parisienne. En outre, selon les données fournies par le SIAAP, les STEP de Seine Amont, Marne Aval, Seine Centre, Seine Aval et Seine Grésillons traitent environ 75 % des eaux usées générées par l'agglomération parisienne. En tenant compte de ce facteur, et en considérant les rejets non analysés comme comparables, alors les flux liés à l'assainissement à l'échelle globale de l'agglomération parisienne seraient compris entre 591 $kg.an^{-1}$ et 879 $kg.an^{-1}$. Ainsi, ces flux contribueraient directement à hauteur de 50 % à 70 % du flux de NP_1EC exporté par la Seine. Une part des 30 % à 50 % ne pourrait être issue de la biodégradation des précurseurs à longue chaîne (probablement issus des rejets de STEP) dans l'axe Seine comme il a été montré dans le Chapitre IV : § 4.1.2.

Dans le cas de la rivière Glatt, Jonkers *et al.* (2009) ont constaté que les sources urbaines (rejet de STEP + SUTP) permettaient d'expliquer la totalité du flux de NP_1EC déversé dans le Rhin sur une période de un mois. Leurs conclusions attestent que l'origine de ce composé est essentiellement urbaine et fortement liée au traitement des eaux usées. Dans le cas de la région IDF, les STEP déverseraient annuellement une fraction importante (entre 50 % et 70 %) du flux transitant à Meulan.

3.4.2 SUTP

a) A l'échelle annuelle

Les flux SUTP apparaissent faibles comparativement aux flux exportés par la Seine. Dans le cas du BPA et du NP_1EO, les SUTP peuvent représenter jusqu'à 5 % des flux annuels de la Seine, mais n'excèdent pas 2 % pour les autres composés. L'insignifiance de ces flux à l'échelle annuelle peut être attribuée aux très faibles volumes déversés chaque année. En 2010, les volumes de SUTP déversés dans la Seine et ses affluents étaient de $23{,}7.10^6$ $m^3.an^{-1}$ alors que dans un même temps le volume d'eau transitant en Seine était de $11\,863.10^6$ $m^3.an^{-1}$. Les volumes des SUTP ne représentent en 2010 que 0,2 % du volume écoulé annuellement à Meulan.

b) Impact des SUTP à l'échelle journalière

Bien que les SUTP semblent être insignifiantes à l'échelle de l'année 2010, ces évènements pourront avoir un impact majeur à l'échelle d'une journée. Lors de petits déversements ($V < 300\,000$ m^3) les flux de composés émis par les SUTP sont faibles comparativement aux flux médians journaliers de la Seine. Pour la majorité des composés (4-NP, NP_2EO, NP_1EC et 4-t-OP), les flux émis lors de petits déversements ne représentent que 10 % du flux exporté par la Seine. Dans le cas du BPA et du NP_1EO, ce pourcentage peut atteindre 34 %. Finalement, les petits déversements ne semblent pas avoir d'impact significatif sur les flux en Seine. Dans le cas de déversements moyens ($300\,000$ $m^3 < V < 1\,000\,000$ m^3), les apports des SUTP augmentent légèrement, mais restent faibles pour les 4-NP, NP_2EO, NP_1EC et 4-t-OP (< 20 % du flux journaliers en Seine). Pour le BPA et le NP_1EO, les apports des SUTP commencent à devenir importants et peuvent représenter jusqu'à 60 % du flux quotidien transitant à Meulan. Les flux émis lors de déversements majeurs ($V > 1\,000\,000$ m^3) sont très importants pour le BPA et le NP_1EO (BPA de 87 % à 144 % ; NP_1EO de 57 % à 144 % du flux journalier en Seine). Ainsi, en période d'étiage, les évènements majeurs peuvent émettre vers l'environnement des quantités de BPA et de NP_1EO équivalentes à celles retrouvées dans la Seine en temps sec sur une journée. Le déversement enregistré le 14/07/2010 (plus de $4\,000\,000$ m^3 déversés au total à l'échelle de l'IDF) est le déversement le plus important recensé dans la période 2005 - 2010 (période de données disponibles) ; pour cet évènement, les flux estimés de BPA (5 060 g) et de NP_1EO (4 250 g) émis vers le milieu naturel étaient très importants. Ces flux sont respectivement 3,5 et 5 fois plus importants que les flux quotidiennement exportés par la Seine. Les apports des 4-NP, NP_2EO et 4-t-OP durant les déversements majeurs augmentent considérablement et avoisinent 50 % des flux exportés par la Seine. Sous ces conditions, les SUTP peuvent devenir des sources majeures dans la Seine suite à un évènement pluvieux important.

Dans le chapitre III, il a été montré que la campagne du 05/07/2010 à Meulan est probablement sous influence du temps de pluie du 03/07/2010 (volume déversé > $1\,400\,000$ m^3). Cependant, les flux de BPA et de NP_1EO estimés pour cette campagne s'avèrent équivalents à ceux observés pour les campagnes de juin et septembre (non influencées par les SUTP). Les SUTP déversées le 03/07/2010 ne semblent pas avoir eu d'impact sur les flux d'alkylphénols et de BPA exportés par la Seine. Il est possible que le BPA et le NP_1EO se soient biodégradés durant le transit entre Clichy et Meulan (environ 2 jours). En effet, dans le chapitre V : § 4.1.2, nous avons mis en évidence un temps de demi-vie du NP_1EO dans la Seine d'environ 2 jours, alors que la littérature reporte que le temps de demi-vie du BPA dans les milieux aquatiques varie entre 1 jour et 7 jours. Ces temps de demi-

vies dans l'environnement relativement courts permettent certainement d'expliquer en partie l'absence d'impact des SUTP sur les flux retrouvés à Meulan. Une autre explication pour les alkylphénols serait la sédimentation des particules des SUTP dans la Seine. En effet, les 4-NP, NP_1EO et NP_2EO dans les SUTP sont fortement associés aux particules (cf. : Chapitre III : § 6.2.1). En conséquence, la sédimentation des particules des SUTP entre Clichy et Meulan diminuerait fortement l'impact de ces sources sur les flux exportés par la Seine.

3.4.3 Eaux des exutoires pluviaux

Les flux de BPA et de NP_1EO déversés en 2010 par les exutoires pluviaux ne sont pas négligeables devant les flux transitant en Seine. Selon l'hypothèse de calcul, ces derniers peuvent atteindre 10 % à 35 % des flux exportés par la Seine. L'importance de ces flux à l'échelle annuelle souligne une fois de plus la problématique forte du BPA (et probablement du NP_1EO) lors des épisodes pluvieux en zone urbanisée. Les données disponibles pour cette étude ne permettent pas d'aller plus loin dans les explications, mais il semble évident qu'un complément d'étude doit être effectué au niveau des eaux des exutoires pluviaux pour le BPA.

Pour les autres composés, les apports liés aux eaux des exutoires pluviaux representeraient entre 5 % et 15 % des flux de 4-NP, NP_2EO et NP_1EC et entre 10 % et 20 % des flux de 4-t-OP exportés annuellement à Meulan. Ces flux ne sont pas majoritaires, au niveau de la région Île-de-France, mais ne peuvent plus être déclarés insignifiants comme pour les SUTP. Néanmoins, dans le cas des alkylphénols et sous réserve d'une bonne estimation des volumes ruisselés, les déversements d'eaux pluviales ne semblent pas avoir un impact important sur les flux exportés par la Seine en 2010.

3.4.4 Retombées atmosphérique totales

Sur la Figure V-4, les flux des retombées atmosphériques totales sur l'ensemble de la région IDF sont comparés aux flux à Meulan en 2010. Toutefois, dans ce cas, il n'est pas envisageable d'exprimer une contribution des retombées atmosphériques totales au flux de la Seine. En effet, à l'échelle de la région IDF, il est impossible d'évaluer précisément le devenir des retombées atmosphériques et des polluants qu'elles déposent. Ainsi dans cette partie, les deux flux seront simplement comparés afin de mettre en perspective la dispersion des alkylphénols et du BPA par les retombées atmosphériques et les flux annuels en Seine.

Selon nos hypothèses de calcul, le volume d'eau retombé sur les sols de l'Île-de-France en 2010 est évalué à $7\,845.10^6$ $m^3.an^{-1}$.

Pour le BPA, les retombées atmosphériques totales ont déposé sur les sols de la région Île-de-France l'équivalent de 20 % à 50 % des flux exportés par la Seine en 2010. Ces valeurs montrent qu'à l'échelle annuelle, les dépôts des retombées atmosphériques totales ne sont pas négligeables devant les flux exportés par la Seine. Toutefois, la contribution réelle des apports atmosphériques est probablement plus marginale compte tenu de sa dégradabilité élevée.

Dans le cas du 4-NP et du 4-t-OP, les retombées atmosphériques totales sont encore plus considérables et ont déposé l'équivalent de 35 % (F_1) à 85 % (F_3) du flux de la Seine. De telles quantités déposées sur les sols de l'IDF pourraient expliquer la présence importante du 4-NP au niveau des sols de têtes de bassin comme celui de l'Orgeval (cf. : Chapitre III : § 5).

En revanche pour les NP_2EO et NP_1EC, les retombées atmosphériques semblent être des vecteurs faibles de dissémination au niveau du bassin. En effet, pour le NP_2EO, les retombées atmosphériques totales auraient déposé en 2010 seulement l'équivalent de 5 % à 13 % du flux de la Seine tandis que pour le NP_1EC, elles ne représenteraient que l'équivalent de 2 % à 5 %. Les dépôts atmosphériques totaux semblent marginaux devant les flux en Seine, limitant leur apport à l'échelle du bassin de la Seine. Ce résultat corrobore les concentrations très faibles retrouvées sur le bassin de l'Orgeval et à Marnay dans le chapitre

III et permet de mieux comprendre l'impact des sources urbaines. Dans le cas du NP_2EO, les résultats du chapitre III ont révélé que les concentrations retrouvées à l'amont sont identiques à celles de l'exutoire de l'agglomération parisienne. Cependant, la faiblesse des retombées atmosphériques de ce composé ne permet pas d'expliquer les concentrations retrouvées dans les eaux à l'amont. Ceci suggère l'existence d'autres sources diffuses que ce travail n'a pas permis de mettre en évidence.

4 Evaluation des flux aux horizons 2050 et 2100

A partir des quatre scénarios élaborés dans le Chapitre IV : § 4.4 et à l'aide du modèle ProSe, il a été possible d'évaluer les chroniques des flux de 4-NP et de NP_1EC qui seraient exportés par la Seine en 2050 et 2100. Dans ce paragraphe, les chroniques de flux aux horizons 2050 et 2100 seront comparées à la chronique de l'année 2010 également simulée avec ProSe.

4.1 Horizon 2050

Les chroniques de flux à l'horizon 2050 pour les scénarios ARP_ref_2050, MPI_ref_2050, ARP_opt_2050 et MPI_opt_2050 sont comparées aux flux 2010 (ref_2010) dans la Figure V-5.

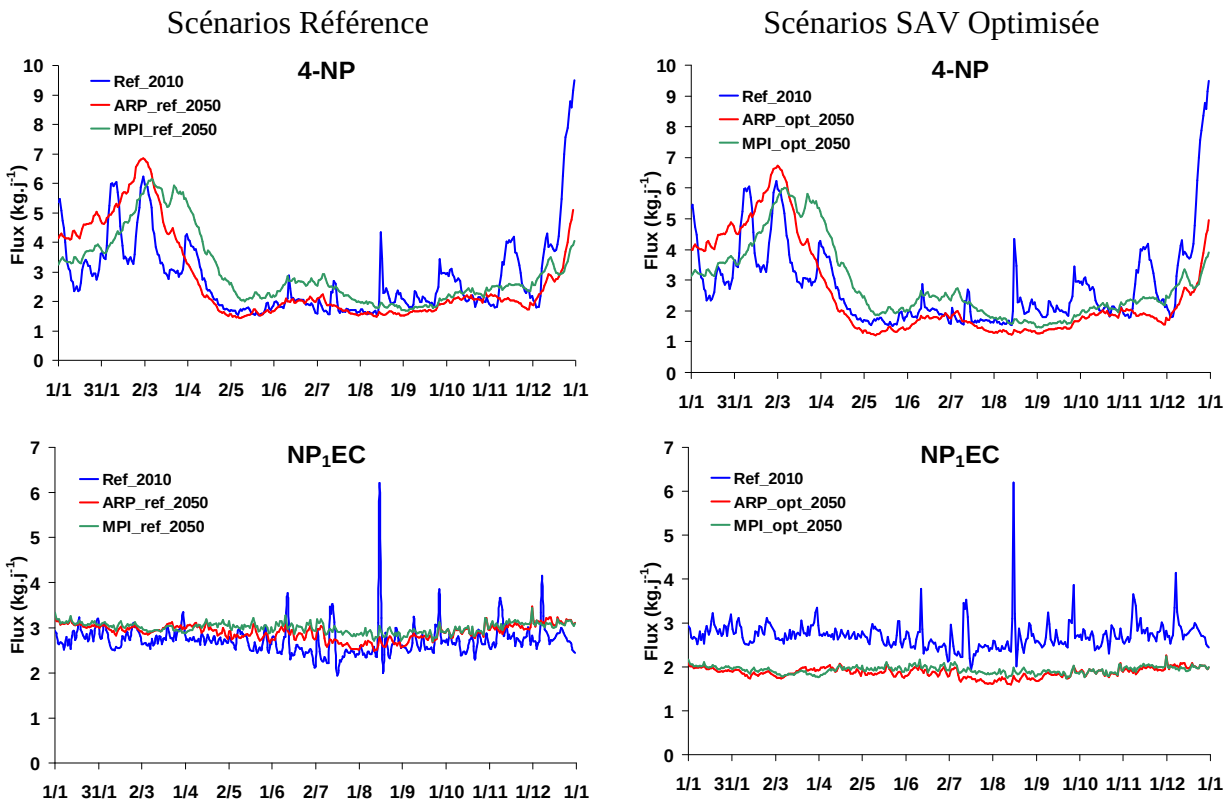


Figure V-5 : Chroniques des flux journaliers exportés par la Seine en 2010 et à l'horizon 2050

4.1.1 Scénarios de référence 2050

a) 4-NP

Les chroniques de flux de la Figure V-5 montrent qu'au cours de l'année, les flux de 4-NP évoluent grandement. Selon la simulation de l'année 2010, le flux journalier de 4-NP exporté par la Seine peut varier d'environ 2 $kg.j^{-1}$ en période d'étiage à plus de 9 $kg.j^{-1}$ lors de la crue de décembre. A l'horizon 2050, des variations similaires peuvent être observées pour les scénarios ARP et MPI.

Dans le cas où la station de Seine Aval ne serait pas optimisée, la Figure V-5 illustre que les flux de 4-NP simulés à Meulan en 2050 selon les modèles ARP et MPI n'évolueraient

pas significativement par rapport à 2010. Dans le cas du scénario MPI_ref_2050, la Figure V-5 révèle toutefois que les flux journaliers de 4-NP pourraient être légèrement plus importants entre les mois d'avril et d'août. La seconde différence importante provient de la forte crue enregistrée en décembre 2010 qui n'existe pas dans les scénarios ARP et MPI de référence.

Les flux annuels à Meulan en 2010 et à l'horizon 2050 sont regroupés dans le Tableau V-8.

Tableau V-8 : Flux (kg.an^{-1}) de 4-NP et NP$_1$EC 2010 et 2050 selon les scénarios de références ARP et MPI

Scénarios	4-NP		NP$_1$EC	
	Flux (kg.an^{-1})	Evolution/2010 (%)	Flux (kg.an^{-1})	Evolution/2010 (%)
2010	1 029	-	991	-
ARP_ref_2050	996	- 3 %	1 061	+ 7 %
MPI_ref_2050	1 102	+ 7 %	1 096	+ 11 %

A partir de la simulation de l'année 2010, le modèle ProSe estime le flux de 4-NP exporté par la Seine à 1 029 kg.an^{-1}, ce qui est inférieur aux flux calculés dans le paragraphe 3.3 de ce chapitre. Selon le scénario ARP_ref_2050, le flux de 4-NP qui serait exporté annuellement pas la Seine atteindrait 996 kg.an^{-1} soit environ 3 % de moins qu'en 2010. En revanche, le scénario MPI_ref_2050 évalue le flux annuel à l'horizon 2050 à 1 102 kg.an^{-1} soit une augmentation de 7 % par rapport à 2010. Ces deux résultats montrent sur les scénarios de référence que l'évolution de l'agglomération parisienne à l'horizon 2050 n'aurait pas ou très peu d'influence sur les flux de 4-NP annuels en Seine.

b) NP$_1$EC

Les chroniques de flux de NP$_1$EC pour l'année 2010 et à l'horizon 2050 ne présentent pas de variation importante au cours de l'année. Selon le modèle ProSe, le flux moyen journalier en 2010 serait d'environ 2,7 kg.j^{-1}. La Figure V-5 illustre qu'à l'horizon 2050 le flux journalier pourrait légèrement augmenter, passant à 2,9 kg.j^{-1} selon le scénario ARP_ref_2050 et à 3,0 kg.j^{-1} selon le scénario MPI. Cette légère augmentation du flux exporté chaque jour par la Seine dénote l'impact de l'augmentation de la population francilienne.

A l'échelle annuelle, le Tableau V-8 révèle que, selon le modèle ProSe, le flux de NP$_1$EC en 2010 aurait été de 991 kg.an^{-1} (contre 1 329 kg.an^{-1} par calcul simple). A partir du scénario APR_ref_2050, le flux annuel de NP$_1$EC serait de 1 061 kg.an^{-1}, soit une augmentation de 7 % par rapport à 2010 tandis que selon le scénario MPI_ref_2050 le flux annuel serait de 1 096 kg.an^{-1} soit 11 % de plus qu'en 2010. Ainsi, quel que soit le scénario climatique de référence considéré, l'augmentation de 11,7 % de la population francilienne pourrait impacter les flux de NP$_1$EC exportés par la Seine à l'horizon 2050.

4.1.2 Scénarios optimisés 2050

a) 4-NP

Les chroniques de flux de 4-NP des scénarios ARP_opt_2050 et MPI_opt_2050 (cas où Seine Aval est optimisée) illustrées sur la Figure V-5 ne présentent aucune évolution par rapport aux scénarios de référence. Il semblerait, au vue de ces chroniques, que l'optimisation de la station de Seine Aval n'ait aucune incidence sur les flux journaliers exportés par la Seine.

Pour évaluer l'impact de l'optimisation de Seine Aval à l'échelle annuelle, les flux évalués en 2050 selon les scénarios optimisés sont regroupés dans Tableau V-9.

Tableau V-9 : Flux (kg.an^{-1}) de 4-NP et NP$_1$EC en 2010 et 2050 selon les modèles références ARP et MPI

Scénarios	4-NP			NP$_1$EC		
	Flux (kg.an^{-1})	Evolution/2010 (%)	Evolution/ref 2050 (%)	Flux (kg.an^{-1})	Evolution/2010 (%)	Evolution/ref 2050 (%)
2010	1 029	-	-	991	-	-
ARP_opt_2050	928	- 10 %	- 7 %	684	- 31 %	- 36 %
MPI_opt_2050	1 043	+ 1 %	- 5 %	705	- 29 %	- 36 %

Selon le scénario ARP_opt_2050, le flux de 4-NP en Seine à l'horizon 2050 serait de 928 kg.an^{-1} soit une diminution de 10 % par rapport à 2010. Dans le cas du scénario MPI_opt_2050, ce même flux a été évalué à 1 043 kg.an^{-1} soit une augmentation de 1 % par rapport à 2010. Ainsi, selon le scénario sélectionné, le flux annuel de 4-NP de la Seine à Meulan pourrait légèrement diminuer ou ne pas évoluer de façon significative. Si l'on compare les flux annuels des deux scénarios où Seine Aval est optimisée aux scénarios de référence 2050, les flux diminueraient de 7 % et 5 % respectivement pour les scénarios ARP et MPI. Ainsi, à l'horizon 2050, l'optimisation de Seine Aval pourrait légèrement améliorer mais ne permettrait pas de réduire significativement les flux de 4-NP par rapport à aujourd'hui. Finalement, il est possible que l'évolution de la population francilienne d'ici à 2050 (+ 11,7 %) et l'optimisation de Seine Aval se contrebalance rendant l'évolution de l'agglomération parisienne totalement transparente sur les flux en Seine.

b) NP$_1$EC

Pour le NP$_1$EC, les chroniques de flux des scénarios ARP et MPI, où Seine Aval est optimisée, montrent une très nette diminution des flux journaliers par rapport à 2010. De la sorte, le flux journalier moyen exporté par la Seine passerait de 2,7 kg.j^{-1} en 2010 à 1,9 kg.an^{-1} pour les scénarios ARP_opt_2050 et MPI_opt_2050 soit une diminution d'environ 30 %.

A l'échelle annuelle, selon le scénario ARP_opt_2050, le flux de NP$_1$EC exporté par la Seine à Meulan en 2050 vaudrait 684 kg.an^{-1} (Tableau V-9) contre 705 kg.an^{-1} pour le scénario MPI_opt_2050. En conséquence, les flux annuels estimés par les deux scénarios engendreraient une diminution d'environ 30 % par rapport aux flux de 2010 (Tableau V-9). Si ces flux sont comparés aux scénarios de référence 2050, les diminutions atteindraient 36 % dans les deux cas. Les diminutions de 36 % par rapport aux scénarios de référence prouvent que l'optimisation de Seine Aval permettrait de compenser largement l'augmentation de flux engendrée par l'augmentation de la population francilienne. En outre, la diminution du flux de 30 % par rapport à aujourd'hui (ref_2010) montre que l'optimisation de Seine Aval pourrait grandement améliorer la qualité de la Seine à l'horizon 2050 et ainsi limiter l'impact de l'agglomération parisienne. Ce résultat confirme également que les rejets de STEP, sont des

leviers importants pour réduire la pollution du milieu aquatique par le NP_1EC et ainsi probablement réduire en partie la présence des alkylphénols dans l'environnement.

4.2 Horizon 2100

Les chroniques de flux de 4-NP et de NP_1EC à l'horizon 2100 sont illustrées sur la Figure V-6.

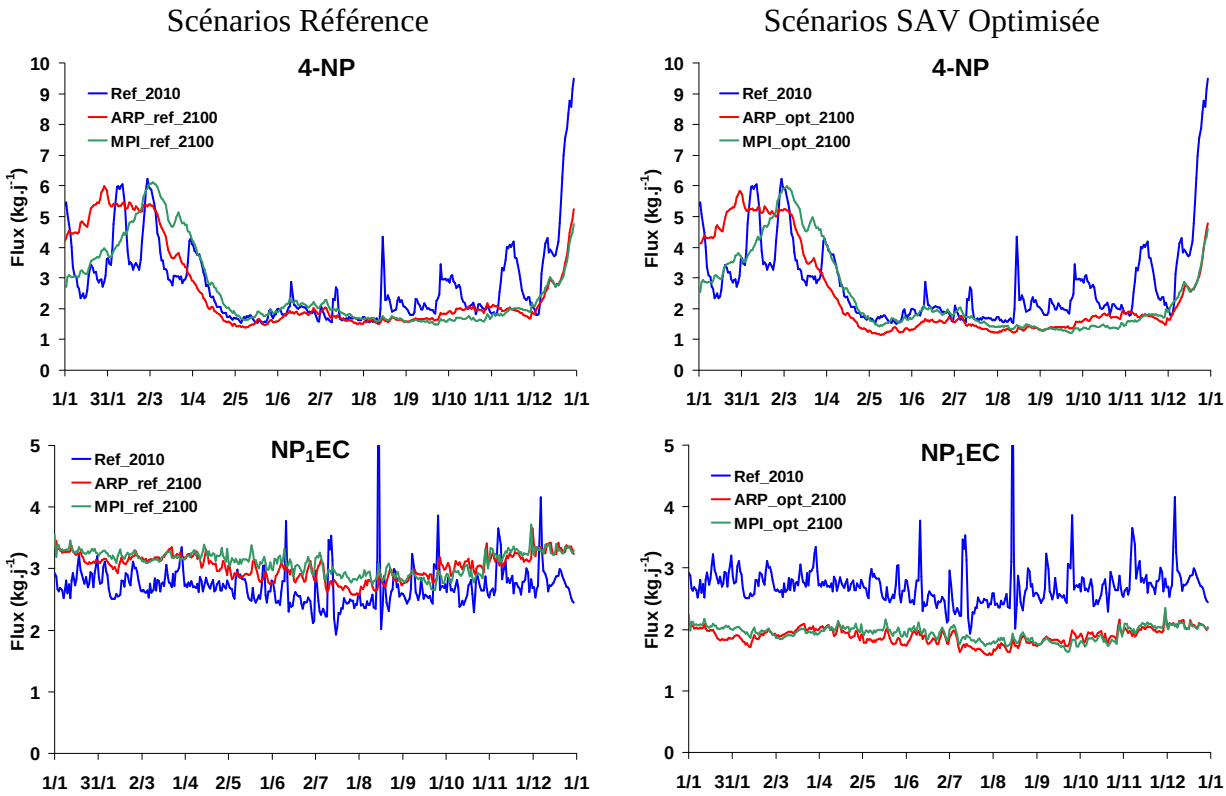


Figure V-6 : Chroniques de flux de 4-NP et de NP1EC en 2010 et à l'horizon 2100

4.2.1 Cas du 4-NP

Les chroniques de flux du 4-NP à l'horizon 2100 pour les scénarios ARP et MPI de référence et optimisés présentent des profils très similaires à ceux de 2010 et 2050. Toutefois, les flux journaliers ont légèrement tendance à diminuer par rapport aux autres chroniques. Cette diminution est essentiellement visible entre août et fin décembre où les chroniques de flux à l'horizon 2100 sont visiblement plus faibles que celles de 2010. La diminution des flux journaliers (ARP_ref_2100 et MPI_ref_2100) suggère que la croissance de la population francilienne supposée en 2100 (+ 26 %) n'impacterait pas les flux de 4-NP retrouvés à l'exutoire de l'agglomération parisienne.

A l'échelle annuelle, les flux en Seine dans les scénarios de référence et optimisés sont regroupés dans le Tableau V-10.

Les flux annuels pour la Seine à l'horizon 2100 selon les scénarios ARP et MPI sont concordants. Pour les scénarios de référence, les flux vaudraient environ 964 $kg.an^{-1}$ contre 888 $kg.an^{-1}$ pour les scénarios optimisés. La concordance des flux de 4-NP des scénarios ARP et MPI provient probablement de la convergence des deux scénarios sur les anomalies de débits à l'horizon 2100 (cf. : Chapitre IV : § 4.4.1). Finalement, pour les scénarios ARP et MPI de référence les flux de 4-NP exportés annuellement diminueraient de 6 % par rapport à 2010 tandis que dans les scénarios optimisés ces même flux seraient 14 % plus faibles qu'en

2010. En outre, le Tableau V-10 révèle que les flux annuels de 2100 pour les scénarios ARP sont environ 3 % à 5 % plus faibles qu'en 2050 alors que pour les scénarios MPI, cette baisse pourrait atteindre 13 % à 15 %. La diminution des flux des scénarios ARP et MPI de référence à l'horizon 2100 par rapport à 2010 et à l'horizon 2050 suggère que l'augmentation de la population d'ici à 2100 (+26 % par rapport à aujourd'hui) n'aurait pas d'impact sur les flux de 4-NP en Seine à l'exutoire de l'agglomération parisienne.

Tableau V-10 : Flux annuels de 4-NP à l'horizon 2100 selon les scénarios ARP et MPI

Scénarios	4-NP			
	Flux ($kg.an^{-1}$)	Evolution/2010 (%)	Evolution/2050 (%)	Evolution/ref 2100 (%)
2010	1 026	-	-	-
ARP_ref_2100	964	- 6 %	- 3 %	-
MPI_ref_2100	963	- 6 %	- 13 %	-
ARP_opt_2100	886	- 14 %	- 5 %	- 8 %
MPI_opt_2100	889	- 14 %	- 15	- 8 %

Le Tableau V-10 indique que les flux annuels exportés en 2100 dans le cas où Seine Aval aurait été optimisée seraient 8 % plus faibles que pour les scénarios de référence. Cette diminution est visible pour les scénarios ARP et MPI et pourrait signifier que l'optimisation de Seine Aval n'aurait qu'un impact léger sur les flux de 4-NP.

4.2.2 Cas du NP_1EC

Les chroniques de flux du NP_1EC à l'horizon 2100 selon les scénarios ARP et MPI de référence et optimisés sont illustrés sur la Figure V-6.

Dans le cas des scénarios ARP et MPI de référence, la Figure V-6 montre que les flux moyens journaliers seraient plus importants à l'horizon 2100 qu'en 2010. Alors qu'en 2010 le flux journalier moyen évalué par simulation serait de 2,7 $kg.j^{-1}$, il évoluerait jusqu'à 3,0 $kg.j^{-1}$ pour le scénario ARP_ref_2100 et jusqu'à 3,1 $kg.j^{-1}$ pour le scénario MPI_ref_2100. Dans les deux cas, ces augmentations représenteraient de 10 % à 15 % par rapport à aujourd'hui mais de seulement 3 % par rapport à l'horizon 2050. Ce résultat montre que l'augmentation de la population francilienne à l'horizon 2050 pourrait avoir un impact sur les flux en Seine en 2100. Toutefois, les faibles différences entre les flux de 2050 et 2100 suggèrent que l'impact de l'évolution de la population est limité.

Pour les différents scénarios, les flux annuels de NP_1EC exportés par la Seine sont regroupés dans le Tableau V-11

Tableau V-11 : Flux annuels de NP_1EC à l'horizon 2100 selon les scénarios ARP et MPI

Scénarios	NP_1EC			
	Flux ($kg.an^{-1}$)	Evolution/2010 (%)	Evolution/2050 (%)	Evolution/ref_2100 (%)
2010	991	-	-	-
ARP_ref_2100	1 108	+ 12 %	+ 4 %	-
MPI_ref_2100	1 133	+ 14 %	+ 3 %	-
ARP_opt_2100	691	- 30 %	+ 1 %	- 38 %
MPI_opt_2100	708	- 29 %	+ 0 %	- 38 %

Comme pour le 4-NP, les flux annuels de NP_1EC exportés par la Seine selon les scénarios ARP et MPI sont concordants. Dans le cas du scénario de référence, les flux de NP_1EC seraient de 1 108 $kg.an^{-1}$ pour ARP et de 1 133 $kg.an^{-1}$ pour MPI. Comme au niveau des flux journaliers, ces flux annuels augmentent de 12 % pour ARP_ref_2100 et de 14 % pour MPI_ref_2100 par rapport à aujourd'hui tandis qu'une évolution très faible par rapport à

2050 est notée (< 5 %). Ainsi à l'échelle annuelle, comme à l'échelle journalière, l'augmentation de la population francilienne semble avoir un impact modéré sur les flux exportés par la Seine.

Dans le cas où Seine Aval aurait été optimisée les flux annuels de NP_1EC exportés par la Seine ne seraient plus que de 691 $kg.an^{-1}$ pour le scénario ARP_opt_2100 et de 708 $kg.an^{-1}$ pour le scénario MPI_opt_2100. Ces flux sont similaires à ceux estimés à l'horizon 2050 (variation de moins de 1 %) montrant que l'optimisation de Seine Aval aurait les mêmes effets en 2100 qu'en 2050. En effet, selon le Tableau V-11, les flux simulés à l'horizon 2100 pour les deux scénarios optimisés marqueraient une diminution d'environ 30 % par rapport à aujourd'hui (comme pour 2050). Ce résultat confirme que l'optimisation de Seine Aval pourrait avoir un impact important sur les flux de NP_1EC retrouvés dans la Seine. Cette optimisation permettrait de limiter complètement l'augmentation de la population francilienne à l'horizon 2100 (+ 26 %) et pourrait même améliorer les flux que la Seine exporterait vers son estuaire.

Finalement, les résultats obtenus pour les horizons 2050 et 2100 sont cohérents et confirment que l'optimisation des STEP jouera un rôle important dans la réduction de la pollution de la Seine par le NP_1EC. Dans le cas du 4-NP, l'optimisation de Seine Aval n'aurait qu'une influence très limitée probablement en raison de l'importance des flux diffus provenant de la partie amont du bassin versant de la Seine. Alors que les flux annuels de 4-NP et de NP_1EC, simulés en 2010, sont proches ou supérieurs à une tonne par an, l'optimisation de Seine Aval permettrait aux horizons 2050 et 2100 de réduire ces flux et de passer (parfois largement) en-dessous de la tonne par an.

5 Conclusions

Ce chapitre a permis d'établir les premières estimations de flux d'alkylphénols et du BPA à l'échelle du bassin de la Seine pour l'année 2010. Etant donné les niveaux d'incertitude sur les concentrations et d'autres lacunes sur les données disponibles (volume d'eaux pluviales, spatialisation des données, fréquence d'échantillonnage et échelle des processus), l'idée de ce chapitre était plus d'encadrer les valeurs des flux que de boucler un bilan pour les alkylphénols et le bisphénol A.

Les flux au niveau de Meulan (exutoire de l'agglomération) ont été estimés de l'ordre de la centaine de $kg.an^{-1}$ pour le 4-t-OP, de plusieurs centaines à plus d'un millier de $kg.an^{-1}$ pour les BPA, NP_1EO et NP_2EO et enfin supérieurs à un millier de $kg.an^{-1}$ pour le 4-NP et le NP_1EC. Pour la somme des alkylphénols, des flux variant de 3,3 tonnes par an à près de 4,5 tonnes par an sont retrouvés dans la Seine, classant ces derniers parmi les polluants organiques les plus importants sur ceux étudiés dans le cadre du PIREN-Seine.

Les flux de des sources urbaines ont été estimés en sommant les flux des rejets de STEP, des SUTP et des eaux des exutoires pluviaux. Quelle que soit l'hypothèse sur les eaux des exutoires pluviaux, les flux des sources urbaines représentent entre 20 % et 30 % des flux exportés par la Seine pour les BPA, 4-NP et 4-t-OP, montrant la complexité des sources de ces composés notamment à travers de possibles sources diffuses à l'échelle du bassin de la Seine (têtes de bassin, agriculture, biodégradation, remobilisation depuis les sédiments, etc.). Dans le cas des NP_1EO et NP_2EO, les sources urbaines pourraient déverser l'équivalent de 10 % à 65 % des flux transitant par Meulan et de 35 % à 60 % pour le NP_1EC suggérant un impact fort des zones urbaines pour les précurseurs du 4-NP.

D'après les scénarios aux horizons 2050 et 2100, l'optimisation de la station d'épuration de Seine Aval n'aurait qu'un impact direct très limité sur les flux de 4-NP à Meulan aux horizons 2050 et 2100. En revanche, dans le cas du NP_1EC, l'optimisation de Seine Aval entraînerait une diminution du flux exporté à Meulan d'environ 30 % (soit approximativement 300 $kg.an^{-1}$). Ce résultat confirme que les rejets de STEP sont des leviers importants pour pouvoir réguler la présence du NP_1EC dans l'environnement et ainsi limiter en partie l'influence des alkylphénols exportés par la Seine vers son estuaire.

Conclusions générales et perspectives

1 Conclusions générales

Ce travail de thèse intitulé « Sources, transfert et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine, cas de l'Île-de-France » a été initié au LEESU afin de répondre à trois grandes questions.

Quelle est la contamination du bassin versant de la Seine et quel est l'impact de l'Île-de-France sur la qualité de l'axe fluvial ?

Alors que dans la littérature les rejets de STEP constituaient jusqu'à présent les sources urbaines quasi exclusivement étudiées, ce travail donne une vision plus large de la contamination du bassin versant de la Seine par les alkylphénols et le bisphénol A. Elle permet également d'appréhender l'impact de l'Île-de-France sur la qualité des eaux de surface. Ce travail a permis la constitution d'une base de données conséquente, pour laquelle huit composés (BPA + sept alkylphénols) ont été analysés entre les années 2010 et 2012 sur plus de 200 échantillons.

L'étude des retombées atmosphériques totales et des sols de la région Île-de-France a mis en évidence l'ubiquité du 4-NP et de ses précurseurs éthoxylés sur le bassin versant de la Seine (avec des concentrations de l'ordre de la centaine de $ng.L^{-1}$ ou de $ng.g^{-1}$) et la faible dissémination du BPA et du NP_1EC. Au niveau des têtes de bassin (Orgeval), ce travail a mis en évidence la contamination de fond des eaux de surface (28 $ng.L^{-1}$ - 89 $ng.L^{-1}$) et des sols (74 $ng.g^{-1}$ - 124 $ng.g^{-1}$) par le 4-NP. Cette contamination de fond peut être rapprochée de celle des retombées atmosphériques totales et témoignerait d'une dissémination importante de ce composé sur le bassin de la Seine. Une campagne a également mis en évidence l'impact des activités agricoles du bassin de l'Orgeval sur les concentrations de 4-NP dans les eaux de surface. Durant cette campagne, des concentrations nettement supérieures aux normes de qualité environnementale (NQE-MA : 300 $ng.L^{-1}$) ont été observées. En revanche, pour les autres composés étudiés (BPA, précurseurs du 4-NP, composés octylphénoliques) les niveaux retrouvés sur le bassin de l'Orgeval sont faibles devant les sources urbaines et ne semblent pas être impactés par les activités agricoles. D'autres campagnes (en période de traitements de produits phytosanitaires) doivent être menées pour confirmer ces résultats.

Au niveau des bassins versant urbains, ce travail a dévoilé l'ubiquité des alkylphénols et du BPA dans les sources urbaines de temps sec et de temps de pluie avec des niveaux de la dizaine au millier de nanogrammes par litre.

Dans le cas du BPA, une contamination majeure des sources urbaines de temps de pluie a été observée. Les concentrations totales retrouvées dans les SUTP et les eaux des exutoires pluviaux sont respectivement 29 fois et 12 fois plus importantes que celles des rejets de STEP. Finalement, même si les sources de temps sec ne sont pas à négliger, une problématique forte pour ce composé pourrait émerger par temps de pluie, période au cours de laquelle des déversements unitaires et séparatifs ont lieu. Au niveau des retombées atmosphériques, une spatialisation forte des concentrations de BPA a été constatée entre les sites urbains et périurbains ou ruraux. Dans ce travail, nous avons constaté que les retombées atmosphériques au niveau de l'agglomération parisienne contiennent environ 3 fois plus de BPA que celles échantillonnées à Fontainebleau. Ceci peut découler de la proximité des

sources d'émission de BPA aux niveaux urbains, et d'autre part, des faibles temps de demi-vie dans l'atmosphère limitant ainsi sa dispersion à l'échelle de toute l'Île-de-France.

Pour les alkylphénols, les composés octylphénoliques sont minoritaires et ne représentent en général que 10 % des alkylphénols étudiés. A l'opposé, les composés nonylphénoliques sont majoritaires. Contrairement au BPA, les sources urbaines de temps de pluie ne semblent pas être des vecteurs de pollution majeurs pour ces composés. Sur l'ensemble des composés (4-NP, NP_1EO, NP_2EO, NP_1EC), des concentrations proches sont observées entre les rejets et STEP et les sources urbaines de temps de pluie. Les sources urbaines se différencient cependant au regard de leur distribution. Dans les rejets de STEP, le NP_1EC (issu de biodégradation oxique) est le composé dominant (≈ 70 % des alkylphénols analysés) tandis qu'en temps de pluie le 4-NP prédomine (≈ 40% des alkylphénols analysés). Au niveau atmosphérique, ce travail a révélé une forte contamination en 4-NP dans les retombées atmosphériques sur les trois sites considérés (Paris, Lognes et Fontainebleau) (≈ 70 % des alkylphénols analysés) avec des concentrations proches de celles des rejets de STEP. En revanche, les précurseurs du 4-NP sont peu présents dans les retombées atmosphériques avec des concentrations inférieures à 20 $ng.L^{-1}$. Ces résultats suggèrent que grâce à ses propriétés physico-chimiques le 4-NP est largement dispersé par voie atmosphérique contrairement à ses précurseurs éthoxylés et carboxylés.

Sur l'axe fluvial Seine, deux schémas contrastés ont été observés. Pour le BPA, le NP_1EC et le 4-t-OP, des évolutions significatives de concentrations (d'un facteur 3 à 8) ont été constatées entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Ces évolutions témoignent de l'impact de l'agglomération parisienne sur la contamination des eaux de surface. Cet impact est le reflet d'une faible dissémination de ces composés (contrairement au 4-NP) et de sources urbaines fortement contaminées. Dans le cas du NP_1EC, des relations fortes entre concentrations et débits de la Seine, quel que soit le site, confirment l'origine urbaine et plus particulièrement les apports liés à l'assainissement de ce composé. Au contraire, pour le 4-NP, le NP_1EO et le NP_2EO, aucune évolution significative des concentrations n'a été observée de l'amont à l'aval de Paris. Ce résultat tend à suggérer que l'agglomération parisienne n'aurait pas d'impact visible sur les eaux de surface pour ces trois composés. Cette absence d'impact sous-entend l'existence de sources diffuses de ces composés dans l'environnement. Cette pollution diffuse pourrait provenir des retombées atmosphériques et/ou de la dégradation des composés nonylphénoliques à plus longue chaîne émis par différentes sources urbaines. En définitive, alors que les sites amont sont majoritairement contaminés par le 4-NP (≈ 45 % des composés), à l'aval de l'agglomération parisienne le NP_1EC devient le plus important (≈ 30 % des composés) sous l'influence des sources urbaines.

Etant donné leurs potentiels œstrogéniques et leurs poids moléculaires proches, la comparaison des concentrations massiques ($ng.L^{-1}$) du 4-NP et du BPA a permis de pondérer, l'un par rapport à l'autre, leurs effets perturbateurs sur les milieux. Cette étude à mis en évidence que si à l'amont de l'agglomération parisienne, l'effet perturbateur engendré par le 4-NP prédomine sur celui du BPA, à l'aval les deux effets perturbateurs seraient proches. Par temps de pluie et après déversements des surverses unitaires et des réseaux pluviaux séparatifs, il est probable que la part relative du BPA sur l'effet perturbateur des eaux de surface devienne plus importante que celle du 4-NP.

Quelle est la biodégradabilité des alkylphénols et du BPA dans le milieu naturel ?

Pour le BPA, les concentrations mesurées dans la Seine, trop proches de la limite de quantification, et les incertitudes de mesure associées à ce composé n'ont pas permis de mettre en évidence la dégradation de ce composé au cours du suivi de masses d'eau, et par conséquent, d'évaluer les constantes de biodégradation dans la Seine.

En revanche, l'approche novatrice utilisée dans cette étude a permis d'évaluer les constantes de biodégradation des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC dans la Seine. Les résultats des campagnes de juillet et de septembre ont mis en évidence une forte variabilité temporelle des phénomènes de biodégradation des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC dans la Seine et suggèrent que les conditions biogéochimiques du fleuve influencent le devenir de ces trois composés. Alors que les résultats de la campagne de juillet, réalisée après un bloom algal, révèlent des constantes de biodégradation importantes, les résultats de la campagne de septembre, réalisée dans des conditions biogéochimiques « normales », soulignent des constantes de biodégradation plus faibles mais cohérentes avec la littérature. En outre, ces deux campagnes sont les premières où les nonylphénols polyéthoxylés (3 à 15 unités éthoxylés) ont été analysés. Les résultats ont révélé à la fois leur présence dans les eaux de surface, mais également leur importance vis-à-vis des composés à courte chaîne. En effet, sans prise en compte de la biodégradation de ces composés polyéthoxylés en composés à courte chaîne, les concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_1EC et les constantes de dégradation dans la Seine n'auraient pu être modélisées correctement. Il s'avère donc que la présence des nonylphénols polyéthoxylés participe à la persistance des composés à courte chaîne dans l'environnement. Les constantes de biodégradation des alkylphénols déterminées lors de la campagne de septembre 2010 ont été validées en reconstituant par simulation les chroniques de concentrations à Meulan pour l'année 2010.

Quels sont les flux annuels globaux d'alkylphénols et de BPA à l'échelle de l'IDF ?

Pour l'année 2010, les flux annuels pour chaque composé en aval de Paris sont de l'ordre de la tonne par an. Si l'on considère la somme des alkylphénols étudiés, les flux annuels de la Seine évolueraient entre 3 et 4,5 tonnes par an. Ces flux classent les alkylphénols et le BPA parmi les composés les plus exportés par la Seine à l'échelle annuelle, loin devant les HAPs, les PCBs et les CPFs. Ces résultats confirment l'importance ainsi de ces composés vis-à-vis d'autres substances. De plus, de par leur potentiel œstrogénique relativement comparable à d'autres perturbateurs endocriniens reconnus, il convient de s'interroger sur le rôle joué par ces composés dans les activités œstrogéniques observées sur les eaux de surface en aval de Paris (Jugan *et al.* 2009).

Au niveau de la contribution des sources urbaines aux flux retrouvés dans la Seine en 2010, plusieurs conclusions ressortent. Pour le BPA et le 4-NP, malgré l'importance des rejets urbains étudiés, ces derniers ne représentent à l'échelle annuelle qu'entre 20 % et 40 % des flux de la Seine à Meulan. Ce résultat suggère que les flux diffus ou des sources urbaines non analysées (rejets industriels directs) pourraient être des contributeurs majeurs des flux de 4-NP et de BPA retrouvés à Meulan. Les premiers résultats sur le 4-NP de la première campagne 3RSDE (action régionale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau), sous réserve de leur fiabilité (problème de composé analysé entre les laboratoires), et les données de la thèse d'Alexandre Bergé (Bergé 2012) laissent à penser que les flux industriels déversés directement en Seine sont faibles comparativement aux flux liés à l'assainissement. Si cette tendance doit se confirmer avec les résultats de la seconde

campagne, il est probable que les flux diffus liés à la dégradation des précurseurs constitueraient un apport significatif. Dans le cas du BPA, si les sources urbaines ne présentent qu'un impact très limité à l'échelle annuelle, les résultats de cette étude ont révélé que ces dernières pourraient engendrer une forte augmentation des flux en Seine lors d'épisodes pluvieux. Pour les composés éthoxylés, étant donné la forte variabilité des concentrations, les flux varient d'un facteur 7. Cette forte incertitude ne permet pas de tirer des conclusions claires concernant la contribution des sources urbaines aux flux en Seine. Enfin dans le cas du NP_1EC, les sources urbaines étudiées contribueraient à hauteur de 40 % à 60 % du flux annuel évalué à Meulan. Pour ce composé, il ressort que les sources urbaines jouent un rôle important dans sa présence dans l'environnement.

En exploitant les scénarios de modélisation des horizons 2050 et 2100, ce travail a permis d'évaluer que les changements climatiques et la croissance de population affecteraient peu les chroniques des flux de NP_1EC et de 4-NP. En outre, d'après les résultats obtenus, l'optimisation de la station d'épuration Seine Aval n'aurait presque aucun impact sur les flux de 4-NP annuellement transportés par la Seine à Meulan. En revanche, pour le NP_1EC, l'optimisation de Seine Aval entraînerait, par rapport à 2010, une diminution des flux à Meulan d'environ 30 % (soit près de 300 $kg.an^{-1}$). Cette diminution conséquente montre que malgré des conditions défavorables (croissance de population, étiages prolongés), l'optimisation de Seine Aval pourrait permettre d'améliorer la situation de la Seine par rapport à aujourd'hui.

En dernier point, il est important de rappeler que les alkylphénols sont une famille complexe et que les composés étudiés sont liés les uns aux autres par des voies de biodégradation oxydative et non-oxydative. Ainsi, si l'agglomération parisienne ne semble pas avoir d'impact direct visible sur les eaux de surface pour le 4-NP ou les NP_1EO et NP_2EO, il n'est pas possible d'affirmer qu'elle n'a pas du tout d'impact sur le milieu. En effet, cette étude a montré que les concentrations dans les eaux de surface de certains précurseurs du 4-NP sont influencées par les rejets de Paris, comme le NP_1EC (ou probablement les nonylphénols éthoxylés à longue chaîne). Dans la Seine, ces précurseurs sont amenés à se biodégrader progressivement en 4-NP. Suite à la biodégradation des précurseurs émis par les sources urbaines, il est envisageable que l'agglomération parisienne puisse influencer fortement les niveaux importants de 4-NP retrouvés à l'estuaire (Cailleaud *et al.* 2007; Lardy-Fontan 2008).

2 Perspectives de recherche

2.1 Sources et compartiments environnementaux

Bien que ce travail de thèse s'attache à documenter la présence des alkylphénols et du bisphénol A dans l'environnement du bassin amont de la Seine, toutes les matrices environnementales et les sources urbaines n'ont pu être analysées durant les trois années de cette étude.

Ainsi, pour pouvoir compléter les résultats présentés dans cette étude, il serait très intéressant de considérer le rôle que peuvent jouer les sédiments dans la pollution de la Seine. Cette dernière a été mise en exergue pour diverses rivières de par le monde (Isobe *et al.* 2001; Ferguson *et al.* 2003; Fernet *et al.* 2003; de Weert *et al.* 2009) et de nombreuses études ont également prouvé la persistance des alkylphénols et du BPA dans les sédiments (Kang et Kondo 2002b; Yuan *et al.* 2004). Leur persistance pourrait conduire à la formation de stocks sur des échelles de temps long, bien supérieures à leur temps de demi-vie. Finalement, la

possibilité de remobilisation de ces stocks (Zoumis *et al.* 2001) prouve la nécessité de les évaluer précisément au niveau du bassin de la Seine, ainsi que les mécanismes de sorption-désorption qui régissent ces stocks afin de mieux comprendre leur impact sur le milieu aquatique. Il conviendrait également d'analyser les eaux souterraines. Dans la littérature, la pollution des eaux souterraines n'est plus un mystère (Rudel *et al.* 1998; Hildebrandt *et al.* 2007). Ces auteurs mentionnent des niveaux de concentrations de l'ordre de la dizaine à la centaine de $ng.L^{-1}$. Les premières mesures sur la nappe phréatique de Brie du bassin de l'Orgeval montrent des niveaux supérieurs à 100 $ng.L^{-1}$. Ces informations doivent être complétées par d'autres campagnes et précisées à l'échelle de la région Île-de-France.

Au niveau des sources urbaines, cette étude amène des informations originales sur de nombreuses sources tels les rejets de STEP, les SUTP et les eaux des exutoires pluviaux. Les premiers résultats de la campagne 3RSDE sur les rejets industriels directement déversés en Seine sont à considérer avec précaution car de nombreux doutes sont soulevés quant à leur fiabilité (doute fort sur le composé analysé : 4-NP ou 4-nNP). Une seconde campagne a donc été initiée récemment et est en cours d'acquisition pour consolider les résultats obtenus. Il serait également intéressant dans le cadre de cette seconde campagne 3RSDE d'analyser les composés nonylphénoliques éthoxylés qui sont préférentiellement utilisés par les industries et partiellement responsables des sources diffuses de 4-NP dans le bassin de la Seine.

Dans le cadre de ce travail, les sources et le devenir des alkylphénols ont été modélisés sur l'axe Seine avec le modèle ProSe. Compte tenu des résultats observés sur le bassin de l'Orgeval, il pourrait être intéressant de les intégrer dans la modélisation du transfert et du devenir dans le bassin de la Seine. Pour cela le modèle SENEQUE développé dans le cadre du PIREN-Seine pourrait être utilisé en couplage avec le modèle ProSe. Pour cela, des efforts supplémentaires doivent être accordés à la compréhension de la pollution des têtes de bassin et des transferts des alkylphénols vers l'axe fluvial de la Seine.

2.2 Perspectives spécifiques au bisphénol A

Dans le cas du bisphénol A, les résultats sur les sources urbaines ont mis en évidence une contamination majeure des sources urbaines de temps de pluie mais n'a pas permis d'évaluer leur impact sur le milieu naturel. Il serait donc intéressant dans une future étude de s'attacher à tracer l'impact des sources urbaines de temps de pluie sur l'axe Seine. Pour cela, le suivi d'un panache généré par le déversoir de Clichy lors d'un évènement pluvieux important, comme cela a déjà été accompli dans le cadre du PIREN-Seine (Mouchel *et al.* 2008) pourrait être envisagé. Ce type de campagne permettrait de répondre à deux questions. La première est : quels sont les impacts des sources urbaines de temps de pluie sur les concentrations de BPA dans le milieu récepteur ? La seconde est : quelle est la biodégradabilité du BPA dans le milieu ? En supposant que les concentrations de BPA dans la Seine après déversement soient quantifiables, elles permettraient d'évaluer la biodégradabilité de ce composé. Durant cette étude, le BPA n'a pas pu être quantifié dans la totalité des échantillons collectés (sols, eaux de surface sur l'Orgeval) nécessitant peut être d'améliorer le protocole existant afin de permettre de diminuer au maximum la limite de quantification de ce composé.

2.3 Perspectives spécifiques aux alkylphénols

Durant les campagnes de suivi d'une masse d'eau en juillet et septembre 2011, cette étude a fourni les toutes premières observations des nonylphénols polyéthoxylés dont les longueurs de chaîne peuvent atteindre quinze unités éthoxylés. Ces observations ont montré

que les nonylphénols polyéthoxylés sont présents à la fois dans les rejets de STEP (Seine Aval) et dans le milieu naturel. L'étape de modélisation a également permis de mettre en évidence leur importance dans la persistance des composés nonylphénoliques à courte chaîne dans la Seine. Il semblerait donc très intéressant de quantifier plus largement ces composés tant dans les sources urbaines qu'au niveau du milieu récepteur afin d'avoir une vision plus globale de l'imprégnation du milieu naturel par la famille des nonylphénols. Ces informations pourraient probablement permettre de compléter le cycle des composés nonylphénoliques qui a été esquissé dans ce travail.

Dans le cas du 4-NP, des études complémentaires sur les zones amont du bassin de la Seine seraient également judicieuses. L'imprégnation forte et l'influence des activités agricoles du bassin de l'Orgeval devraient être affinées.

Références bibliographiques

1 Documents officiels et rapports

Journal officiel de la République française (1964) "*Loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution*", lien: http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=LEGITEXT000006068236&dateTexte=20090825.

Recueil systématique n°0.632.405.5 (1972) "*Protocol N°5 concernant le régime applicable par la Suisse à l'importation de certains produits soumis au régime visant la constitution de réserves obligatoire*", 5 p.

Journal Officiel n°262 (1976) "*Directive 76/769/CEE du parlement européen et du conseil, du 27 juillet 1976, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses*", 201-203 pp.

Journal officiel de la République française n°3 (1992) "*Loi n°92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau*", 187-197 pp, lien: http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000173995&dateTexte=&categorieLien=id.

Canada environnement (1999a) "*Loi canadienne sur la protection de l'environnement*", **Gouvernement du Canada**, 255 p, lien: http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/26A03BFA-C67E-4322-AFCA-2C40015E741C/lcpe-cepa99_0307_bil.pdf.

AFNOR (1999b) "*Norme NF XP T90-210, Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique par rapport à une méthode de référence*", 58 p, lien: www.boutique.afnor.org/.

National Environmental Research Institute (1999c) "*Phthalates and nonylphenols in soil. A field study of different soil profiles.*", no. 268, p. 128 p.

UBA (1999d) "*Report BE-150: Endocrine Disrupting Compounds in surface waters (in german)*".

Journal officiel des communautés européennes n°327 (2000) "*Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau*", 1-72 pp.

Journal officiel des communautés européennes n°331 (2001a) "*Décision No 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE*", 1-5 pp.

Canada environnement (2001b) "*Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation "Le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés'*"", **Gazette du Canada** n° 23 juin partie 1, 106 p, lien: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/contaminants/psl2-lsp2/nonylphenol/nonylphenol-eng.pdf.

Commission OSPAR (2001c) "*Nonylphenol/Nonylphenolethoxylates*", **Hazardous Substances Series**, 19 p.

Journal officiel des Communautés européennes n°220 (2002a) "*Directive 2002/72/CE De La Commission du 6 août 2002 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires*", 18 - 58 pp.

Commission européenne (2002b) "*European Union Risk Assessment Report, 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol.*", EUR 20387 EN, lien: http://www.bfr.bund.de/cm/343/4_nonylphenol_und_nonylphenol.pdf.

Journal officiel de l'Union européenne n°178 (2003a) "*Directive 2003/53/CE du parlement européen et du conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment)*", 24-27 pp.

Commission européenne (2003b) "*European Risk Assessment Report, Bisphenol A*", EUR 20843 EN, 302 p, lien: http://oehha.ca.gov/prop65/crnr_notices/state_listing/data_callin/pdf/EU_bisphenolareport325.pdf.

Danish Environmental Protection Agency (2003c) "*Typical values for diffuse soil pollution in Danish urban soil*", **NIRAS**.

Swedish Environmental Research Institute (2003d) "*WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region*", n° B1538, B1538.

Journal officiel de la République française n°95 (2004a) "*Loi n° 2004-338 du 21 avril 2004 portant transposition de la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau*", 7327-7329 pp.

Canada environnement (2004b) "*Stratégie de gestion du risque concernant le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés en vertu de la LCPE (1999)*".

Journal officiel de la République française n°123 (2005a) "*Décret n°2005-577 du 26 mai 2005 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi du nonylphénol, de l'éthoxylate de nonylphénol et du ciment contenant du chrome hexavalent ou chrome VI, et modifiant le code du travail (deuxième partie : Décrets en Conseil d'Etat)* ", 326-327 pp.

INERIS (2005b) "*Données technico-économique sur les substances économiques en France : Nonylphénols et éthoxylates*", 24 p, lien: http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_nonylphenol.pdf.

INERIS (2005c) "*Etude de l'analyse des alkylphénols*", 34 p, lien: http://www.ineris.fr/centredoc/alkylsphenols.pdf.

IFREMER (2005d) "*Les substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (DCE)*", **Fiches de synthèse**.

AFNOR (2005e) "*Norme NF EN 872, Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre*", 10 p, lien: www.boutique.afnor.org.

Recueil systématique n°814.81 (2005f) "*Ordonnance sur la réduction des risques liés à l'utilisation de substances, de préparations et d'objets particulièrement dangereux*", 33-34 pp.

EFSA n°428 (2006) "*Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (Bisphenol A)*", 1-6 pp.

Agence de l'Eau Seine Normandie (2007a) "*Action régionale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées, d'outres installations et les stations d'épuration urbaines : Synthèse des résultats sur la région Île-de-France*", 95 p, lien: http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Entreprise/ETUDES/Rapport_etudes_ILE_DE_FRANCE.pdf.

Plastic Europe (2007b) "*Application of bisphenol A*", 33 p, lien: http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/EN_BPA%20applications.pdf.

Journal officiel de la République française n°240 (2007c) "*Décret n° 2007-1467 du 12 octobre 2007 relatif au livre V de la partie réglementaire du code de l'environnement et modifiant certaines autres dispositions de ce code Les dispositions réglementaires du code de l'environnement font l'objet d'une publication spéciale annexée au Journal officiel de ce jour (voir à la fin du sommaire)*", 17002 p.

Ministère de l'économie de l'industrie et de l'emploi (2007d) "*Enquête annuelle de Branche*", Volume, 241G : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base.

Canada environnement (2008a) " *Approche de gestion des risques proposée pour le Phénol, 4,4'-(1-méthyléthylidène) bis (ou Bisphénol A)*", **Gouvernement du Canada**, 20 p.

Journal officiel de l'Union européenne n°348 (2008b) "*Directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil, du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE*", 84-97 pp.

Commission européenne (2008c) "*Updated European Risk Assessment Report, Bisphenol A*", EUR 24589 EN, 168 p, lien: http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/15069/1/lbna24589enn.pdf.

Journal officiel de la République française n°194 (2010a) "*Arrêté du 8 juillet 2010 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement*", 11 - 12 pp.

Journal officiel de la République française n°46 (2010b) "*Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement*", 80 - 134 pp.

Gazette du Canada partie II vol. 144, n°7 (2010c) "*Décret n°DORS/2010-53 modifiant l'annexe I de la Loi sur les produits dangereux (bisphénol A)*", 413 - 426 pp.

Conseil économique, social et environnemental régional d'Île-de-France (2010d) "*Démographie, économie et lien social à l'horizon 2050 - Quelles perspectives, quels leviers pour agir?*", lien: http://www.cesr-ile-de-france.fr/documents/rapport_pdf/rapport/09_pros_popufranci/rapport-demographie-economie-lien-social-horizon-2050-quelles-perspectives-quels-leviers-pour-agi.pdf.

Agence de l'Eau Seine-Normandie (2010e) "*Document d'accompagnement n° 1.1 du SDAGE Bassin Seine et cours d'eau côtiers normands : Résumé de l'état des lieux*", **Rapportage sur la mise en œuvre de la directive-cadre sur l'eau 22 mars 2010**, Annexe 1.1, 242 p.

INERIS (2010f) "*Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A,*" INERIS –DRC-10-102861-01251A, 66 p, lien: http://ineris.fr/substances/fr/.

PRWEB (2010g) "*Global Bisphenol A Market to Exceed 6.3 Million Metric Tons by 2015, According to New Report by Global Industry Analysts, Inc.*" Lien: http://www.prweb.com/releases/2010/03/prweb3756664.htm.

Global industry analyst, inc (2010h) "*Intermediates: BPA values may be leveling off after long ascent*", MCP-6349, 271 p, lien: http://www.strategyr.com/Bisphenol_A_Market_Report.asp.

INSEE (2010i) "*l'Île-de-France*", **La France et ses régions - édition 2010**, 4 p, lien: http://www.insee.fr/fr/insee_regions/idf/faitsetchiffres/presentation/idf_2010.pdf.

Journal officiel de la République française n°0150 (2010j) "*Loi n°2010-729 tendant à suspendre la commercialisation de biberons produits à base de bisphénol A*

", 11857 p.

US EPA (2010k) "*Nonylphenol (NP) and nonylphenol ethoxylate (NPEs) action plan*", lien: http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/RIN2070-ZA09_NP-NPEs%20Action%20Plan_Final_2010-08-09.pdf.

Île-de-France à la page : population (2010l) "*Population francilienne à l'horizon 2040 : les migrations freinent le vieillissement*", **Institut national de la statistique et des études économiques** n° 347, lien: http://www.insee.fr/fr/insee_regions/idf/themes/alapage/alap347/alap347.pdf.

EFSA n°1829 (2010m) "*Scientific opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A* ", 1-118 pp.

Journal officiel de la République française n°185 (2011a) "*Arrêté du 28 juillet 2011 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement*", 93 p.

Journal officiel de l'Union européenne n°26 (2011b) "*Directive 2011/8/UE De La Commission du 28 janvier 2011 modifiant la directive 2002/72/CE en ce qui concerne la restriction de l'utilisation du bisphénol A dans les biberons en plastique pour nourrissons*", 11 - 14 pp.

Institut d'aménagement et d'urbanisme idf (2011c) "*L'occupation du sol en 2008*", lien: http://www.iau-idf.fr/fileadmin/Etudes/etude_799/Memento_Web_02.pdf.

Institut national de la statistique et des études économiques (2011d) "*La population légale de l'Ile-de-France : 11 728 240 habitants au 1er janvier 2009*", lien: http://www.insee.fr/fr/insee_regions/idf/themes/faits_et_chiffres/fc277/fc277.pdf.

US EPA (2012a) "*DfE Alternatives Assessment for Nonylphenol Ethoxylates*", 27 p, lien: http://www.epa.gov/oppt/dfe/pubs/projects/npe/aa-for-NPEs-final-version5-3-12.pdf.

Sénat (2012b) "*Proposition de loi modifiée par le Sénat : visant à la suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du bisphénol A.*", lien: http://www.senat.fr/leg/tas12-001.pdf.

Commission européenne (2012c) "*Rapport de la Commissions au parlement européen et au conseil sur les résultats du réexamen de l'annexe X de la directive n° 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne la liste des substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau*", COM(2011) 875 final, 6 p, lien: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2011:0875:FIN:FR:PDF.

Federal register vol. 77, n°137 (2012d) "*Representative Edward J. Markey; Filing of Food Additive Petition*", **Food and drug administration**, 41 953 - 41 954 pp.

Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie (2012e) "*Vigicrue : information sur la vigilance crue*" Lien: http://www.vigicrues.ecologie.gouv.fr/niv_spc.php?idspc=7.

Assemblée Nationale (Séance du 12 octobre 2011) "*Texte adopté n°747* ", 1-3 pp, lien: http://www.assemblee-nationale.fr/13/pdf/ta/ta0747.pdf.

INOGEV : Innovations pour une Gestion durable de l'Eau en Ville (2012) "*Rapport d'avancement sur les flux de contaminants aux exutoires des bassins versants urbains*", **Projet ANR- 09-VILL-0001-01**, 27 p.

2 Publications scientifiques

Ahel, M. et Giger, W. (1985) "*Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography*". **Analytical Chemistry**, n° 57, 1577-1583 pp.

Ahel, M. et Giger, W. (1993a) "*Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates*". **Chemosphere**, n° 26 (8), 1461-1470 pp.

Ahel, M. et Giger, W. (1993b) "*Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents*". **Chemosphere**, n° 26 (8), 1471-1478 pp.

Ahel, M., Giger, W. et Koch, M. (1994a) "*Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment*". **Water Research**, n° 28 (5), 1131-1142 pp.

Ahel, M., Giger, W. et Schaffner, C. (1991) "*Environmental occurrence and behaviour of alkylphenol polyethoxylates and their degradation products in rivers and groundwaters*". **Swedish EPA Seminar on Nonylphenol Ethoxylate/Nonylphenol held**, 105-151 pp.

Ahel, M., Giger, W. et Schaffner, C. (1994b) "*Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. Occurrence and transformation in rivers*". **Water Research**, n° 28 (5), 1143-1152 pp.

Ahel, M., Molnar, E., Ibric, S. et Giger, W. (2000) "*Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers*". **Water Science and Technology**, n° 42 (7-8), 15-22 pp.

Ahel, M., Schaffner, C. et Giger, W. (1996) "*Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater*". **Water Research**, n° 30 (1), 37-46 pp.

Ahel, M., Scully, F. E., Hoigne, J. et Giger, W. (1994c) "*Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxulates in natural-waters*". **Chemosphere**, n° 28 (7), 1361-1368 pp.

Alexander, H. C., Dill, D. C., Smith, L. W., Guiney, P. D. et Dorn, P. (1988) "*Bisphénol A - Acute aquatic toxicity*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 7 (1), 19-26 pp.

Andreu, V., Ferrer, E., Rubio, J. L., Font, G. et Pico, Y. (2007) "*Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry in soils treated with sewage sludges*". **Science of The Total Environment**, n° 378 (1-2), 124-129 pp.

Anonyme. (1870) "*The abuse of water*". **Nature**, n° 1 (23), 578-579 pp.

Arditsoglou, A. et Voutsa, D. (2008) "*Determination of phenolic and steroid endocrine disrupting compounds in environmental matrices*". **Environmental Science and Pollution Research**, n° 15 (3), 228-236 pp.

Arditsoglou, A. et Voutsa, D. (2010) "*Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece*". **Environmental Science and Pollution Research**, n° 17 (3), 529-538 pp.

Asakura, H., Matsuto, T. et Tanaka, N. (2004) "*Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan*". **Waste Management**, n° 24 (6), 613-622 pp.

Ayorinde, F. O., Eribo, B. E., Johnson, J. H. et Elhilo, E. (1999) "*Molecular distribution of some commercial nonylphenol ethoxylates using matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry*". **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, n° 13 (12), 1124-1128 pp.

Ayrault, S., Lefèvre, I., Bonté, P., Priadi, C., Lestel, L., J-M, M., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Djouarev, I., Gasperi, J. et Tassin, B. (2009) "*Archives sédimentaires, témoignages de l'histoire du développement du bassin*". **Rapport PIREN-Seine 2009**, 60 p.

Barbieri, Y., Massad, W. A., DÃ-az, D. J., Sanz, J. s., Amat-Guerri, F. et GarcÃ-a, N. A. (2008) "*Photodegradation of bisphenol A and related compounds under natural-like conditions in the presence of riboflavin: Kinetics, mechanism and photoproducts*". **Chemosphere**, n° 73 (4), 564-571 pp.

Bennett, E. R. et Metcalfe, C. D. (1998) "*Distribution of alkylphenol compounds in Great Lakes sediments. United States and Canada*". **Envirionmental toxicology and Chemistry**, n° 17, 1230-1235 pp.

Bennie, D. T., Sullivan, C. A., Lee, H. B., Peart, T. E. et Maguire, R. J. (1997) "*Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River*". **Science of The Total Environment**, n° 193 (3), 263-275 pp.

Benotti, M. J. et Brownawell, B. J. (2007) "*Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions*". **Environmental Science & Technology**, n° 41 (16), 5795-5802 pp.

Bergé, A. (2012): "Identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain : Comparaison des rejets à dominante urbaine (domestique) par rapport à des rejets purement industriels." Thèse de doctorat, **Paris-Est**, **école doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement** p.290.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B. et Moilleron, R. (2012a) "*Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols*". **Environmental Science and Pollution Research**, n° 19 (9), 3798 - 3819 pp.

Bergé, A., Gasperi, J., Rocher, V., Coursimault, A. et Moilleron, R. (2012b). Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration. Water Pollution. W. Institute. New Forest. **XII:** 12.

Berkner, S., Streck, G. et Herrmann, R. (2004) "*Development and validation of a method for determination of trace levels of alkylphenols and bisphenol A in atmospheric samples*". **Chemosphere**, n° 54 (4), 575-584 pp.

Environmental Department (2003) "*Monitoring of nonylphenol ethoxylates in raw and treated water of eleven drinking water treatment plants in Quebec (in french).*", Envirodoq : ENV/2003/0001, 32 pages p.

Bhattacharya, H., Xiao, Q. et Lun, L. (2008) "*Toxicity studies of nonylphenol on rosy barb (Puntius conchonious): A biochemical and histopathological evaluation*". **Tissue and Cell**, n° 40 (4), 243-249 pp.

Björklund, K. (2010) "*Substance flow analyses of phthalates and nonylphenols in stormwater*". **Water Science and Technology**, n° 62 (5), 1154-1160 pp.

Björklund, K., Cousins, A. P., Strömvall, A.-M. et Malmqvist, P.-A. (2009) "*Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors*". **Science of The Total Environment**, n° 407 (16), 4665-4672 pp.

Bjorklund, K., Malmqvist, P. A. et Stromvall, A. M. (2011) "*Simulating organic pollutant flows in urban stormwater: development and evaluation of a model for nonylphenols and phthalates*". **Water Science and Technology**, n° 63 (3), 508-515 pp.

Blackburn, M. A., Kirby, S. J. et Waldock, M. J. (1999) "*Concentrations of alkyphenol polyethoxylates entering UK estuaries*". **Marine Pollution Bulletin**, n° 38 (2), 109-118 pp.

Blackburn, M. A. et Waldock, M. J. (1995) "*Concentrations of Alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales*". **Water Research**, n° 29 (7), 1623-1629 pp.

Bosma, T. N. P., Middeldorp, P. J. M., Schraa, G. et Zehnder, A. J. B. (1997) "*Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability*". **Environmental Science and Technology**, n° 31 (1), 248-252 pp.

Bott, A. (1989) "*A positive definite advection scheme obtained by nonlinear renormalization of the advective fluxes*". **Monthly Weather Review**, n° 117 (5), 1006-1015 pp.

Boyd, G. R., Palmeri, J. M., Zhang, S. et Grimm, D. A. (2004) "*Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA*". **Science of The Total Environment**, n° 333 (1-3), 137-148 pp.

Bressy, A., Gromaire, M. C., Lorgeoux, C. et Chebbo, G. (2011) "*Alkylphenol in atmospheric depositions and urban runoff* ". **Water Science and Technology**, n° 63 (4), 671-679 pp.

Bressy, A., Gromaire, M. C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F. et Chebbo, G. (2012) "*Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment*". **Water Research**.

Brian, J. V., Harris, C. A., Scholze, M., Kortenkamp, A., Booy, P., Lamoree, M., Pojana, G., Jonkers, N., Marcomini, A. et Sumpter, J. P. (2007) "*Evidence of estrogenic mixture effects on the reproductive performance of fish*". **Environmental Science & Technology**, n° 41 (1), 337-344 pp.

Brix, R., Postigo, C., Gonzalez, S., Villagrasa, M., Navarro, A., Kuster, M., de Alda, M. J. L. et Barcelo, D. (2010) "*Analysis and occurrence of alkylphenolic compounds and estrogens in a European river basin and an*

evaluation of their importance as priority pollutants". **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n° 396 (3), 1301-1309 pp.

Burgess, R. M., Pelletier, M. C., Gundersen, J. L., Perron, M. M. et Ryba, S. A. (2005) "*Effects of different forms of organic carbon on the partitioning and bioavailability of nonylphenol*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 24 (7), 1609-1617 pp.

Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Lardy, S., Augagneur, S. et Budzinski, H. (2007) "*Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species Eurytemora affinis (Calanoïd, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates*". **Chemosphere**, n° 70 (2), 281-287 pp.

Campbell, C. G., Borglin, S. E., Green, F. B., Grayson, A., Wozei, E. et Stringfellow, W. T. (2006) "*Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review*". **Chemosphere**, n° 65 (8), 1265-1280 pp.

Carson, R. (1962). "Silent spring" **Houghton Mifflin**.

Céspedes, R., Lacorte, S., Ginebreda, A. et Barceló, D. (2008) "*Occurrence and fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sewage treatment plants and impact on receiving waters along the Ter River (Catalonia, NE Spain)*". **Environmental Pollution**, n° 153 (2), 384-392 pp.

Cespedes, R., Lacorte, S., Raldua, D., Ginebreda, A., Barcelo, D. et Pina, B. (2005) "*Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain)*". **Chemosphere**, n° 61 (11), 1710-1719 pp.

Céspedes, R., Lacorte, S., Raldua, D., Ginebreda, A., Barcelo, D. et Pina, B. (2005) "*Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain)*". **Chemosphere**, n° 61 (11), 1710-1719 pp.

Chang, B. V., Liu, C. L., Yuan, S. Y., Cheng, C. Y. et Ding, W. H. (2008) "*Biodegradation of nonylphenol in mangrove sediment*". **International Biodeterioration & Biodegradation**, n° 61 (4), 325-330 pp.

Chang, B. V., Yu, C. H. et Yuan, S. Y. (2004) "*Degradation of nonylphenol by anaerobic microorganisms from river sediment*". **Chemosphere**, n° 55 (4), 493-500 pp.

Chang, B. V., Yuan, S. Y. et Chiou, C. C. (2011) "*Biodegradation of bisphenol-A in river sediment*". **Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, n° 46 (9), 931-937 pp.

Chen, B., Duan, J.-C., Mai, B.-x., Luo, X.-J., Yang, Q.-S., Sheng, G.-Y. et Fu, J.-M. (2006) "*Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China*". **Chemosphere**, n° 63 (4), 652-661 pp.

Chen, B., Mai, B.-X., Duan, J.-C., Luo, X.-J., Yang, Q.-S., Sheng, G.-Y. et Fu, J.-M. (2005) "*Concentrations of alkylphenols in sediments from the Pearl River estuary and South China Sea, South China*". **Marine Pollution Bulletin**, n° 50 (9), 993-997 pp.

Chen, L., Zhou, H.-y. et Deng, Q.-y. (2007) "*Photolysis of nonylphenol ethoxylates: The determination of the degradation kinetics and the intermediate products*". **Chemosphere**, n° 68 (2), 354-359 pp.

Chen, T. C., Shue, M. F., Yeh, Y. L. et Kao, T. J. (2010) "*Bisphenol A occurred in Kao-Pin River and its tributaries in Taiwan*". **Environmental Monitoring and Assessment**, n° 161 (1-4), 135-145 pp.

Cheng, C.-Y., Liu, L.-L. et Ding, W.-H. (2006) "*Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan*". **Chemosphere**, n° 65 (11), 2152-2159 pp.

Chitra, K. C., Latchoumycandane, C. et Mathur, P. P. (2003) "*Induction of oxidative stress by bisphenol A in the epididymal sperm of rats*". **Toxicology**, n° 185 (1-2), 119-127 pp.

Cincinelli, A., Mandorlo, S., Dickhut, R. M. et Lepri, L. (2003) "*Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy)*". **Atmospheric Environment**, n° 37 (22), 3125-3133 pp.

Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C. et Gans, O. (2007) "*Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage*". **Water Research**, n° 41 (19), 4339-4348 pp.

Clark, L. B., Rosen, R. T., Hartman, T. G., Louis, J. B., Suffet, I. H., Lippincott, R. L. et Rosen, J. D. (1992) "*Determination of alkylphenol ethoxylates and their acetic acid derivatives in drinking water by particle beam liquid chromatography/mass spectrometry*". **Internationnal Journal of Environmental Analytical Chemistry**, n° 147, 167-180 pp.

Comber, M. H. I., Williams, T. D. et Stewart, K. M. (1993) "*The effects of nonylphenol on Daphnia magna*". **Water Research**, n° 27 (2), 273-276 pp.

Correa-Reyes, G., Viana, M. T., Marquez-Rocha, F. J., Licea, A. F., Ponce, E. et Vazquez-Duhalt, R. (2007) "*Nonylphenol algal bioaccumulation and its effect through the trophic chain*". **Chemosphere**, n° 68 (4), 662-670 pp.

Cortazar, E., Bartolomé, L., Delgado, A., Etxebarria, N., Fernandez, L. A., Usobiaga, A. et Zuloaga, O. (2005a) "*Optimisation of microwave-assisted extraction for the determination of nonylphenols and phthalate esters in sediment samples and comparison with pressurised solvent extraction*". **Analytica Chimica Acta**, n° 534 (2), 247-254 pp.

Cortazar, E., Bartolomé, L., Delgado, A., Etxebarria, N., Fernández, L. A., Usobiaga, A. et Zuloaga, O. (2005b) "*Optimisation of microwave-assisted extraction for the determination of nonylphenols and phthalate esters in sediment samples and comparison with pressurised solvent extraction*". **Analytica Chimica Acta**, n° 534 (2), 247-254 pp.

Corvini, P. F. X., Schaffer, A. et Schlosser, D. (2006) "*Microbial degradation of nonylphenol and other alkylphenols - our evolving view*". **Applied Microbiology and Biotechnology**, n° 72 (2), 223-243 pp.

Cousins, I. T., Staples, C. A., Klecka, G. M. et Mackay, D. (2002) "*A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A*". **Human and Ecological Risk Assessment**, n° 8 (5), 1107-1135 pp.

Dachs, J., Van Ry, D. A. et Eisenreich, S. J. (1999) "*Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary*". **Environmental Science & Technology**, n° 33, 2676-2679 pp.

De Weert, J., Streminska, M., Hua, D., Grotenhuis, T., Langenhoff, A. et Rijnaarts, H. (2009) "*Nonylphenol mass transfer from field-aged sediments and subsequent biodegradation in reactors mimicking different river conditions*". **Journal of Soils and Sediments**, n° 10 (1), 77-88 pp.

Ding, W.-H. et Tzing, S.-H. (1998a) "*Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization*". **Journal of Chromatography A**, n° 824 (1), 79-90 pp.

Ding, W.-H. et Tzing, S.-H. (1998b) "*Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatographyâ€“ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization*". **Journal of Chromatography A**, n° 824 (1), 79-90 pp.

Dorn, P. B., Chou, C. S. et Gentempo, J. J. (1987) "*Degradation of bisphenol A in natural waters*". **Chemosphere**, n° 16 (7), 1501-1507 pp.

Ducharne, A., Habets, F., Déqué, M., Evaux, L., Hachour, A., Lepaillier, A., Lepelletier, T., Martin, E., Oudin, L., Pagé, C., Ribstein, P., Sauquet, E., Thiéry, D., Terray, L., Viennot, P., Boé, J., Bourqui, M., Crespi, O., Gascoin, S. et Rieu, J. (2009) "*Projet RExHySS : Impact du changement climatique sur les ressources en eau et les extrêmes hydrologiques dans les bassins de la Seine et la Somme*". **Ministère de l'écologie, du developpement durable et de la mer**.

Eganhouse, R. P., Pontolillo, J., Gaines, R. B., Frysinger, G. S., Gabriel, F. L. P., Kohler, H. P. E., Giger, W. et Barber, L. B. (2009) "*Isomer-Specific Determination of 4-Nonylphenols Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry*". **Environmental Science & Technology**, n° 43 (24), 9306-9313 pp.

Eganhouse, R. P. et Sherblom, P. M. (2001) "*Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor*". **Marine Environmental Research**, n° 51 (1), 51-74 pp.

El-Dakdoky, M. H. et Helal, M. A. M. (2007) "*Reproductive toxicity of male mice after exposure to nonylphenol*". **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 79 (2), 188-191 pp.

Erler, C. et Novak, J. (2010) "*Bisphenol a exposure: human risk and health policy*". **Journal of pediatric nursing**, n° 25 (5), 400-7 pp.

Even, S. (1995): "Modélisation d'un écosystème fluvial : la Seine. Le modèle ProSe" Thèse de doctorat, **École des Mines de Paris**, **Centre de Géologie Informatique**.

Even, S., Mouchel, J. M., Servais, P., Flipo, N., Poulin, M., Blanc, S., Chabanel, M. et Paffoni, C. (2007a) "*Modelling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality*". **Science of The Total Environment**, n° 375 (1-3), 140-151 pp.

Even, S. et Poulin, M. (1998) "*Présentation du logiciel ProSe, version 2.0 - Logiciel de simulation de l'hydrodynamique, du transport et du fonctionnement biogéochimique d'un écosystème fluvial*". **Rapport PIREN-Seine**.

Even, S., Poulin, M., Mouchel, J. M., Seidl, M. et Servais, P. (2004) "*Modelling oxygen deficits in the Seine River downstream of combined sewer overflows*". **Ecological Modelling**, n° 173 (2-3), 177-196 pp.

Even, S., Thouvenin, B., Bacq, N., Billen, G., Garnier, J., Guezennec, L., Blanc, S., Ficht, A. et Le Hir, P. (2007b) "*An integrated modelling approach to forecast the impact of human pressure in the Seine estuary*". **Hydrobiologia**, n° 588, 13-29 pp.

Félix, R. et Xanthoulis, D. (2005) "*Sensitivity analysis of the mathematical model "Erosion Productivity Impact Calculator" (EPIC) by approach One-Factor-At-A-Time (OAT)*". **Biotechnology, Agronomy, Society and Environment**, n° 9 (3), 179-190 pp.

Fenet, H., Gomez, E., Pillon, A., Rosain, D., Nicolas, J. C., Casellas, C. et Balaguer, P. (2003) "*Estrogenic activity in water and sediments of a French river: Contribution of alkylphenols*". **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 44 (1), 1-6 pp.

Feng, J., Yang, Z., Niu, J. et Shen, Z. (2007) "*Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons during the resuspension of Yangtze River sediments using a particle entrainment simulator*". **Environmental Pollution**, n° 149 (2), 193-200 pp.

Ferguson, P. L., Bopp, R. F., Chillrud, S. N., Aller, R. C. et Brownawell, B. J. (2003) "*Biogeochemistry of nonylphenol ethoxylates in urban estuarine sediments*". **Environmental Science & Technology**, n° 37 (16), 3499-3506 pp.

Ferguson, P. L., Iden, C. R. et Brownawell, B. J. (2001a) "*Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental samples by mixed-mode high-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry*". **Journal of Chromatography A**, n° 938 (1-2), 79-91 pp.

Ferguson, P. L., Iden, C. R. et Brownawell, B. J. (2001b) "*Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental samples by mixed-mode high-performance liquid chromatographyâ€"electrospray mass spectrometry*". **Journal of Chromatography A**, n° 938 (1â€"2), 79-91 pp.

Ferguson, P. L., Iden, C. R. et Brownawell, B. J. (2001c) "*Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary*". **Environmental Science & Technology**, n° 35 (12), 2428-2435 pp.

Fernet, H., Gome, E., Fillon, A., Rosain, D., Nicolas, J. C., Casellas, C. et Balaguer, P. (2003) "*Estrogenic activity, water and sediments in french river, contribution of alkylphenols*". **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 44, 1-6 pp.

Fries, E. et Püttmann, W. (2004) "*Occurrence of 4-nonylphenol in rain and snow*". **Atmospheric Environment**, n° 38, 2013-2016 pp.

Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Muller, J. et Wenzel, A. (2002) "*Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment*". **Water Research**, n° 36 (6), 1429-1438 pp.

Fu, M., Li, Z. et Gao, H. (2007) "*Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers*". **Chemosphere**, n° 69 (7), 1009-1016 pp.

Fu, P. et Kawamura, K. (2010) "*Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere*". **Environmental Pollution**, n° 158 (10), 3138-3143 pp.

Fujita, M., Ike, M., Mori, K., Kaku, H., Sakaguchi, Y., Asano, M., Maki, H. et Hishihara, T. (2000) "*Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan - Biotransformation and Ecotoxicity*". **Water Science and Technology**, n° 42 (7-8), 23-30 pp.

Fürhacker, M., Scharf, S. et Weber, H. (2000) "*Bisphenol A: emissions from point sources*". **Chemosphere**, n° 41 (5), 751-756 pp.

Gabriel, F. L. P., Heidlberger, A., Rentsch, D., Giger, W., Guenther, K. et Kohler, H. P. E. (2005) "*A novel metabolic pathway for degradation of 4-nonylphenol environmental contaminants by Sphingomonas xenophaga Bayram - ipso-hydroxylation and intramolecular rearrangement**". **Journal of Biological Chemistry**, n° 280 (16), 15526-15533 pp.

Gabriel, F. L. P., Routledge, E. J., Heidlberger, A., Rentsch, D., Guenther, K., Giger, W., Sumpter, J. P. et Kohler, H. P. E. (2008) "*Isomer-specific degradation and endocrine disrupting activity of nonylphenols*". **Environmental Science & Technology**, n° 42 (17), 6399-6408 pp.

Gasperi, J. (2006): "Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement parisien" **Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**, **Sciences et Technique de l'Environnement** p.272.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V. et Moilleron, R. (2008) "*Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow*". **Science of The Total Environment**, n° 407 (1), 263-272 pp.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V. et Moilleron, R. (2011) "*Priority substances in combined sewer overflows: case study of the Paris sewer network*". **Water Science and Technology**, n° 63 (5), 853-858 pp.

Gasperi, J., Gromaire, M. C., Kafi, M., Moilleron, R. et Chebbo, G. (2010a) "*Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems*". **Water Research**, n° 44 (20), 5875-5886 pp.

Gasperi, J., Laborie, B. et Rocher, V. (2012) "*Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: removal study of a large broad of pollutants*". **Chemical Journal Engineering**, (on line).

Gasperi, J., Moreau, E., Labadie, P., Blamchard, M., Teil, M. J., Tili, K., Dinh, T., Tran, C., Dargnat, C., Tamtam, F., Alliot, F., Desportes, C., Bourges, C. M., C. , Cladiere, M., Lorgeoux, C., Miège, C., Bados, P., Coquery, M., Oziol, L., Bimbot, M., Huteau, V., Karolak, S., Levi, Y., Lavison, G. et Candido, P. (2010b) "*Contamination de la Seine par les micropolluants organiques : Effet des conditions hydriques et de l'urbanisation*". **Rapport PIREN-Seine 2010**.

Gassara, F., Brar, S. K., Tyagi, R. D. et Valéro, J. R. (2011) "*Dégradation biologique du bisphénol A dans les eaux usées*". **Environmental Reviews**, n° 19, 32-54 pp.

Ghijsen, R. T. et Hoogenboezem, W. (2000) "*Endocrine disrupting compounds in the Rhine and Meuse basin - Occurrence in surface, process and drinking water*". **Association of River Waterworks**, 96 p.

Giger, W., Brunner, P. H. et Schaffner, C. (1984) "*4-nonylphenol in sewage sludge - Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants*". **Science**, n° 225 (4662), 623-625 pp.

Giger, W., Gabriel, F. L. P., Jonkers, N., Wettstein, F. E. et Kohler, H.-P. E. (2009) "*Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies*". **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, n° 367 (1904), 3941-3963 pp.

Gilbert, S. (2011): "Devenir des polybromodiphénylethers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées" Thèse de doctorat, **Université Paris-Est**, **école doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement** p.289.

Gilbert, S., Gasperi, J., Rocher, V., Lorgeoux, C. et Chebbo, G. (2012) " *Removal of alkyphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods.*". **Water Science and Technology**, n° 65 (9), 1591-1598 pp.

Gong, J., Ran, Y., Chen, D. Y. et Yang, Y. (2011) "*Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in riverine sediments from the Pearl River Delta, China*". **Marine Pollution Bulletin**.

González, S., Petrovic, M. et Barceló, D. (2007) "*Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater - Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment*". **Chemosphere**, n° 67 (2), 335-343 pp.

Goto, R., Kubota, T., Ibuki, Y., Kaji, K. et Goto, A. (2004) "*Degradation of nonylphenol polyethoxylates by ultraviolet B irradiation and effects of their products on mammalian cultured cells*". **Toxicology**, n° 202 (3), 237-247 pp.

Gounou, C., Varrault, G., Amedzro, K., Gasperi, J., Moilleron, R., Garnaud, S. et Chebbo, G. (2011) "*Research of trace metals as markers of entry pathways in combined sewers*". **Water Science and Technology**, n° 63 (4), 633-640 pp.

Granmo, A., Ekelund, R., Magnusson, K. et Berggren, M. (1989) "*Lethal and sublethal toxicity of 4-nonylphenol to the commom mussel (Mytilus-Edulis-L)*". **Environmental Pollution**, n° 59 (2), 115-127 pp.

Grifoll, M., Solanas, A. M. et Bayona, J. M. (1990) "*Charactrization of genotoxic components in sediments by mass spectrometric techniques combined with Salmonella/microsome test*". **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 19, 175-184 pp.

Guardiola, A., Ventura, F., Matia, L., Caixach, J. et Rivera, J. (1991) "*Gas chromatographic-mass spectrometric characterization ofvolatile organic compounds in Barcelona tap water*". **Journal of chromatography**, n° 562, 481-492 pp.

Guenther, K., Kleist, E. et Thiele, B. (2006) "*Estrogen-active nonylphenols from an isomer-specific viewpoint: a systematic numbering system and future trends*". **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n° 384 (2), 542-546 pp.

Guidotti, M. (2004) "*Nonylphenols in freshwaters of hydrologic system of an italian district*". **Chemosphere**, n° 57, 1637-1647 pp.

Gushiken, Y., Watanuki, H. et Sakai, M. (2002) "*In vitro effect of carp phagocytic cells by bisphenol A and nonylphenol*". **Fisheries Science**, n° 68 (1), 178-183 pp.

Hachour, H., Habets, F., Boé, J., Déqué, M., Pagé, C. et Terray, L. (2009) "*Annexe volet 1 : Analyse et comparaison des scénarii climatiques désagrégés utilisés dans RExHySS*". **Ministère de l'écologie, du developpement durable et de la mer**.

Hamers, T., Van Den Brink, P. J., Mos, L., Van Der Linden, S. C., Legler, J., Koeman, J. H. et Murk, A. J. (2003) "*Estrogenic and esterase-inhibiting potency in rainwater in relation to pesticide concentrations, sampling season and location*". **Environmental Pollution**, n° 123 (1), 47-65 pp.

Han, D. H., Denison, M. S., Tachibana, H. et Yamada, K. (2002) "*Effects of estrogenic compounds on immunoglobulin production by mouse splenocytes*". **Biological & Pharmaceutical Bulletin**, n° 25 (10), 1263-1267 pp.

Harremoes, P. (1982) "*Immediate and delayed oxygen depletion in rivers*". **Water Research**, n° 16 (7), 1093-1098 pp.

Hashimoto, S., Horiuchi, A., Yoshimoto, T., Nakao, M., Omura, H., Kato, Y., Tanaka, H., Kannan, K. et Giesy, J. P. (2005) "*Horizontal and vertical distribution of estrogenic activities in sediments and waters from Tokyo Bay, Japan*". **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 48, 209-216 pp.

Hayashi, O., Kameshiro, M., Masuda, M. et Satoh, K. (2008) "*Bioaccumulation and Metabolism of [C-14]Bisphenol A in the Brackish Water Bivalve Corbicula japonica*". **Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, n° 72 (12), 3219-3224 pp.

Hedman, J. E., Tocca, J. S. et Gunnarsson, J. S. (2009) "*Remobilization of polychlorinated biphenyl from baltic sea sediment: Comparing the roles of bioturbation and physical resuspension*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 28 (11), 2241-2249 pp.

Hildebrandt, A., Lacorte, S. et Barcelo, D. (2007) "*Assessment of priority pesticides, degradation products, and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebro river basin*". **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n° 387 (4), 1459-1468 pp.

Hohne, C. et Puttmann, W. (2008) "*Occurrence and temporal variations of the xenoestrogens bisphenol A, 4-tert-octylphenol, and tech. 4-nonylphenol in two German wastewater treatment plants*". **Environmental Science and Pollution Research**, n° 15 (5), 405-416 pp.

Honkanen, J. O. et Kukkonen, J. V. K. (2006) "*Environmental temperature changes uptake rate and bioconcentration factors of bisphenol a in tadpoles of Rana temporaria*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 25 (10), 2804-2808 pp.

Huang, G. L., Hou, S. G., Wang, L. et Sun, H. W. (2007) "*Distribution and fate of nonylphenol in an aquatic microcosm*". **Water Research**, n° 41 (20), 4630-4638 pp.

Hvitvedjacobsen, T. (1982) "*The impact of combined sewer overflows on the dissolved-oxygen concentration of a river*". **Water Research**, n° 16 (7), 1099-1105 pp.

Hygum, B. H., Petersen, J. W. et Sondergaard, M. (1997) "*Dissolved organic carbon released by zooplankton grazing activity - A high-quality substrate pool for bacteria*". **Journal of Plankton Research**, n° 19 (1), 97-111 pp.

Ike, M., Chen, M. Y., Jin, C. S. et Fujita, M. (2002) "*Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of biodegradation products of bisphenol-A*". **Environmental Toxicology**, n° 17 (5), 457-461 pp.

Ike, M., Jin, C. S. et Fujita, M. (2000) "*Biodegradation of bisphenol A in the aquatic environment*". **Water Science and Technology**, n° 42 (7-8), 31-38 pp.

Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A. et Parrella, A. (2006) "*Toxicity on crustaceans and endocrine disrupting activity on Saccharomyces cerevisiae of eight alkylphenols*". **Chemosphere**, n° 64 (1), 135-143 pp.

Isobe, T., Nishiyama, H., Nakashima, A. et Takada, H. (2001) "*Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions*". **Environmental Science & Technology**, n° 35 (6), 1041-1049 pp.

Isobe, T. et Takada, H. (2004) "*Determination of degradation products of alkylphenol polyethoxylates in municipal wastewaters and rivers in Tokyo, Japan*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 23 (3), 599-605 pp.

Jackson, J. et Sutton, R. (2008) "*Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA*". **Science of The Total Environment**, n° 405 (1-3), 153-160 pp.

Jahnke, A., Gandrass, J. et Ruck, W. (2004) "*Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry*". **Journal of Chromatography A**, n° 1035 (1), 115-122 pp.

Janbakhsh, A. (1996): "Oestrogenic substances in water: the analytical determination of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates in rivers and sewage effluents" **University of Essex**, **Department of Biological and Chemical Science**.

Jensen, J. et Krogh, P. H. (1997) "*Ecotoxicological assessment of sewage sludge application*". **Management and Fate of toxic organics in sludge applied to soil**.

Jie, X., Yang, W., Jie, Y., Fan, Q. Y., Liu, X. Y., Yan, L. et Huang, H. J. (2010) "*Immune Effects of Nonylphenol on Offspring of Rats Exposed During Pregnancy*". **Human and Ecological Risk Assessment**, n° 16 (2), 444-452 pp.

Jin, X., Jiang, G., Huang, G., Liu, J. et Zhou, Q. (2004) "*Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography - mass spectrometry with selected ion monitoring*". **Chemosphere**, n° 56 (11), 1113-1119 pp.

Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J. A., Matthiessen, P. et Sumpter, J. P. (1996) "*Inhibition of testicular growth in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 15 (2), 194-202 pp.

Jobling, S. et Sumpter, J. P. (1993) "*Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes*". **Aquatic Toxicology**, n° 27 (3-4), 361-372 pp.

John, D. M. et White, G. F. (1998) "*Mechanism for Biotransformation of Nonylphenol polyethoxylates to xenoestrogens in Pseudomonas putida*". **Journal of Bacteriology**, n° 180 (17), 4332-4338 pp.

Johnson, A. C., Aerni, H. R., Gerritsen, A., Gibert, M., Giger, W., Hylland, K., JÃ¼rgens, M., Nakari, T., Pickering, A., Suter, M. J. F., Svenson, A. et Wettstein, F. E. (2005) "*Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices*". **Water Research**, n° 39 (1), 47-58 pp.

Johnson, A. C., White, C., Besien, T. J. et Jürgens, M. D. (1998) "*The sorption potential of octylphenol, a xenobiotic oestrogen, to suspended and bed-sediments collected from industrial and rural reaches of three English rivers*". **Science of The Total Environment**, n° 210-211, 271-282 pp.

Jonkers, N., Knepper, T. P. et De Voogt, P. (2001) "*Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry*". **Environmental Science & Technology**, n° 35 (2), 335-340 pp.

Jonkers, N., Kohler, H. P. E., Dammshauser, A. et Giger, W. (2009) "*Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions*". **Environmental Pollution**, n° 157 (3), 714-723 pp.

Jonkers, N., Laane, R. et De Voogt, P. (2003) "*Fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in two Dutch estuaries: Evidence of biodegradation in the field*". **Environmental Science & Technology**, n° 37 (2), 321-327 pp.

Jonkers, N., Laane, R. W. P. M., de Graaf, C. et de Voogt, P. (2005) "*Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data*". **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, n° 62 (1-2), 141-160 pp.

Jugan, M. L., Oziol, L., Bimbot, M., Huteau, V., Tamisier-Karolak, S., Blondeau, J. P. et Levi, Y. (2009) "*In vitro assessment of thyroid and estrogenic endocrine disruptors in wastewater treatment plants, rivers and drinking water supplies in the greater Paris area (France)*". **Science of The Total Environment**, n° 407 (11), 3579-3587 pp.

Jurado, E., Fernandez-Serrano, M., Nunez-Olea, J. et Lechuga, M. (2009) "*Aerobic Biodegradation of a Nonylphenol Polyethoxylate and Toxicity of the Biodegradation Metabolites*". **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 83 (3), 307-312 pp.

Kafi, M. (2006): "Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire" Thèse de doctorat, **Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**, **Sciences et Techniques de l'Environnement** p.482.

Kang, J.-H. et Kondo, F. (2002a) "*Effects of bacterial counts and temperature on the biodegradation of bisphenol A in river water*". **Chemosphere**, n° 49 (5), 493-498 pp.

Kang, J. H. et Kondo, F. (2002b) "*Bisphenol a degradation by bacteria isolated from river water*". **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 43 (3), 265-269 pp.

Karahan, O., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I. et Orhon, D. (2010) "*Modelling biodegradation of nonylphenol ethoxylate in acclimated and non-acclimated microbial cultures*". **Bioresource Technology**, n° 101 (21), 8058-8066 pp.

Khim, J. S., Villenteuve, D. L., Kannan, K., Lee, K. T., Snyder, S. A., Koh, C.-H. et Giesy, J. P. (1999) "*Alkylphenols, polycyclic aromatic hydrocarbons, and organochlorines in sediment from lake Shihwa, Korea: instrumental and bioanalytical characterization*". **Envirionmental toxicology and Chemistry**, n° 18, 2424-2432 pp.

Kilic, S. G. et Aral, M. M. (2009) "*A fugacity based continuous and dynamic fate and transport model for river networks and its application to Altamaha River*". **Science of The Total Environment**, n° 407 (12), 3855-3866 pp.

Koh, C.-H., Khim, J. S., Villeneuve, D. L., Kannan, K. et Giesy, J. P. (2006) "*Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses*". **Environmental Pollution**, n° 142 (1), 39-47 pp.

Koh, Y. K. K., Chiu, T. Y., Boobis, A. R., Cartmell, E., Pollard, S. J. T., Scrimshaw, M. D. et Lester, J. N. (2008) "*A sensitive and robust method for the determination of alkylphenol polyethoxylates and their carboxylic acids and their transformation in a trickling filter wastewater treatment plant*". **Chemosphere**, n° 73 (4), 551-556 pp.

Körner, W., Bolz, U., Süssmuth, W., Hiller, G., Schuller, W., Hanf, V. et Hagenmaier, H. (2000) "*Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany*". **Chemosphere**, n° 40 (9â€"11), 1131-1142 pp.

Kuch, H. M. et Ballschmiter, K. (2001) "*Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range*". **Environmental Science & Technology**, n° 35 (15), 3201-3206 pp.

Kuiper, G. G., Carlsson, B., Grandien, K., Enmark, E., Haggblad, J., Nilsson, S. et Gustafsson., J. A. (1997) "*Comparison of the ligand binding specificity and transcript tissue distribution of estrogen receptors alpha and beta*". n° 138, 863-870 pp.

Kurihara, R., Watanabe, E., Ueda, Y., Kakuno, A., Fujii, K. et Shiraishi, F. (2007) "*Estrogenic activity in sediments contaminated by nonylphenol in Tokyo Bay (Japan) evaluated by vitellogenin induction in male mummichogs (Fundulud heteroclitus)*". **Marine Pollution Bulletin**, n° 54, 1315-1320 pp.

Kwak, H. I., Bae, M. O., Lee, M. H., Lee, Y. S., Lee, B. J., Kang, K. S., Chae, C. H., Sung, H. J., Shin, J. S., Kim, J. H., Mar, W. C., Sheen, Y. Y. et Cho, M. H. (2001) "*Effects of nonylphenol, bisphenol A, and their mixture on the viviparous swordtail fish (Xiphophorus helleri)*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 20 (4), 787-795 pp.

Labadie, P. et Chevreuil, M. (2011) "*Biogeochemical dynamics of perfluorinated alkyl acids and sulfonates in the river Seine (Paris, France) under contrasting hydrological conditions*". **Environmental Pollution**, n° 159 (12), 3634-3639 pp.

Lacorte, S., Raldua, D., Martinez, E., Navarro, A., Diez, S., Bayona, J. M. et Barcelo, D. (2006) "*Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain)*". **Environmental Pollution**, n° 140 (3), 471-482 pp.

Lara-Martin, P. A., Gomez-Parra, A. et Gonzalez-Mazo, E. (2006) "*Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry*". **Journal of Chromatography A**, n° 1137 (2), 188-197 pp.

Lardy-Fontan, S. (2008): "Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques." thèse de doctorat, **Université de Bordeaux**, **Ecole doctorale Sciences chimiques** p.483.

Latorre, A., Lacorte, S. et Barcelo, D. (2003) "*Presence of nonylphenol, octyphenol and bisphenol a in two aquifers close to agricultural, industrial and urban areas*". **Chromatographia**, n° 57 (1-2), 111-116 pp.

Lee, H. B. et Peart, T. E. (1995) "*Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants*". **Analytical Chemistry**, n° 67, 1976-1980 pp.

Lee, H. J., Chattopadhyay, S., Gong, E. Y., Ahn, R. S. et Lee, K. (2003) "*Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor*". **Toxicological Sciences**, n° 75 (1), 40-46 pp.

Lee, J. M., Kim, M. S. et Kim, B. W. (2004) "*Photodegradation of bisphenol-A with TiO2 immobilized on the glass tubes including the UV light lamps*". **Water Research**, n° 38 (16), 3605-3613 pp.

Li, D. H., Kim, M., Shim, W. J., Yim, U. H., Oh, J. R. et Kwon, Y. J. (2004a) "*Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea*". **Chemosphere**, n° 56 (1), 1-6 pp.

Li, Z., Li, D., Oh, J.-R. et Je, J.-G. (2004b) "*Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Shihwa Lake, Korea*". **Chemosphere**, n° 56 (6), 611-618 pp.

Lian, J., Liu, J. X. et Wei, Y. S. (2009) "*Fate of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in four Beijing wastewater treatment plants*". **Science of The Total Environment**, n° 407 (14), 4261-4268 pp.

Liao, C. Y. et Kannan, K. (2011) "*Widespread Occurrence of Bisphenol A in Paper and Paper Products: Implications for Human Exposure*". **Environmental Science & Technology**, n° 45 (21), 9372-9379 pp.

Liber, K., Gangl, J. A., Corry, T. D., Heinis, L. J. et Stay, F. S. (1999) "*Lethality and bioaccumulation of 4-nonylphenol in bluegill sunfish in littoral enclosures*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 18 (3), 394-400 pp.

Lin, C. W. et Li, M. H. (2009) "*Effects of Two Types of Landfills on River Water Quality and Endocrine Disruptor Concentrations Before and After Rainfall in a Subtropical Climate*". **Water Quality Research Journal of Canada**, n° 44 (4), 355-363 pp.

Liu, J. L., Wang, R. M., Huang, B., Lin, C., Wang, Y. et Pan, X. J. (2011) "*Distribution and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in wild fish species from Dianchi Lake, China*". **Environmental Pollution**, n° 159 (10), 2815-2822 pp.

Lobos, J. H., Leib, T. K. et Su, T. M. (1992) "*Biodegradation of bisphenol-A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium*". **Applied and Environmental Microbiology**, n° 58 (6), 1823-1831 pp.

Loos, R., Hanke, G., Umlauf, G. et Eisenreich, S. J. (2007) "*LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters*". **Chemosphere**, n° 66 (4), 690-699 pp.

Loos, R., Locoro, G. et Contini, S. (2010) "*Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis*". **Water Research**, n° 44 (7), 2325-2335 pp.

Lopez-Espinosa, M. J., Freire, C., Arrebola, J. P., Navea, N., Taoufiki, J., Fernandez, M. F., Ballesteros, O., Prada, R. et Olea, N. (2009) "*Nonylphenol and octylphenol in adipose tissue of women in Southern Spain*". **Chemosphere**, n° 76 (6), 847-852 pp.

Loyo-Rosales, J. E., Rice, C. P. et Torrents, A. (2007) "*Fate of octyl- and nonylphenol ethoxylates and some carboxylated derivatives in three American wastewater treatment plants*". **Environmental Science & Technology**, n° 41 (19), 6815-6821 pp.

Loyo-Rosales, J. E., Rice, C. P. et Torrents, A. (2009) "*Fate and distribution of the octyl- and nonylphenol ethoxylates and some carboxylated transformation products in the Back River, Maryland*". **Journal of Environmental Monitoring**, n° 12 (3), 614-21 pp.

Lu, J., He, Y. L., Wu, J. et Jin, Q. (2009) "*Aerobic and anaerobic biodegradation of nonylphenol ethoxylates in estuary sediment of Yangtze River, China*". **Environmental Geology**, n° 57 (1), 1-8 pp.

Lye, C. M., Frid, C. L. J., Gill, M. E., Cooper, D. W. et Jones, D. M. (1999) "*Estrogenic alkylphenols in fish tissues, sediments, and waters from the U.K. Tyne and Tees estuaries*". **Environmental Science & Technology**, n° 33, 1009-1014 pp.

Mackay, D. (2001). "Multimedia environmental models: the fugacity approach.". S. Edition, **Lewis Publisher**.

Mackay, D. et Paterson, S. (1981) "*Calculating fugacity*". **Environmental Science & Technology**, n° 15 (9), 1006-1014 pp.

Manzano, M. A., Perales, J. A., Sales, D. et Quiroga, J. M. (1999) "*The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water*". **Water Research**, n° 33 (11), 2593-2600 pp.

Marcial, H. S., Hagiwara, A. et Snell, T. W. (2003) "*Estrogenic compounds affect development of harpacticoid copepod Tigriopus japonicus*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 22 (12), 3025-3030 pp.

Marcomini, A., Capel, P. D., Lichtensteiger, T., Brunner, P. H. et Giger, W. (1989) "*Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills*". **Journal of Environmental Quality**, n° 18, 523-528 pp.

Marcomini, A., Capri, S. et Giger, W. (1987) "*Determination of linear alkylbenzenesulphonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsilica*". **Journal of Chromatography A**, n° 403 (0), 243-252 pp.

Marcomini, A., Pavoni, B., Sfriso, A. et Orio, A. A. (1990) "*Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment*". **Marine Chemistry**, n° 29 (0), 307-323 pp.

Martin-Ruel, S., Esperanza, M., Choubert, J. M., Valor, I., Budzinski, H. et Coquery, M. (2010) "*On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondarty processes for the removal of 60 organic micropollutants*". **Water Science and Technology**, n° 62 (12), 2970-2978 pp.

Matar, Z. (2012): "Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux traces dans les rejets urbains de temps de pluie" Thèse de doctorat, **Ecole nationale des Ponts et Chaussées**, **école doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement**.

Mayer, T., Bennie, D., Rosa, F., Rekas, G., Palabrica, V. et Schachtschneider, J. (2007) "*Occurrence of alkylphenolic substances in a Great Lakes coastal marsh, Cootes Paradise, ON, Canada*". **Environmental Pollution**, n° 147 (3), 683-690 pp.

Mibu, K., Wada, J., Okayasu, Y., Tsumori, J., Komori, K., Tanaka, H., Li, J. H., Sasaki, M. et Sato, C. (2004) "*Distribution of estrogen, nonylphenol and its derivatives in the sediments of a shallow lake*". **Water Science and Technology**, n° 50 (5), 173-179 pp.

Michalowicz, J. et Duda, W. (2007) "*Phenols - Sources and Toxicity*". **Polish Journal of Environmental Studies**, n° 16 (3), 347-362 pp.

Micic, V. et Hofmann, T. (2009) "*Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River*". **Environmental Pollution**, n° 157 (10), 2759-2768 pp.

Montgomery-Brown, J., Li, Y. M., Ding, W. H., Mong, G. M., Campbell, J. A. et Reinhard, M. (2008) "*NP1EC degradation pathways under oxic and microxic conditions*". **Environmental Science & Technology**, n° 42 (17), 6409-6414 pp.

Moon, H. B., Choi, M., Choi, H. G., Ok, G. et Kannan, K. (2009) "*Historical trends of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and nonylphenols in dated sediment cores from a semi-enclosed bay in Korea: Tracking the sources*". **Chemosphere**, n° 75, 565-571 pp.

Mouchel, J.-M., Karim Bentayeb, Julien Passerat, Koffi Ouattara, Pierre Servais, Sophie Ayrault, Cindy Priadi-Rianti, Laurent Moulin, Catherine Gourlay, Emmanuelle Uher, Elodie Moreau-Guigon, Pierre Labadie, Marie-Jeanne Teil, Tuc Dinh, Fatima Tamtam, Khawla Tlili, Martine Blanchard, Joelle Eurin, Fabrice Alliot, Annie Desportes, Catherine Bourges et Chevreuil., M. (2008) "*Influence d'un déversement de temps de pluie sur les teneurs dissoutes et particulaires de micro-polluants et les bactéries indicatrices fécales en Seine*". **Rapport PIREN-Seine 2008**, 42 p.

Musolff, A., Leschik, S., Reinstorf, F., Strauch, G. et Schirmer, M. (2010) "*Micropollutant Loads in the Urban Water Cycle*". **Environmental Science & Technology**, n° 44 (13), 4877-4883 pp.

Nagarnaik, P. M., Mills, M. A. et Boulanger, B. (2010) "*Concentrations and mass loadings of hormones, alkylphenols, and alkylphenol ethoxylates in healthcare facility wastewaters*". **Chemosphere**, n° 78 (8), 1056-1062 pp.

Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K. et Takada, H. (2006) "*Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment*". **Water Research**, n° 40 (17), 3297-3303 pp.

Nakatani, N., Hashimoto, N. et Sakugawa, H. (2004). "An evaluation of hydroxyl radical formation in river water and the potential for photodegradation of bisphenol A". R. J. Hill, J. Leventhal, Z. Aizenshtat, M. J. Baedecker, G. Claypool, R. Eganhouse, M. Goldhaber et K. Peters, **Elsevier Science Bv**.

Narita, M., Miyagawa, K., Mizuo, K., Yoshida, T. et Suzuki, T. (2006) "*Prenatal and neonatal exposure to low-dose of bisphenol-A enhance the morphine-induced hyperlocomotion and rewarding effect*". **Neuroscience Letters**, n° 402 (3), 249-252 pp.

Nash, J. E. et Sutcliffe, J. V. (1970) "*River flow forecasting through conceptual models part I - A discussion of principles*". **Journal of Hydrology**, n° 10 (3), 282-290 pp.

Navarro-Ortega, A., Tauler, R., Lacorte, S. et BarcelÃ³, D. (2010) "*Occurrence and transport of PAHs, pesticides and alkylphenols in sediment samples along the Ebro River Basin*". **Journal of Hydrology**, n° 383 (1-2), 5-17 pp.

Naylor, C. G. (1995) "*Environmental fate and safety of nonylphenol ethoxylates*". **Textile Chemist and Colorist**, n° 27 (4), 29-33 pp.

Naylor, C. G. (1998). *"Environmental fate and safety of alkylphenol ethoxylates"*. **The Aklylphenols and Alkylphenol Ethoxylates Review**, CMA**:** 23-31.

Naylor, C. G., Mieure, J. P., Adams, W. J., Weeks, J. A., Castaldi, F. J., Ogle, L. D. et Romano, R. R. (1992) "*Alkylphenol ethoxylates in the environment*". **Journal of the American Oil Chemist' Society**, n° 69 (695-703).

Neamtu, M. et Frimmel, F. H. (2006a) "*Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells*". **Water Research**, n° 40 (20), 3745-3750 pp.

Neamtu, M. et Frimmel, F. H. (2006b) "*Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation*". **Science of The Total Environment**, n° 369 (1-3), 295-306 pp.

Neuville. (1881) "*The Waters of Paris*". **Science**, n° 2 (73), 548-552 pp.

Okayasu, Y., Suzuki, Y., Komori, K. et Yasojima, M. (2003) "*Occurrence of estrogen-like substances in wastewater in Japan*". **Technical Note of National Institute for Land and Infrastructure Management**, n° 264, 324-338 pp.

Ollivon, D., Garban B., Larcher-Tiphagne K., A., D. et M., C. (2005) "*Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : eaux de surface et cycle de crue.*". **PIREN Seine 2004**.

Ozaki, T., Wada, Y. et Miura, H. (2003) "*The monitoring of endocrine disrupting chemicals of combined sewer overflows*". **Technology Reports of Kansai University**, n° 45, 27-34 pp.

Patrolecco, L., Capri, S., De Angelis, S., Pagnotta, R., Polesello, S. et Valsecchi, S. (2006) "*Partition of nonylphenol and related compounds among different aquatic compartments in Tiber River (Central Italy)*". **Water Air and Soil Pollution**, n° 172 (1-4), 151-166 pp.

Paul, A. G., Hammen, V. C., Hickler, T., Karlson, U. G., Jones, K. C. et Sweetman, A. J. (2012) "*Potential implications of future climate and land-cover changes for the fate and distribution of persistent organic pollutants in Europe*". **Global Ecology and Biogeography**, n° 21 (1), 64-74 pp.

Peng, X. Z., Wang, Z. D., Mai, B. X., Chen, F. R., Chen, S. J., Tan, J. H., Yu, Y. Y., Tang, C. M., Li, K. C., Zhang, G. et Yang, C. (2007) "*Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores*". **Science of The Total Environment**, n° 384 (1-3), 393-400 pp.

Pernet-Coudrier, B., Varrault, G., Saad, M., Croue, J. P., Dignac, M. F. et Mouchel, J. M. (2011) "*Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures*". **Biogeochemistry**, n° 106 (1), 89-106 pp.

Peters, R. J. B., Beeltje, H. et Van Delft, R. J. (2008) "*Xeno-estrogenic compounds in precipitation*". **Journal of Environmental Monitoring**, n° 10 (6), 760-769 pp.

Petrovic, M. et Barcelo, D. (2004) "*Analysis and fate of surfactants in sludge and sludge-amended soils*". **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, n° 23 (10â€“11), 762-771 pp.

Petrovic, M., Diaz, A., Ventura, F. et Barcelo, D. (2001) "*Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments, and surface, drinking, and wastewaters by liquid chromatography-mass spectrometry*". **Analytical Chemistry**, n° 73 (24), 5886-5895 pp.

Petrovic, M., Tavazzi, S. et Barcelo, D. (2002) "*Column-switching system with restricted access pre-column packing for an integrated sample cleanup and liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of alkylphenolic compounds and steroid sex hormones in sediment*". **Journal of Chromatography A**, n° 971 (1-2), 37-45 pp.

Pham, H. Q. et Marks, M. J. (2004). *"Epoxy Resins"*. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, John Wiley & Sons, Inc., ISBN : 9780471238966.

Phillips, P. J., Chalmers, A. T., Gray, J. L., Kolpin, D. W., Foreman, W. T. et Wall, G. R. (2012) "*Combined Sewer Overflows: An Environmental Source of Hormones and Wastewater Micropollutants*". **Environmental Science & Technology**, n° 46 (10), 5336-5343 pp.

Pickford, D. B., Hetheridge, M. J., Caunter, J. E., Tilghman Hall, A. et Hutchinson, T. H. (2003) "*Assessing chronic toxicity of bisphenol A to larvae of the African clawed frog (Xenopus laevis) in a flow-through exposure system*". **Chemosphere**, n° 53 (3), 223-235 pp.

Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N. et Fernandez, L. A. (2007) "*Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectromectry method for the simulteous determination of several persistent organic pollutants in water samples*". **Journal of Chromatography A**, n° 1174, 40-49 pp.

AESN (2005) "*Distribution et devenir des contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux; comparaison Manche Ouest-Manche Est*".

Quiros, L., Cespedes, R., Lacorte, S., Viana, P., Raldua, D., Barcelo, D. et Pina, B. (2005) "*Detection and evaluation of endocrine-disruption activity in water samples from Portuguese rivers*". **Envirionmental toxicology and Chemistry**, n° 24 (2), 389-395 pp.

Rice, C. P., Schmitz-Afonso, I., Loyo-Rosales, J. E., Link, E., Thoma, R., Fay, L., Altfater, D. et Camp, M. J. (2003) "*Alkylphenol and alkylphenol-ethoxylates in carp, water, and sediment from the Cuyahoga River, Ohio*". **Environmental Science & Technology**, n° 37 (17), 3747-3754 pp.

Routledge, E. J. et Sumpter, J. P. (1996) "*Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 15 (3), 241-248 pp.

Routledge, E. J. et Sumpter, J. P. (1997) "*Structural features of alkylphenolic chemicals associated with estrogenic activity*". **Journal of Biological Chemistry**, n° 272 (6), 3280-3288 pp.

Rózalska, S., Szewczyk, R. et Dlugonski, J. (2010) "*Biodegradation of 4-n-nonylphenol by the non-ligninolytic filamentous fungus Gliocephalotrichum simplex: A proposal of a metabolic pathway*". **Journal of Hazardous Materials**, n° 180 (1-3), 323-331 pp.

Rudel, R. A., Melly, S. J., Geno, P. W., Sun, G. et Brody, J. G. (1998) "*Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts.*". **Environmental Science & Technology**, n° 32, 861-869 pp.

Rule, K. L., Ciomber, S. D. W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C. K. et Rautiu, R. (2006) "*Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment - trace organic chemicals*". **Chemosphere**, n° 63 (4), 581-591 pp.

Sahar, E., Ernst, M., Godehardt, M., Hein, A., Herr, J., Kazner, C., Melin, T., Cikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R., Brenner, A. et Jekel, M. (2011) "*Comparison of two treatments for the removal of selected organic micropollutants and bulk organic matter: conventional activated sludge followed by ultrafiltration versus membrane bioreactor*". **Water Science and Technology**, n° 63 (4), 733-740 pp.

Saito, I., Onuki, A. et Seto, H. (2004) "*Indoor air pollution by alkylphenols in Tokyo*". **Indoor Air**, n° 14 (5), 325-332 pp.

Salapasidou, M., Samara, C. et Voutsa, D. (2011) "*Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece*". **Atmospheric Environment**, n° 45 (22), 3720-3729 pp.

Sanchez-Avila, J., Bonet, J., Velasco, G. et 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**, n° 407 (13), 4157-4167 pp.

Sanchez-Brunete, C., Miguel, E. et Tadeo, J. L. (2009) "*Determination of tetrabromobisphenol-A, tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry*". **Journal of Chromatography A**, n° 1216 (29), 5497-5503 pp.

Santhi, V. A., Sakai, N., Ahmad, E. D. et Mustafa, A. M. (2012) "*Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water*". **Science of The Total Environment**, n° 427-428, 332-338 pp.

Schaecke, B. et Kape, E. (2003). Discussion of new pollution limits for sewage sludge recycling to agricultural (in german). WABKA. F. d. WABKA. Rostock.

Seidl, M., Huang, V. et Mouchel, J. M. (1998) "*Toxicity of combined sewer overflows on river phytoplankton: the role of heavy metals*". **Environmental Pollution**, n° 101 (1), 107-116 pp.

Sekela, M., Brewer, R., Moyle, G. et Tuominen, T. (1999) "*Occurrence of an environmental strogen (4-nonylphenol) in sewage treatment plant effluent and the aquatic receiving environment.*". **Water Science and Technology**, n° 39 (10-11), 217-220 pp.

Seriki, K., Gasperi, J., Castillo, L., Scholes, L., Eriksson, E., Revitt, M., Meinhold, J. et Atanasova, N. (2008) "*Priority pollutants behaviour in end of pipe wastewater treatment plants*". **ScorePP**, 91 p.

Servos, M. R. (1999) "*Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates*". **Water Quality Research Journal of Canada**, n° 34 (1), 123-177 pp.

Shao, B., Hu, J. et Yang, M. (2003) "*Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant.*". **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 70, 527-532 pp.

Sharma, V. K., Anquandah, G. A. K., Yngard, R. A., Kim, H., Fekete, J., Bouzek, K., Ray, A. K. et Golovko, D. (2009) "*Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment: A review on occurrence, fate, and treatment*". **Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, n° 44 (5), 423-442 pp.

Simon, L., Maldiney, M. A. et Mouchel, J. M. (1994) "*Transfer of combined sewer overflows in the Seine river*". **Water Science and Technology**, n° 29 (1-2), 209-217 pp.

Sjöström, A. E., Collins, C. D., Smith, S. R. et Shaw, G. (2008) "*Degradation and plant uptake of nonylphenol (NP) and nonylphenol-12-ethoxylate (NP12EO) in four contrasting agricultural soils*". **Environmental Pollution**, n° 156 (3), 1284-1289 pp.

Snyder, S. A., Keith, T. L., Verbrugge, D. A., Snyder, E. M., Gross, T. S., Kannan, K. et Giesy, J. P. (1999) "*Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures*". **Environmental Science & Technology**, n° 33 (16), 2814-2820 pp.

Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E. et Lester, J. N. (2008) "*Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters*". **Environment International**, n° 34 (7), 1033-1049 pp.

Sole, M., Lopez de Alda, M. J., Castillo, M., Porte, C., Ladegaard-Pedersen, K. et Barcelo, D. (2000) "*Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalonian Area (NE Spain)*". **Environmental Science & Technology**, n° 24, 5076-5083 pp.

Soto, A. M., Fernandez, M. F., Luizzi, M. F., Karasko, A. S. O. et Sonnenschein, C. (1997) "*Developing a marker of exposure to xenoestrogen mixtures in human serum*". **Environmental Health Perspectives**, n° 105, 647-654 pp.

Soto, A. M., Justicia, H., Wray, J. W. et Sonnenschein, C. (1991) "*Para-nonyl-phenol - An estrogenic xenobiotic released from modified polystyrene*". **Environmental Health Perspectives**, n° 92, 167-173 pp.

Spengler, P., Korner, W. et Metzger, J. W. (2001) "*Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis*". **Envirionmental toxicology and Chemistry**, n° 20 (2133-2141).

Spivack, J., Leib, T. K. et Lobos, J. H. (1994) "*Novel pathway for bacterial metabolism of bisphenol A. Rearrangements and stilbene cleavage in bisphenol A metabolism*". **Journal of Biological Chemistry**, n° 269 (10), 7323-7329 pp.

Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T. et Harris, L. R. (1998) "*A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*". **Chemosphere**, n° 36 (10), 2149-2173 pp.

Staples, C. A., Naylor, C. G., Williams, J. B. et Gledhill, W. E. (2001) "*Ultimate biodegradation of alkylphenol ethoxylate surfactants and their biodegradation intermediates*". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 20 (11), 2450-2455 pp.

Swartz, C. H., Reddy, S., Benotti, M. J., Yin, H. F., Barber, L. B., Brownawell, B. J. et Rudel, R. A. (2006) "*Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod, MA*". **Environmental Science & Technology**, n° 40 (16), 4894-4902 pp.

Tan, B. L. L., Hawker, D. W., MÃ¼ller, J. F., Leusch, F. d. r. D. L., Tremblay, L. A. et Chapman, H. F. (2007) "*Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia*". **Chemosphere**, n° 69 (4), 644-654 pp.

Teil, M. J., Blanchard, M., Chesterikoff, A. et Chevreuil, M. (1998) "*Transport mechanisms and fate of polychlorinated biphenyls in the Seine river (France)*". **Science of The Total Environment**, n° 218 (2-3), 103-112 pp.

Terzic, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrovic, M., Barcelo, D., Müller, J., Knepper, T., Martí, I., Ventura, F., Jovancic, P. et Jabucar, D. (2008) "*Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region*". **Science of The Total Environment**, n° 399 (1-3), 66-77 pp.

Danish Environmental Protection Agency (1997) "*Use of waste products in agriculture. contamination level, environmental risk assessment and recommendations for quality criteria*", 366.

Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada, H., Muraki, K. et Tsuji, M. (2000) "*4-Nonylphenols and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa*". **Chemosphere**, n° 41 (5), 757-762 pp.

(1999) "*Report BE-150: Endocrine Disrupting Compounds in surface waters (in german)*".

Van Ry, D. A., Dachs, J., Gigliotti, C. L., Brunciak, P. A., Nelson, E. D. et Eisenreich, S. J. (2000a) "*Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary*". **Environmental Science & Technology**, n° 34, 2410-2417 pp.

Van Ry, D. A., Dachs, J., Gigliotti, C. L., Brunciak, P. A., Nelson, E. D. et Eisenreich, S. J. (2000b) "*Atmospheric seasonal trends and environmental rate of alkylphenols in the lower Hudson River Estuary*". **Environmental Science & Technology**, n° 34 (12), 2410-2417 pp.

Vega-Morales, T., Sosa-Ferrera, Z. et Santana-Rodríguez, J. J. (2010) "*Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17[alpha]-ethynylestradiol and 17[beta]-estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS*". **Journal of Hazardous Materials**, n° 183 (1-3), 701-711 pp.

Vethaak, A., Lahr, J., Kuiper, R. V., Grinwis, G. C. M., Rankouhi, T. R., Giesy, J. P. et Gerritsen, A. (2002) "*Estrogenic effects in fish in The Netherlands: some preliminary results*". **Toxicology**, n° 181-182 (0), 147-150 pp.

Vethaak, A. D., Lahr, J., Schrap, S. M., Belfroid, A. C., Rijs, G. B. J., Gerritsen, A., de Boer, J., Bulder, A. S., Grinwis, G. C. M., Kuiper, R. V., Legler, J., Murk, T. A. J., Peijnenburg, W., Verhaar, H. J. M. et de Voogt, P. (2005) "*An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands*". **Chemosphere**, n° 59 (4), 511-524 pp.

Vitali, M., Ensabella, F., Stella, D. et Guidotti, M. (2004) "*Nonylphenols in freshwaters of the hydrologic system of an Italian district: association with human activities and evaluation of human exposure*". **Chemosphere**, n° 57 (11), 1637-1647 pp.

Vivacqua, A., Recchia, A. G., Fasanella, G., Gabriele, S., Carpino, A., Rago, V., Di Gioia, M. L., Leggio, A., Bonofiglio, D., Liguori, A. et Maggiolini, M. (2003) "*The food contaminants bisphenol A and 4-nonylphenol act as agonists for estrogen receptor alpha in MCF7 breast cancer cells*". **Endocrine**, n° 22 (3), 275-284 pp.

Voordeckers, J. W., Fennell, D. E., Jones, K. et Haggblom, M. M. (2002) "*Anaerobic biotransformation of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, and bisphenol A in estuarine sediments*". **Environmental Science & Technology**, n° 36 (4), 696-701 pp.

Voutsa, D., Hartmann, P., Schaffner, C. et Giger, W. (2006) "*Benzotriazoles, alkylphenols and bisphenol a in municipal wastewaters and in the Glatt River, Switzerland*". **Environmental Science and Pollution Research**, n° 13 (5), 333-341 pp.

Walsh, D. E., Dockery, P. et Doolan, C. M. (2005) "*Estrogen receptor independent rapid non-genomic effects of environmental estrogens on [Ca2+]i in human breast cancer cells*". **Molecular and Cellular Endocrinology**, n° 230 (1-2), 23-30 pp.

Wang, B., Wan, X., Zhao, S. M., Wang, Y., Yu, F. et Pan, X. J. (2011) "*Analysis of Six Phenolic Endocrine Disrupting Chemicals in Surface Water and Sediment*". **Chromatographia**, n° 74 (3-4), 297-306 pp.

Wang, C., Feng, Y. J., Zhao, S. S. et Li, B. L. (2012) "*A dynamic contaminant fate model of organic compound: A case study of Nitrobenzene pollution in Songhua River, China*". **Chemosphere**, n° 88 (1), 69-76 pp.

Wang, J., Shim, W.-j., Yim, U.-h., Kannan, N. et Li, D. (2010) "*Nonylphenol in bivalves and sediments in the northeast coast of China*". **Journal of Environmental Sciences**, n° 22 (11), 1735-1740 pp.

Warhurst, A (1995) "*An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols*", **friends of the Earth**.

Weltin, D., Gehring, M., Tennhardy, L., Vogel, D. et Bilitewski, B. (2002). Mobility and fate of endocrine disrupting compounds (EDC) in soil. Extended abstract of a poster. GRACOS worshop. Tuebingen, Germany.

West, R. J., Goodwin, P. A. et Klecka, G. M. (2001) "*Assessment of the ready biodegradability of Bisphenol A*". **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, n° 67 (1), 106-112 pp.

Wetherill, Y. B., Petre, C. E., Monk, K. R., Puga, A. et Knudsen, K. E. (2002) "*The xenoestrogen bisphenol A induces inappropriate androgen receptor activation and mitogenesis in prostatic adenocarcinoma cells*". **Molecular Cancer Therapeutics**, n° 1 (7), 515-524 pp.

Wilson, N. K., Chuang, J. C. et Luyu, C. (2001) "*Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers*". **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, n° 11, 449-458 pp.

Wu, M., Wang, L., Xu, G., Liu, N., Tang, L., Zheng, J., Bu, T. et Lei, B. (2012) "*Seasonal and spatial distribution of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in the Huangpu River and its tributaries, Shanghai, China*". **Environmental Monitoring and Assessment**, 1-13 pp.

Xie, Z., Lakaschus, S., Ebinghaus, R., Caba, A. et Ruck, W. (2006a) "*Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of nonylphenol, tertiary octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in the North Sea*". **Environmental Pollution**, n° 142 (1), 170-180 pp.

Xie, Z., Le Calve, S., Feigenbrugel, V., Preub, T., Vinken, R., Ebinghaus, R. et Ruck, W. (2004) "*Henry's Law Constant measurements of the nonylphenol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and Y-hexachlorocyclohexane between 278 and 298 K.*". **Atmospheric Environment**, n° 38, 4859-4868 pp.

Xie, Z. Y., Lakaschus, S., Ebinghaus, R., Caba, A. et Ruck, W. (2006b) "*Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of nonylphenol, tertiary octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in the North Sea*". **Environmental Pollution**, n° 142 (1), 170-180 pp.

Xu, Y., Luo, F., Pal, A., Gin, K. Y. H. et Reinhard, M. (2011) "*Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore*". **Chemosphere**, n° 83 (7), 963-969 pp.

Yamashita, N., Kannan, K., Imagawa, T., Villeneuve, D. L., Hasimoto, S. et Miyazaki, A. (2000) "*Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes, biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan*". **Environmental Science & Technology**, n° 34, 3560-3567 pp.

Ying, G.-G., Williams, B. et Kookana, R. (2002) "*Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review*". **Environment International**, n° 28 (3), 215-226 pp.

Yu, Y., Zhai, H., Hou, S. et Sun, H. (2009) "*Nonylphenol ethoxylates and their metabolites in sewage treatment plants and rivers of Tianjin, China*". **Chemosphere**, n° 77 (1), 1-7 pp.

Yuan, S. Y., Yu, C. H. et Chang, B. V. (2004) "*Biodegradation of nonylphenol in river sediment*". **Environmental Pollution**, n° 127 (3), 425-430 pp.

Zgheib, S., Moilleron, R. et Chebbo, G. (2012a) "*Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 - Case of separate storm sewers*". **Water Research**.

Zgheib, S., Moilleron, R. g. et Chebbo, G. (2012b) "*Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 - Case of separate storm sewers*". **Water Research**.

Zgola-Grzeskowiak, A., Grzeskowiak, T., Rydlichowski, R. et Lukaszewski, Z. (2009) "*Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area*". **Chemosphere**, n° 75 (4), 513-518 pp.

Zhang, J., Yang, M., Qiao, Y., Zhang, Y. et Chen, M. (2007) "*Biodegradation of nonylphenoxy carboxylates mixtures in two microcosms*". **Science of The Total Environment**, n° 388 (1-3), 392-397 pp.

Zhang, L., Gibble, R. et Baer, K. N. (2003) "*The effects of 4-nonylphenol and ethanol on acute toxicity, embryo development, and reproduction in Daphnia magna*". **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n° 55 (3), 330-337 pp.

Zhang, X. L., Tao, S., Liu, W. X., Yang, Y., Zuo, Q. et Liu, S. Z. (2005) "*Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach*". **Environmental Science & Technology**, n° 39 (23), 9109-9114 pp.

Zhang, Y.-Z., Tang, C.-Y., Song, X.-F. et Li, F.-D. (2009) "*Behavior and fate of alkylphenols in surface water of the Jialu River, Henan Province, China*". **Chemosphere**, n° 77 (4), 559-565 pp.

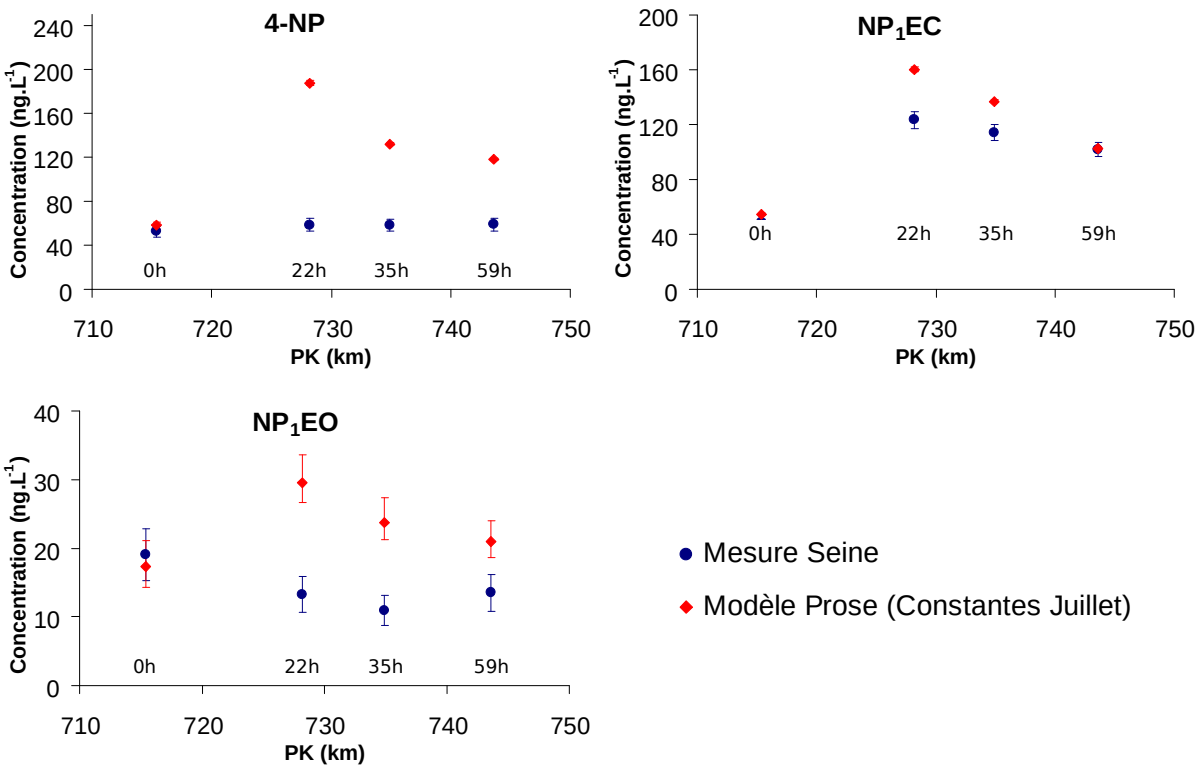
Zhang, Y. Z., Song, X. F., Kondoh, A., Xia, J. et Tang, C. Y. (2011) "*Behavior, mass inventories and modeling evaluation of xenobiotic endocrine-disrupting chemicals along an urban receiving wastewater river in Henan Province, China*". **Water Research**, n° 45 (1), 292-302 pp.

Zhou, H. D., Huang, X., Wang, X. L., Zhi, X. H., Yang, C. D., Wen, X. H., Wang, Q. H., Tsuno, H. et Tanaka, H. (2010) "*Behaviour of selected endocrine-disrupting chemicals in three sewage treatment plants of Beijing, China*". **Environmental Monitoring and Assessment**, n° 161 (1-4), 107-121 pp.

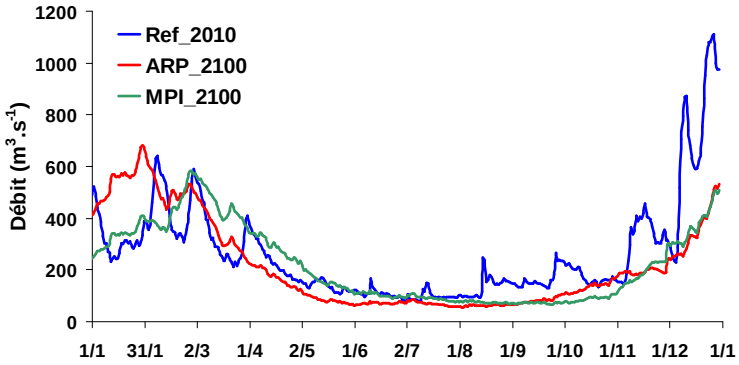
Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. et Calmano, W. (2001) "*Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation*". **Science of The Total Environment**, n° 266 (1-3), 195-202 pp.

Annexes

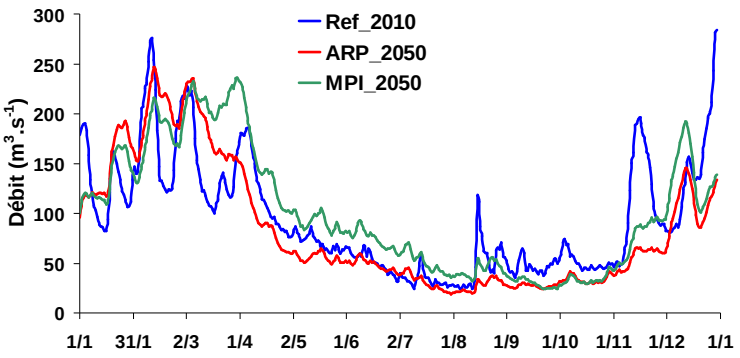
1 Figures supplémentaires Chapitre V : Modélisation



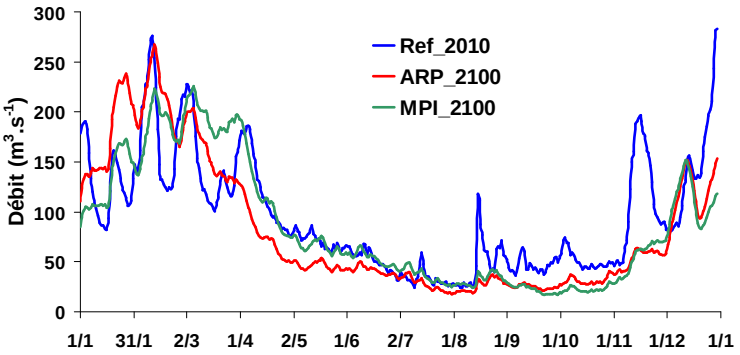
Annexe 1 : Simulation de la campagne de septembre avec les constantes de biodégradation de juillet



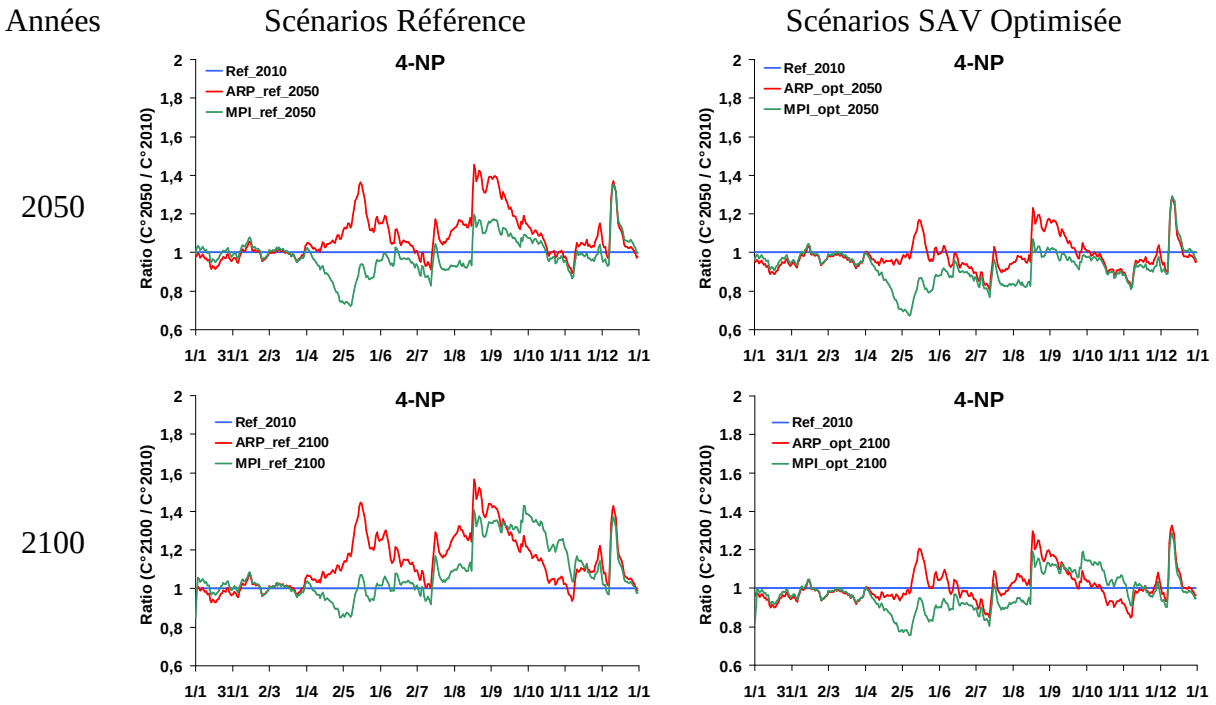
Annexe 2 : Chroniques annuelles de débits simulés à l'horizon 2100 de la Seine à Paris



Annexe 3 : Chroniques annuelles de débits simulés à l'horizon 2050 de l'Oise à la confluence



Annexe 4 : Chroniques annuelles de débits simulés à l'horizon 2100 de l'Oise à la confluence



Annexe 5 : Ratios entre les concentrations de 4-NP prédites en 2100 et celles prédites pour 2010.

Résumé

Cette thèse s'intéresse à la présence et au devenir de sept alkylphénols et du bisphénol A (BPA) sur le bassin de la Seine qui présente à la fois une partie très urbanisée (la région Île-de-France, IDF) et une autre soumise à une exploitation agricole intense. Elle est organisée autour de quatre approches.

Dans une première approche les sources urbaines ont été caractérisées. Pour cela, les rejets des cinq plus grandes stations d'épuration (STEP) d'IDF, les surverses unitaires de temps de pluie (SUTP), les eaux des exutoires pluviaux et les retombées atmosphériques ont été analysées. Cette étude a révélé que le BPA était majoritairement présent dans les sources de temps de pluie (SUTP et eau des exutoires pluviaux) tandis que l'acide nonylphénoxy acétique (NP_1EC), un précurseur du 4-nonylphénol (4-NP), est dominant dans les rejets de STEP. Le 4-NP a, lui, été retrouvé dans toutes les sources étudiées à des concentrations avoisinant la centaine de nanogrammes par litre ($ng.l^{-1}$), témoignant de sa forte dissémination dans l'environnement urbain.

Dans un second temps, l'imprégnation du milieu a été considérée au niveau des eaux de surface et des sols, à deux échelles d'observation. La première échelle est le bassin de l'Orgeval, caractéristique d'un petit bassin amont, tandis que la seconde échelle intègre l'ensemble de la région IDF et l'agglomération parisienne. Ces deux échelles ont permis de mettre en évidence une dissémination importante du 4-NP à l'ensemble des matrices naturelles du bassin de la Seine. A l'échelle de l'IDF, l'influence de l'agglomération parisienne a été constatée sur les concentrations de NP_1EC et BPA dans la Seine.

Puis, la biodégradabilité des composés nonylphénoliques dans la Seine a été déterminée par une approche innovante. Les constantes de biodégradation ont été déterminées directement dans la Seine à l'aide du modèle ProSe (développé par le Centre de Géosciences, Ecole des Mines ParisTech) et de campagnes de prélèvement spécifiques sur le fleuve (suivi d'une masse d'eau). Les constantes de biodégradation simulées dans la Seine présentent de très fortes variabilités en fonction des conditions hydrauliques et climatiques. Après un épisode de bloom algal, les constantes de biodégradation des composés nonylphénoliques se sont avérées 10 à 35 fois supérieures à celles retrouvées en conditions classiquement rencontrées en Seine

Enfin, les flux d'alkylphénols et de BPA exportés par la Seine ont été comparés aux flux émis par les sources urbaines au niveau annuel. A l'échelle de 2010, les flux de 4-NP et de BPA émis par l'ensemble des sources urbaines considérées ne sont pas prédominants devant les flux exportés par la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne. Ce résultat confirme la dissémination importante du 4-NP et du BPA sur la région IDF en raison de leur forte utilisation depuis les années 1960. Il soulève également plusieurs questions concernant les sources actuelles des flux retrouvés et la contamination observée sur les zones amont du bassin de la Seine.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre des programmes de recherche PIREN-Seine (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'ENvironnement de la Seine) et OPUR (Observatoire des Polluants URbains).