

**Sources, transfert et devenir des
alkylphénols et du bisphénol A dans le
bassin amont de la Seine :
Cas de l'Île-de-France**

Mathieu Cladière

Directeurs de thèse : Bruno Tassin et Johnny Gasperi

Encadrante analytique : Catherine Lorgeoux

Encadrante modélisation : Céline Bonhomme





Plan de la présentation

Contexte scientifique

Les alkylphénols et bisphénol A
Le questionnement scientifique
La méthodologie

Matériels et méthodes

Description des campagnes de prélèvement
Protocole analytique

Résultats et discussions

Contamination du bassin de la Seine et impact sur l'axe fluvial
Simulation de l'évolution en Seine
Détermination des flux annuels

Conclusions et perspectives



Contexte scientifique

Les perturbateurs endocriniens

2000 → polluants émergents

activités
thyroïdiennes

ignifuges bromés (PBDE) ;
mercure ; triclosan ;
perfluorés (PFC)

**Perturbateurs
endocriniens**

activités
œstrogéniques

phtalates ; cadmium ;
parabènes ; bisphénol A ;
alkylphénols

Composés toxiques
Perturbations → concentrations < 1 µg.L⁻¹

Enjeu environnemental des APs et BPA

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

Perturbations retrouvées sur les organismes

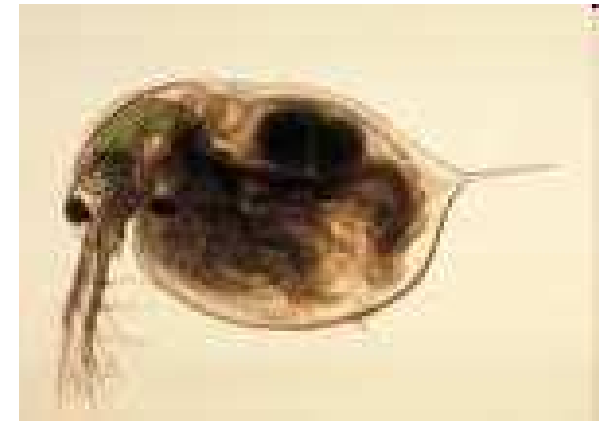
Difformités (branchies, foie, reins) : barbu rosé (Battcharaya *et al.* 2008)

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

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



Barbus rosé



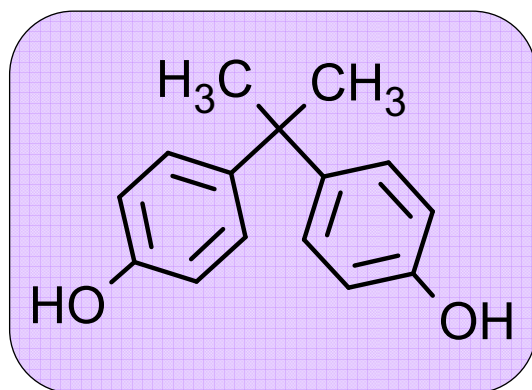
Daphnia magna

APs : Composés importants dans la perturbation endocrinienne

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

BPA : Médiatisation importante → biberons en plastique

Bisphénol A (BPA)



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

Plastiques polycarbonates



Résines époxydes



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

Consommation mondiale : 3 000 000 tonnes en 2005

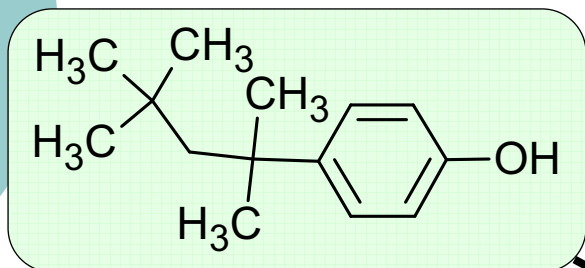


(Vendenberg et al. 2007)

Alkylphénols (APs)

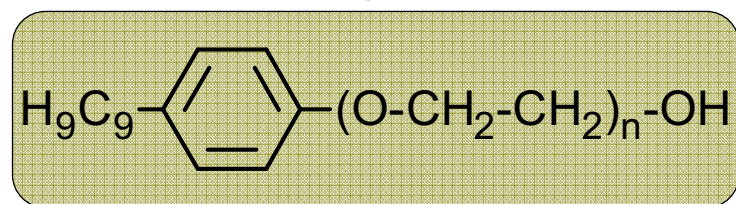
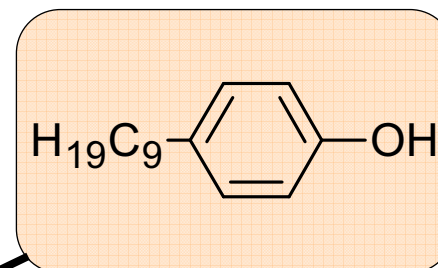
Para-tert-octylphénol (4-t-OP)

≈ 20 % du marché mondial



Para-nonylphénol (4-NP)

≈ 80 % du marché mondial



Alkylphénol polyéthoxylés (n = 1 - 50)

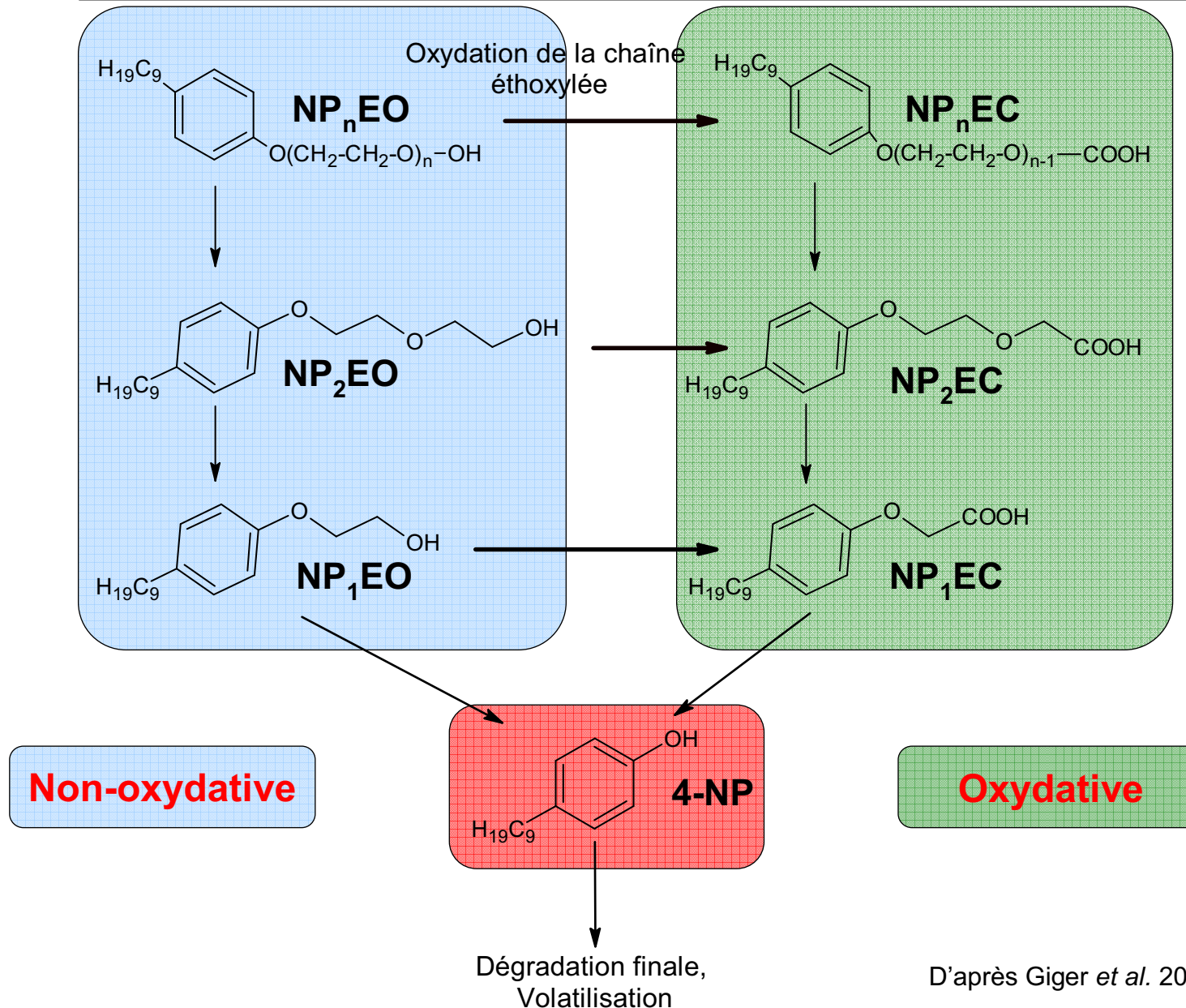


Tensioactifs non ioniques → détergents, agents mouillants

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

Consommation en Europe  (règlementation, substituants)

Biodégradation des NPnEO



Réglementation européenne

Alkylphénols

Directive 2000/60/CE (cadre sur l'eau)

4-NP et 4-t-OP intégrés aux 33 **substances prioritaires**

Directive 2003/53/CE

Interdiction d'utilisation à plus de **0,1 %** en masse du produit fini

Directive 2008/105/CE

Norme de qualité environnementale

4-NP : **300 ng.L⁻¹** (NQE-MA) ; **2 000 ng.L⁻¹** (NQE-CMA)

4-t-OP : **100 ng.L⁻¹** (NQE-MA)

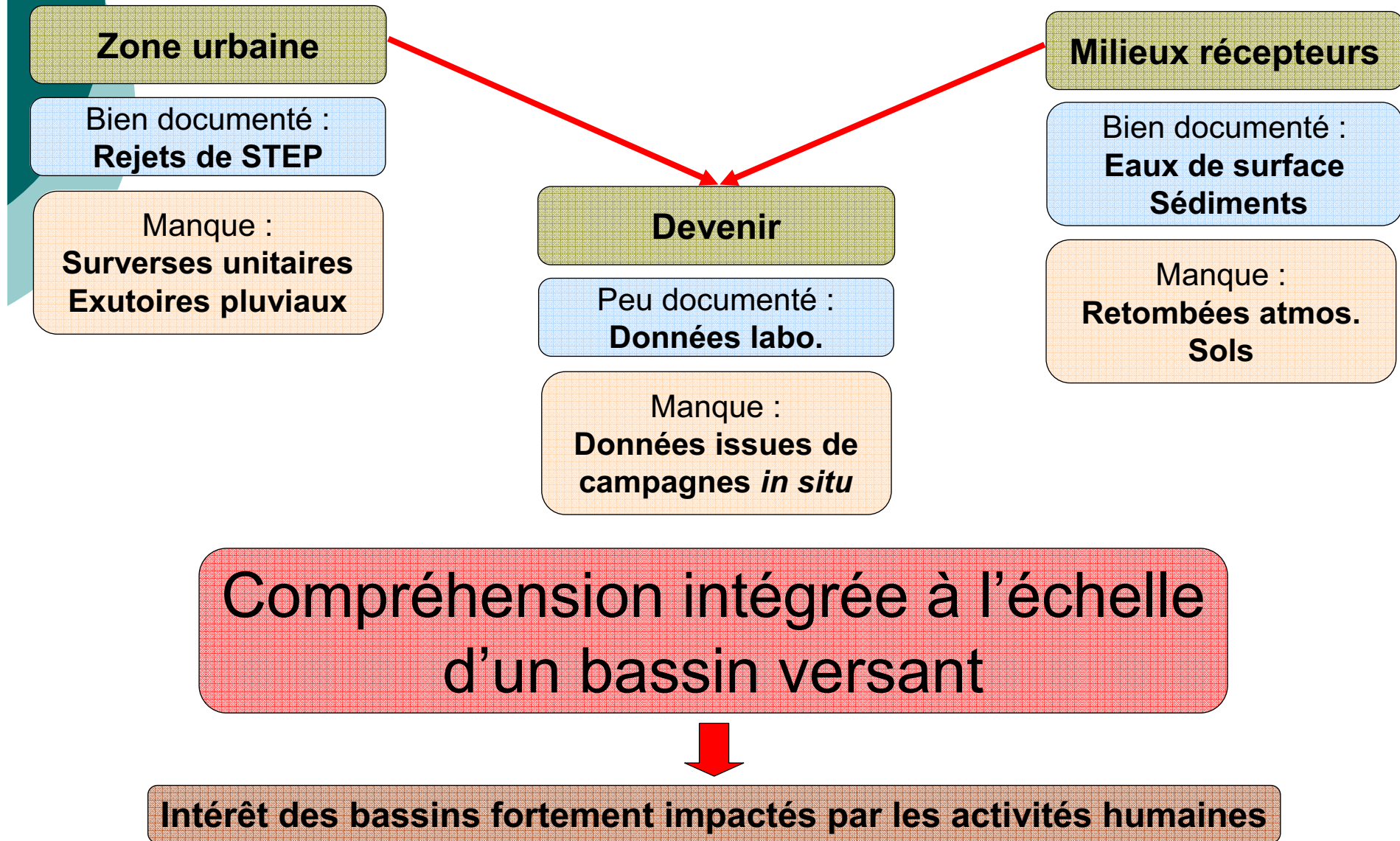
Bisphénol A

Directive 2011/8/UE

Interdiction d'utilisation dans les biberons en plastique

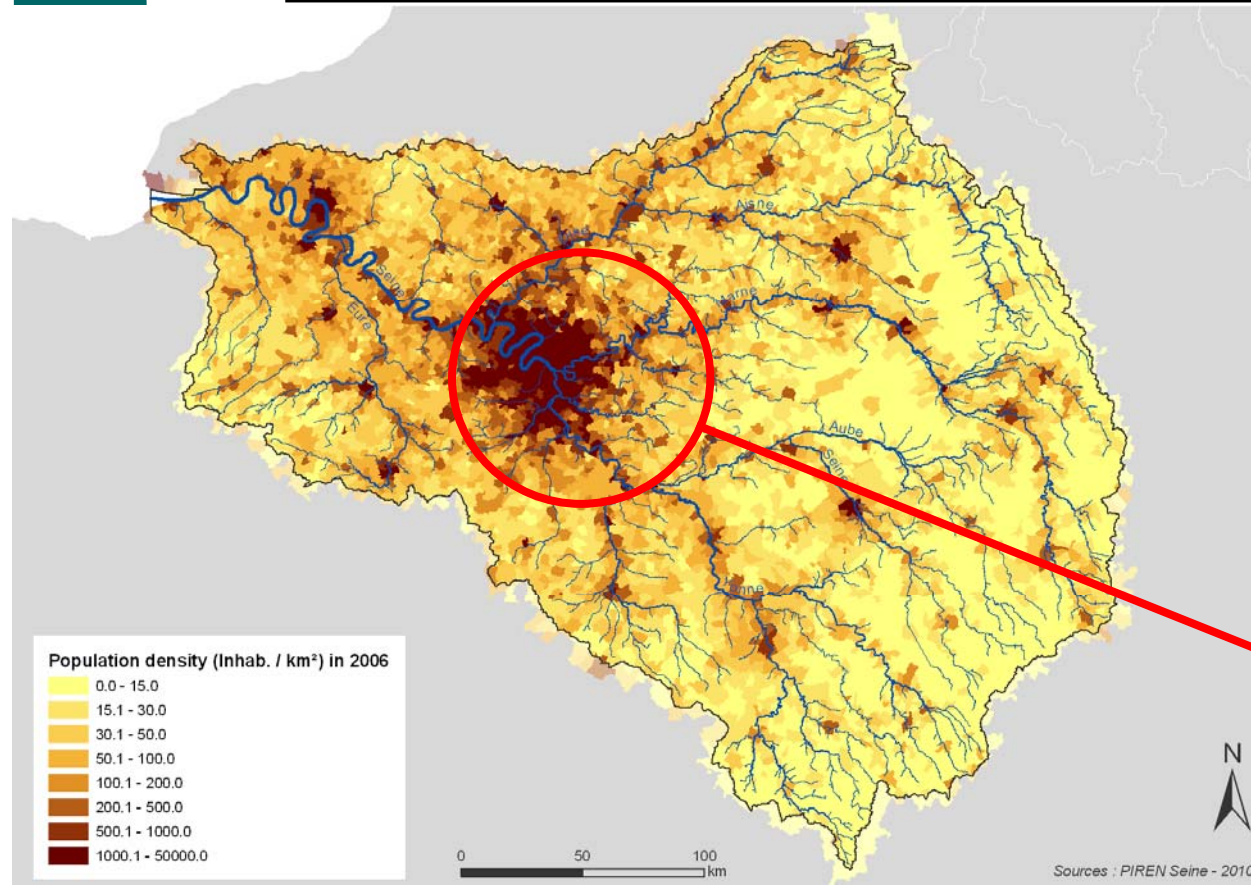
Pas de réglementation environnementale

Questions scientifiques



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.

Bassin de la Seine et Île-de-France



Bassin de la Seine

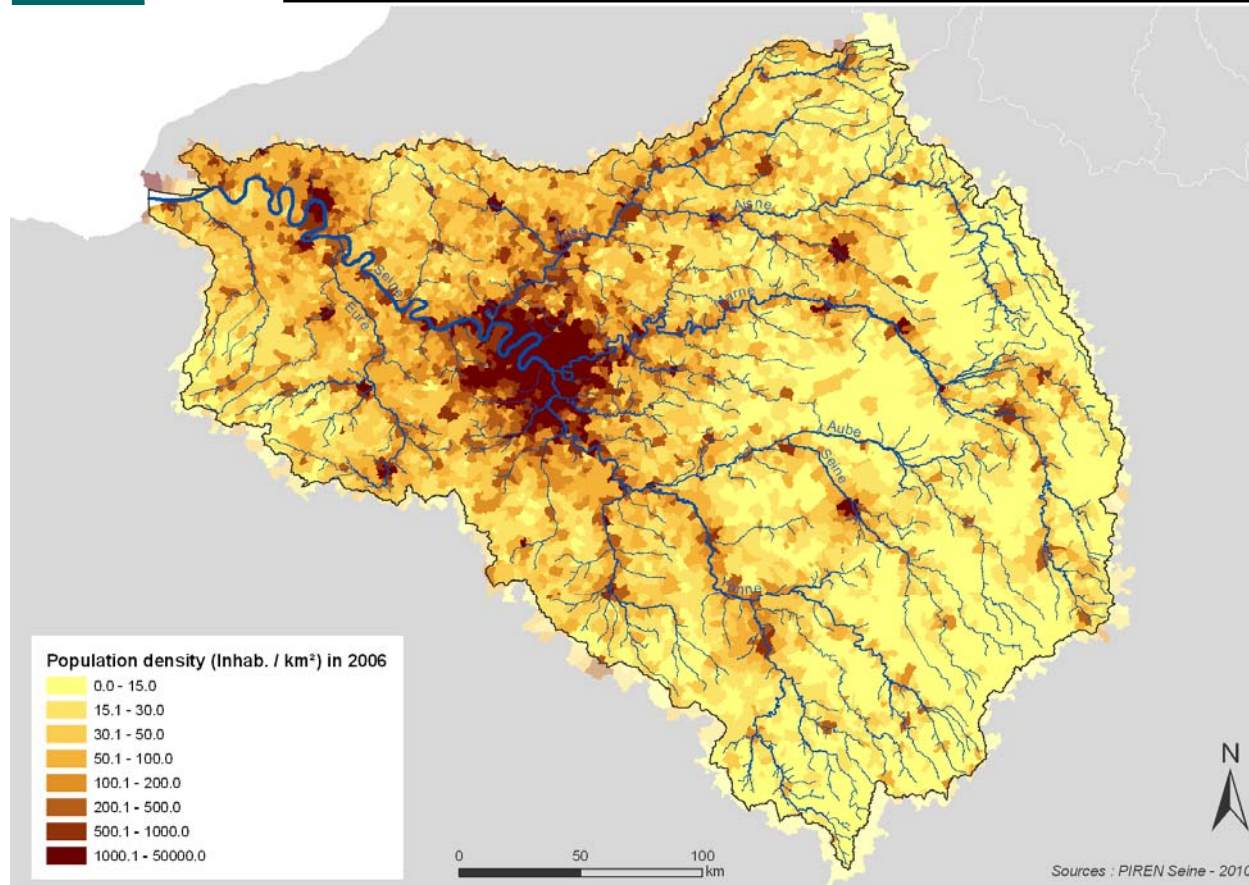
- 78 650 km² → 12 % France
- 30 % de la population française
- Partie très urbanisée (IDF)
- Zone agricole intensive

Île-de-France (IDF)

- 12 000 km² soit 15 % du bassin
- **12 millions d'habitants** (2001)
- Mode d'occupation des sols :
 - 54 % agriculture
 - 20 % forêt
 - **24 % urbain (agglo paris.)**
 - 2 % étendue d'eau
- PIB ≈ 1/3 de la France

Bassin représentatif d'un bassin impacté par les activités humaines : agricole + grande agglomération

Bassin de la Seine et Île-de-France



Manque de données à l'échelle du bassin de la Seine (constat idem à l'échelle nationale)



Bassin de la Seine
2 études sur **estuaire**
Cailleaud *et al.* (2007) et Lardy (2008)

Île-de-France
2 études **réseau et STEP**
Gilbert (2011) et Bergé (2012)

Fernet *et al.* (2003) → APs contributeurs majeurs de la perturbation dans sédiments

Jugan *et al.* (2009) → 4-NP en partie responsable de la perturbation dans eaux de surface

Importance des données sur la contamination du bassin par APs et BPA

- 1** *Quelle est la contamination du bassin versant de la Seine ?
Quel est l'impact de l'Île-de-France sur l'axe fluvial ?*
- 2** *Peut-on simuler les processus impliqués dans le devenir
des alkylphénols dans la Seine ?*
- 3** *Quels sont les flux annuels d'alkylphénols et de bisphénol A
à l'échelle de l'Île-de-France ?*

Méthodologie

1

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

Contamination du bassin → 2 échelles spatiales

1. Etude du bassin

- Retombées atmosphériques totales (sèches + humides)
- Sols IDF
- Tête de bassin (Orgeval)



2. Focus sur la zone urbaine (agglo. parisienne)

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



Impact sur l'axe fluvial

1. Suivi Seine amont – aval de l'agglo. parisienne

- Marnay - Bougival - Meulan



Méthodologie

2

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

Campagnes de prélèvement spécifiques

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



Détermination des constantes de biodégradation

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



Validation du modèle avec les données 2010

1. Validation des constantes par simulation de la station Meulan

Méthodologie

3

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

Flux des sources urbaines vs. flux exportés en Seine

1. Flux exportés en Seine

- Campagnes suivi annuel 2010



2. Flux retombées atmosphériques

3. Flux sources urbaines

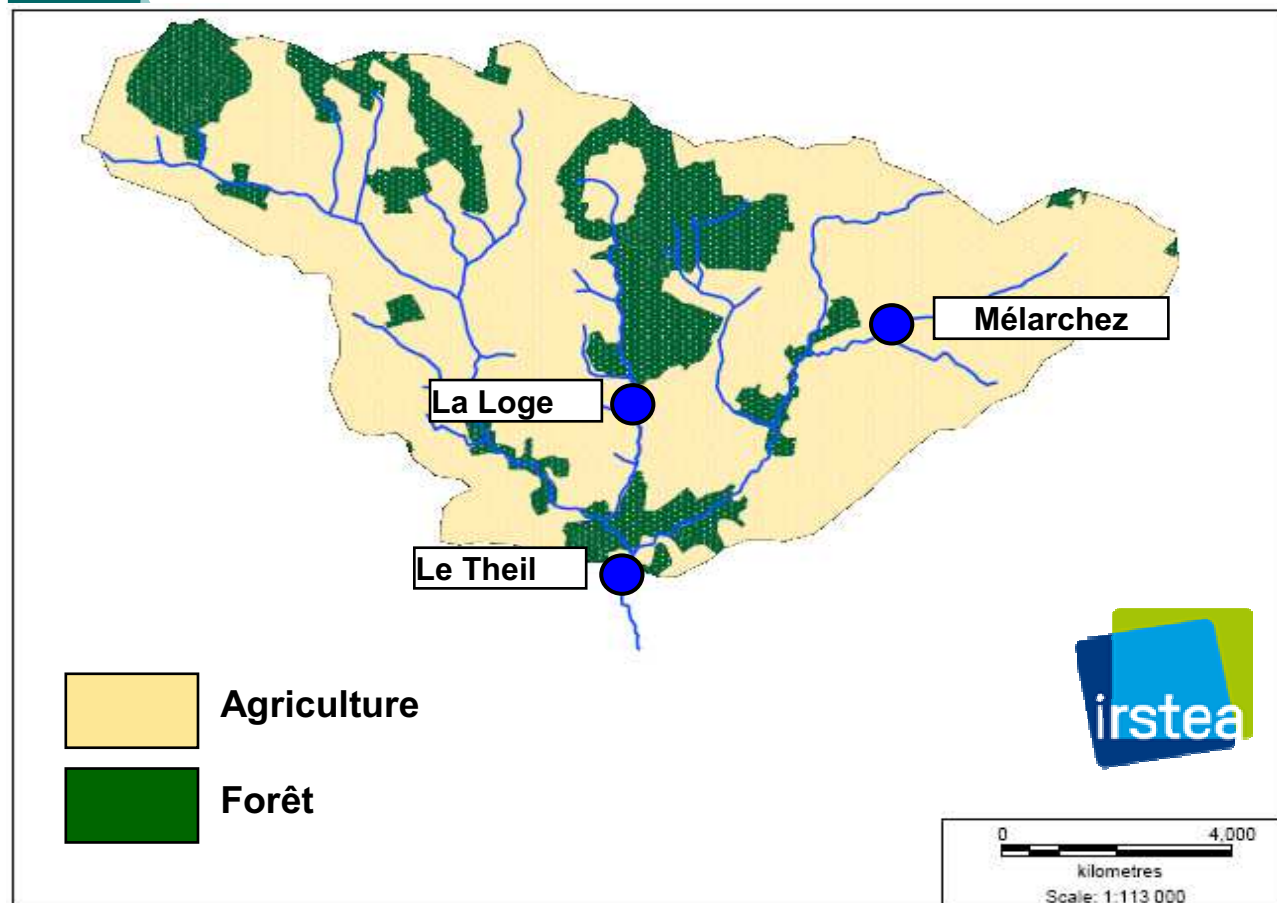
- Temps sec : rejets STEP
- Temps de pluie : SUTP, EEP





Matériels et méthodes

Etude du bassin amont



Retombées atmosphériques

- 12 campagnes
- 01/06/10 à 02/11/11
- Périodes de 14 jours
- Préleveurs aluminium 5 L

Sc

- U
- A
- T
- 3

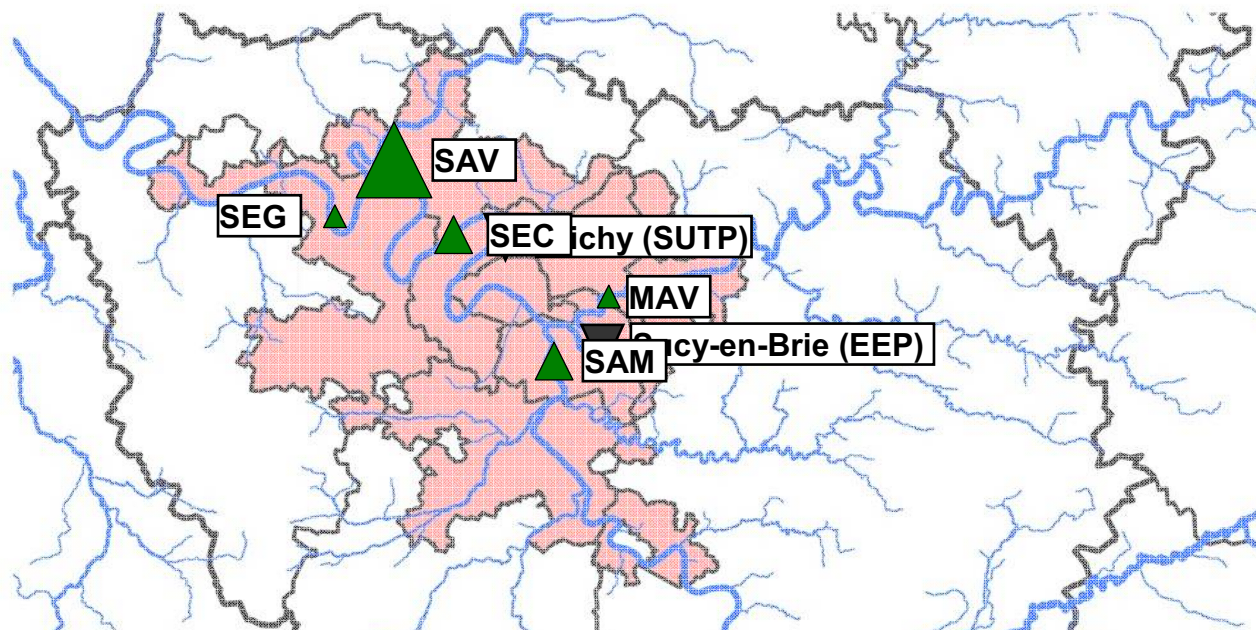


Tê

- 3
- 1 campagne 2012
- Prélèvement manuel : 2 L

Endocrinair

Focus sur zone urbaine



Rejets de STEP

- 10 campagnes mensuelles
- 26/01/11 à 04/11/11
- Prélèvement manuel 2 L

Surverses unitaires (SUTP)

- 8 campagnes
- 06/06/10 à 09/11/10
- 35.10^3 à 10^6 m³ déversés
- Préleveurs automatiques

Eaux des exut. pluviaux (EEP)

- **INOGEV**
- 8 campagnes
- 16/07/11 à 21/05/12
- Préleveurs automatiques



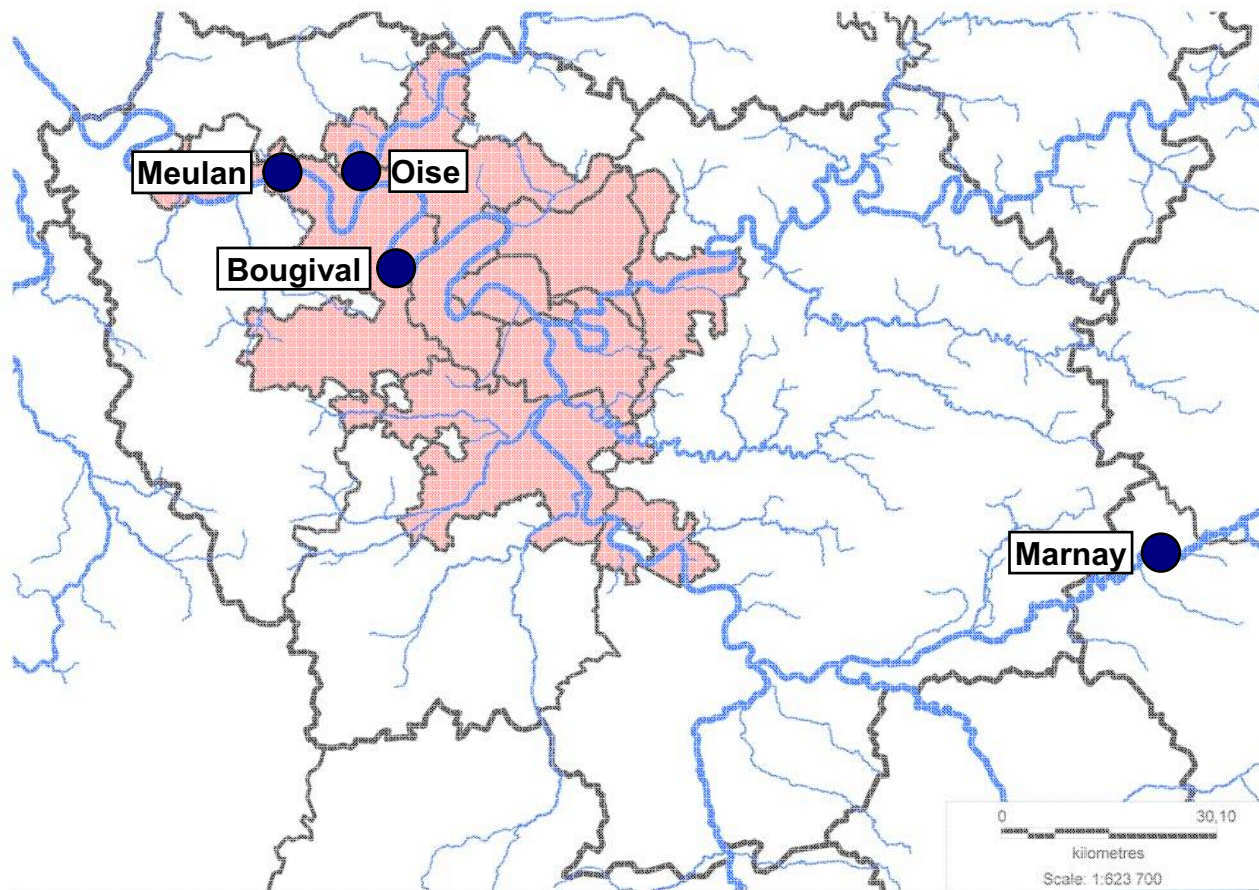
Clichy le 14/07/2010³

(source SIAAP)



Collecteur Sucy-en-Brie
(source INOGEV)

Impact sur l'axe fluvial



Suivi annuel

- 3 stations Seine
- 1 station Oise
- 11 campagnes mensuelles
- 24/02/10 à 03/02/11
- Urbanisation croissante
- Prélèvement manuel 2 L



Meulan



Oise

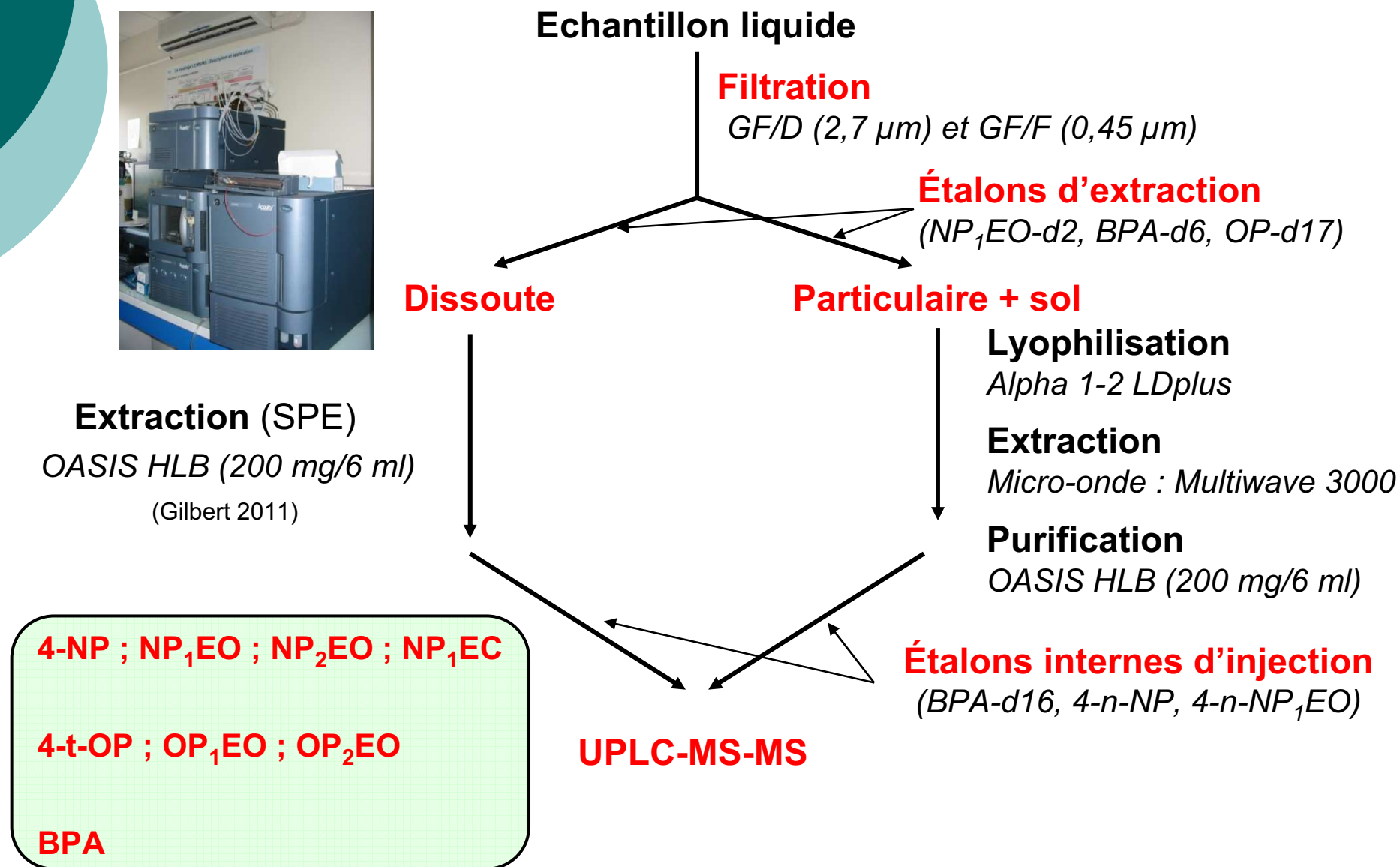


Bougival

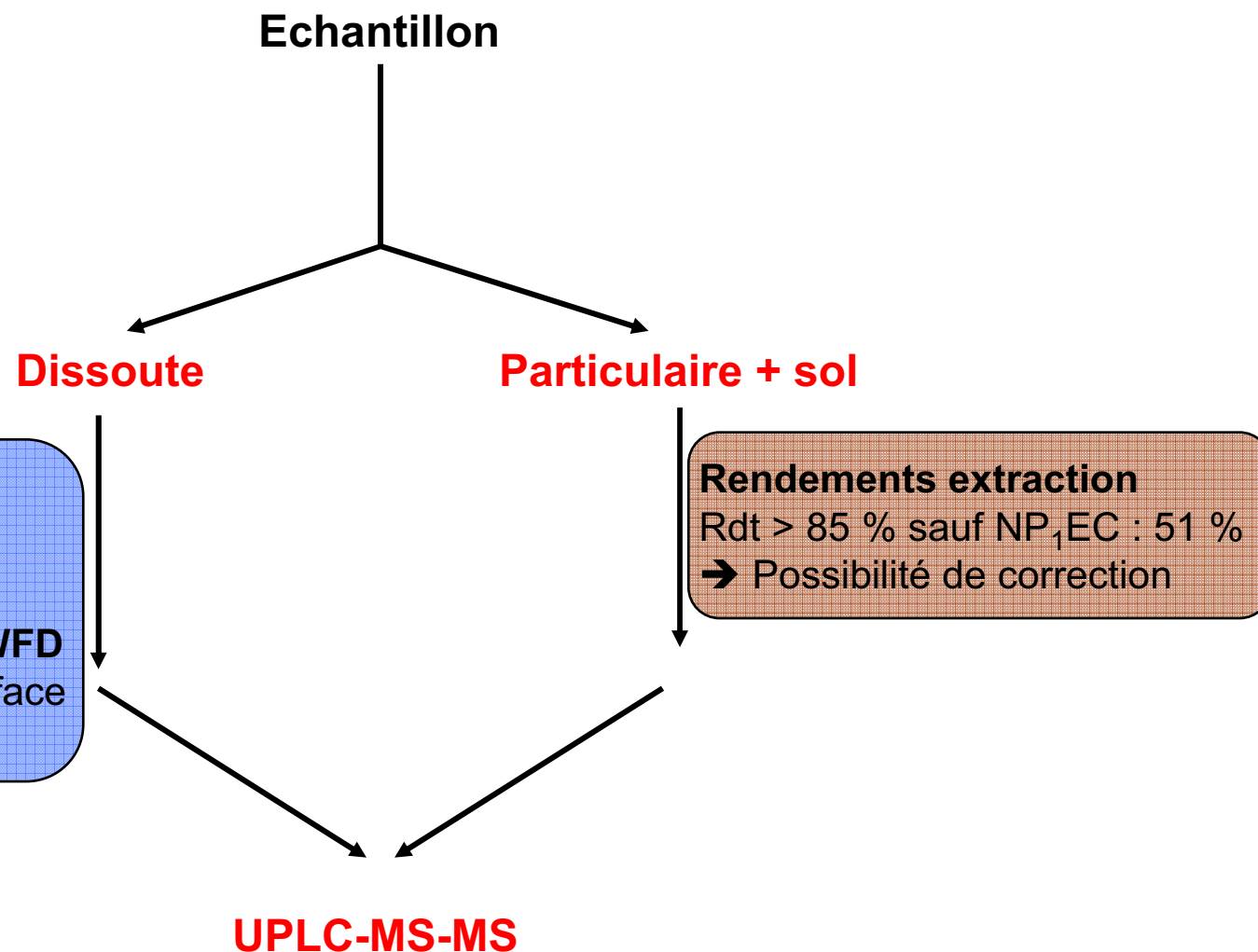


Marnay

Protocole analytique



Protocole analytique



Limites de quantification (LOQ)

LOQ → max(LOQ instrumentale ; blanc analytique)

	Liquide	Solide
Composés	LOQ (ng.L ⁻¹)	LOQ (ng.g ⁻¹)
BPA	10,8	13,5
4-NP	24,6	36,5
NP ₁ EO	9,8	18,4
NP ₂ EO	4,0	51,1
NP ₁ EC	1,7	13,8
4-t-OP	4,4	4,0
OP ₁ EO	12,0	15,0
OP ₂ EO	2,8	3,5

Liquide :

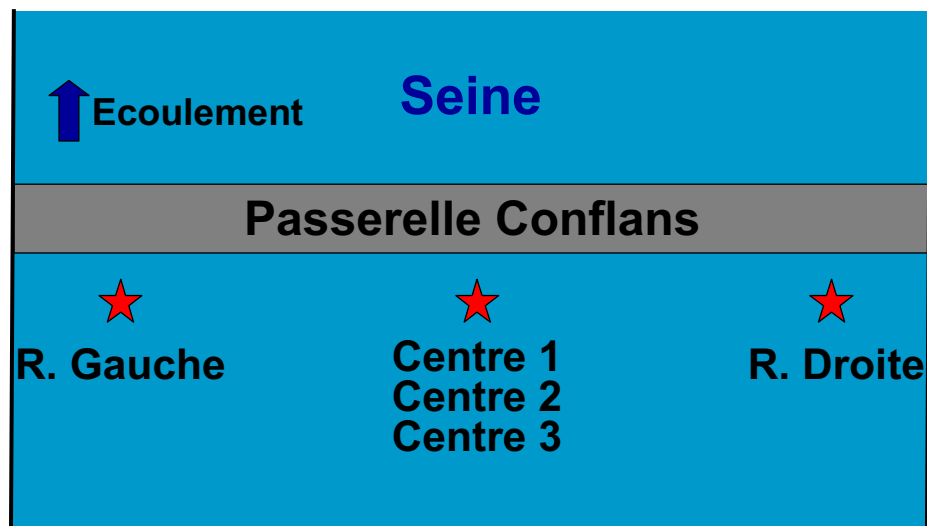
→ LOQ ≤ 10 ng.L⁻¹ ; sauf **4-NP** → contamination des blancs

Solide :

→ LOQ ≤ 20 ng.g⁻¹ ; sauf **4-NP et NP₂EO** → contamination des blancs

Incertitudes de mesure

Plan de prélèvement



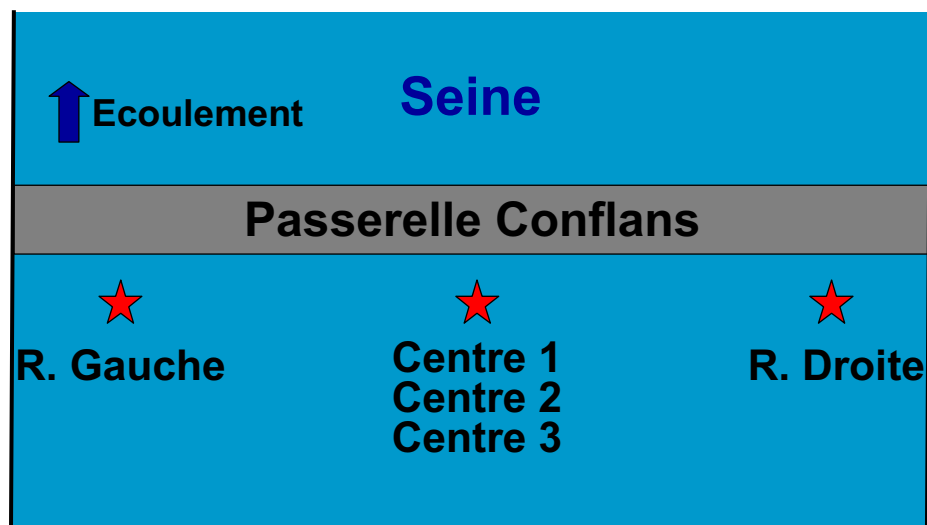
Résultats

Composés	Répétabilités analytiques	Incertitudes spatiales	Incertitudes temporelles	Incertitudes globales
4-NP	7 %	7 %	2 %	9 %
NP ₁ EC	4 %	5 %	6 %	11 %
NP ₁ EO	14 %	6 %	23 %	29 %

Incertitudes **globales** = incertitudes **spatiales** + incertitudes **temporelles**

Incertitudes de mesure

Plan de prélèvement



Résultats

Composés	Incertitudes analytiques	Incertitudes spatiales	Incertitudes temporelles	Incertitudes totales
BPA	10 %	24 %	25 %	49 %
4-NP	7 %	7 %	2 %	9 %
NP ₁ EC	4 %	5 %	6 %	11 %
NP ₁ EO	14 %	6 %	23 %	29 %
NP ₂ EO	7 %	9 %	14 %	23 %

Incertitudes **globales** = incertitudes **spatiales** + incertitudes **temporelles**



Résultats et discussions

1

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

Contamination du bassin → 2 échelles spatiales

1. Etude du bassin

- Retombées atmosphériques totales (sèches + humides)
- Sols IDF
- Tête de bassin (Orgeval)



2. Focus sur la zone urbaine (agglo. parisienne)

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



Impact sur l'axe fluvial

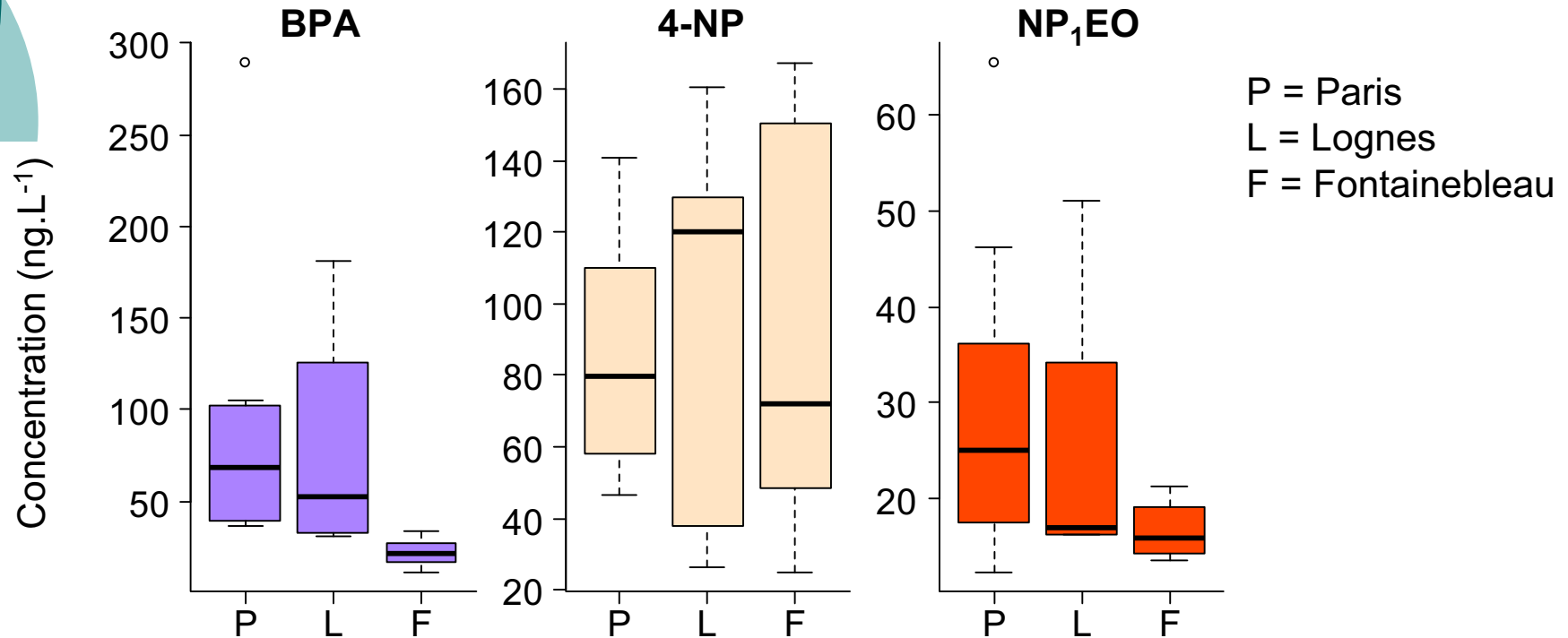
1. Suivi Seine amont – aval de l'agglo. parisienne

- Marnay - Bougival - Meulan



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*, 11 pp. In press

Retombées atmosphériques (RAT)



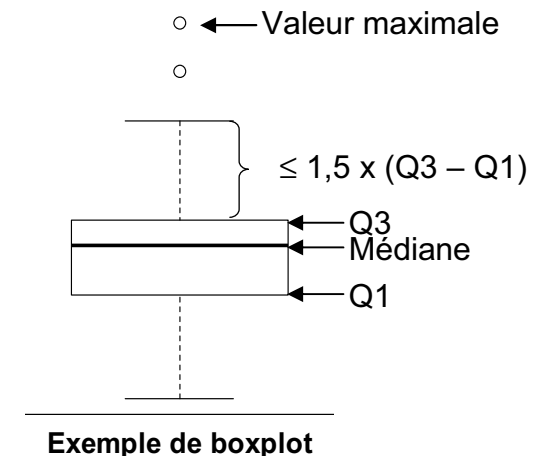
Contamination :

- BPA, 4-NP → **importante** ≈ **STEP**
- NP_{1&2}EO, NP₁EC et 4-t-OP → faible

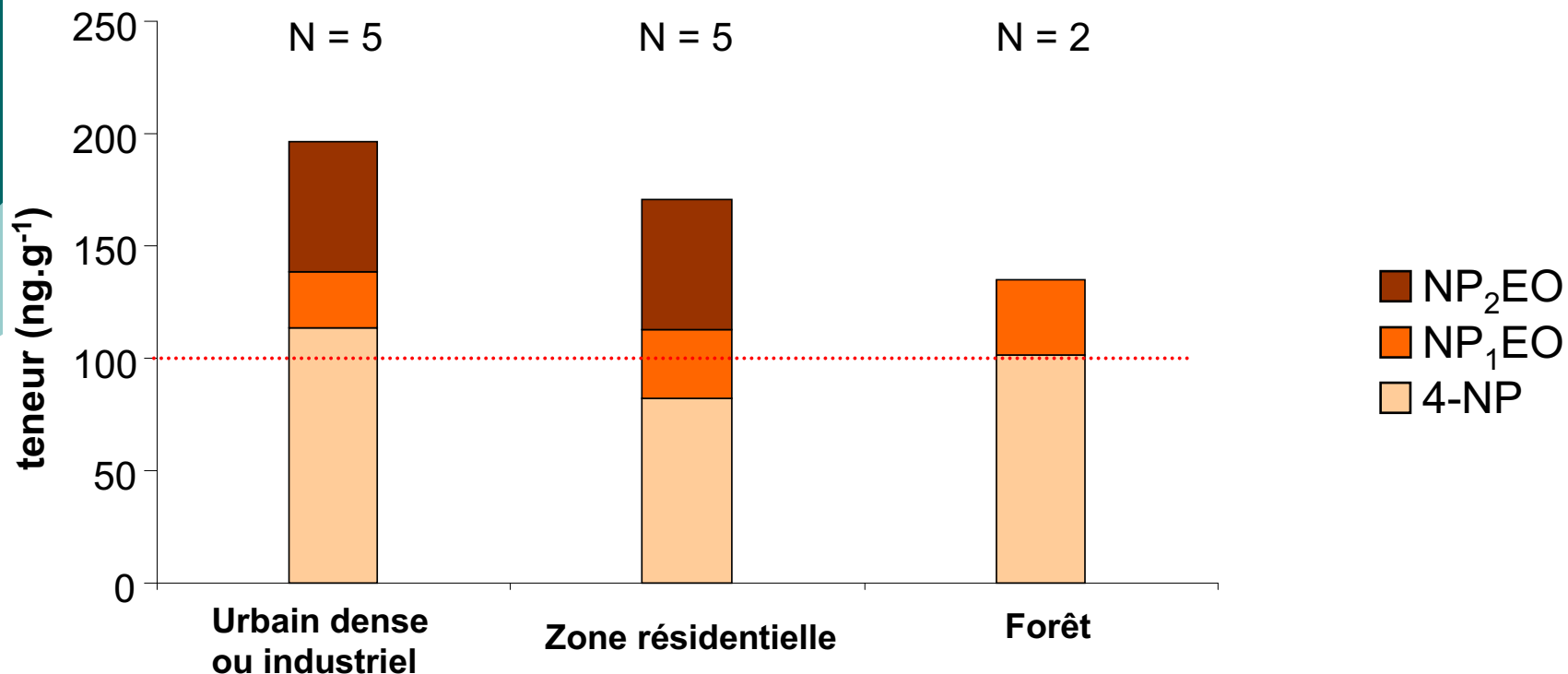
Variabilité intrasite importante : min – max → facteur 2 à 6

Variabilité intersites :

- **APs** : Homogénéité des concentrations → **Dissémination**
- **BPA** : Fontainebleau < Paris



Sols Île-de-France

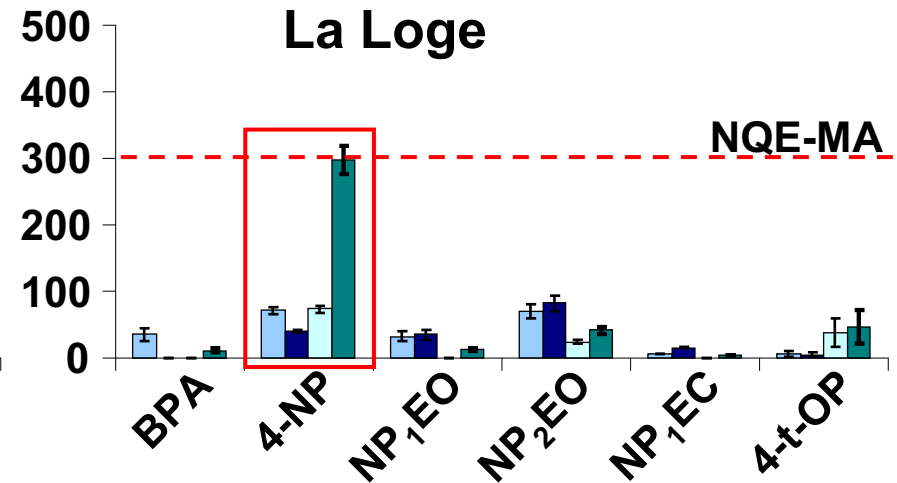
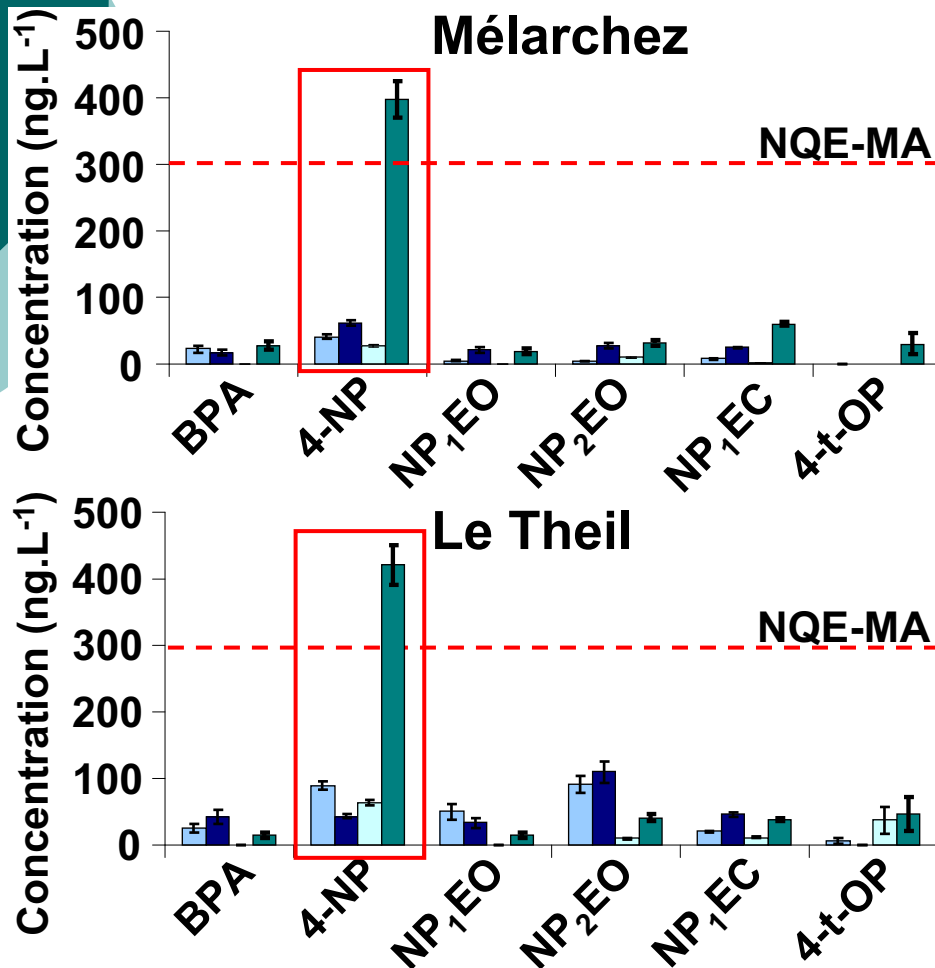


Contamination :

- **BPA** : contamination < 15 ng.g⁻¹ des sols
- **APs** : 4-NP (≈ 100 ng.g⁻¹) → dissémination forte

Pas d'influence significative du mode d'occupation du sol
Pas d'influence significative des vents dominants

Tête de bassin (Orgeval)



■ 02/03/2011 ■ 30/06/2011
■ 05/10/2011 ■ 24/04/2012

2011 → hors traitement + temps sec

2012 → durant traitement + temps pluie

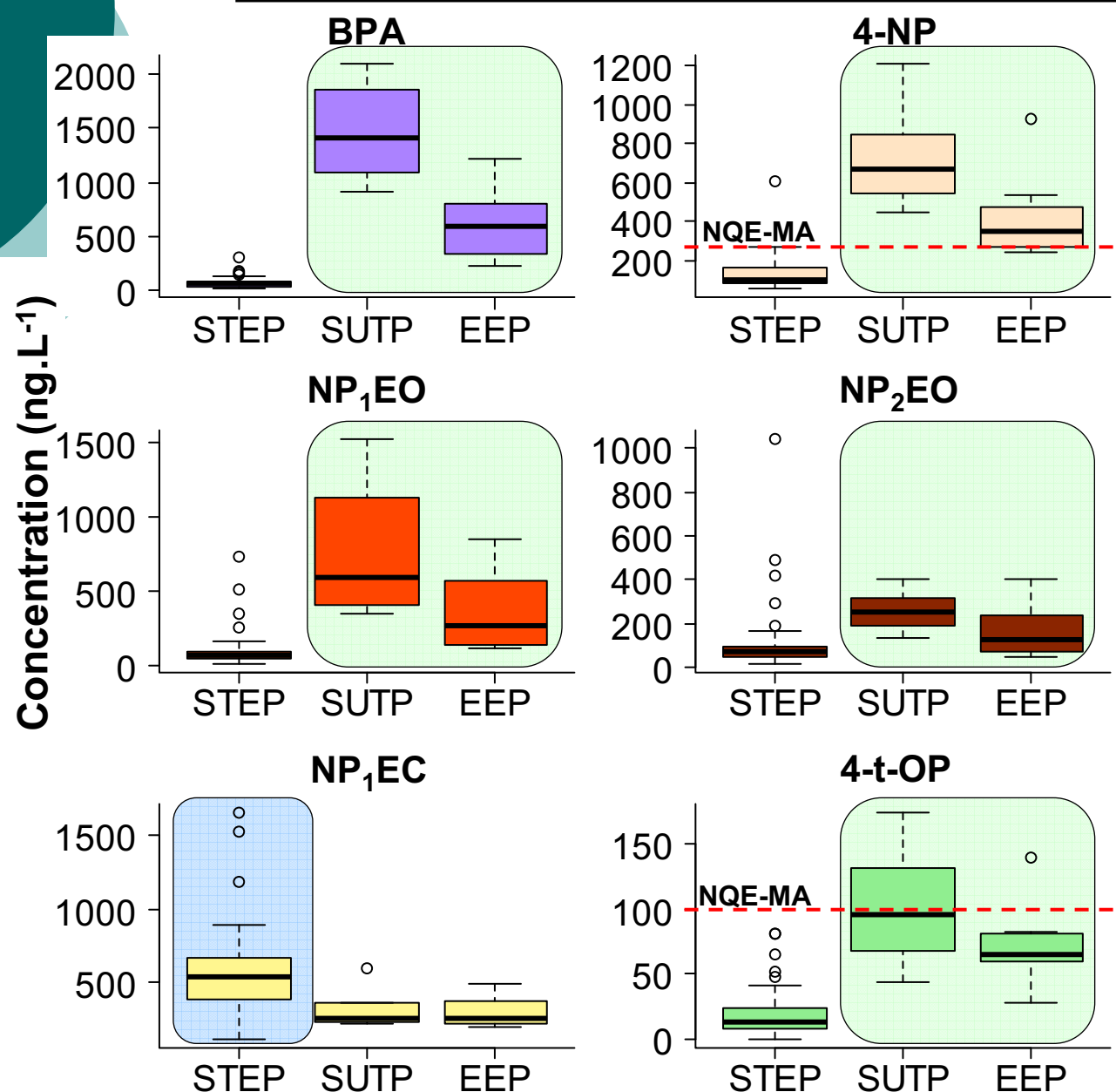
Contamination « bruit de fond »

- Proche des retombées atmosphériques
- Dissémination forte du 4-NP et précurseurs

Impacts des activités agricoles

- Fort pour le **4-NP ≥ NQE-MA**
- **Non visible** pour les autres composés

Zone urbaine : sources



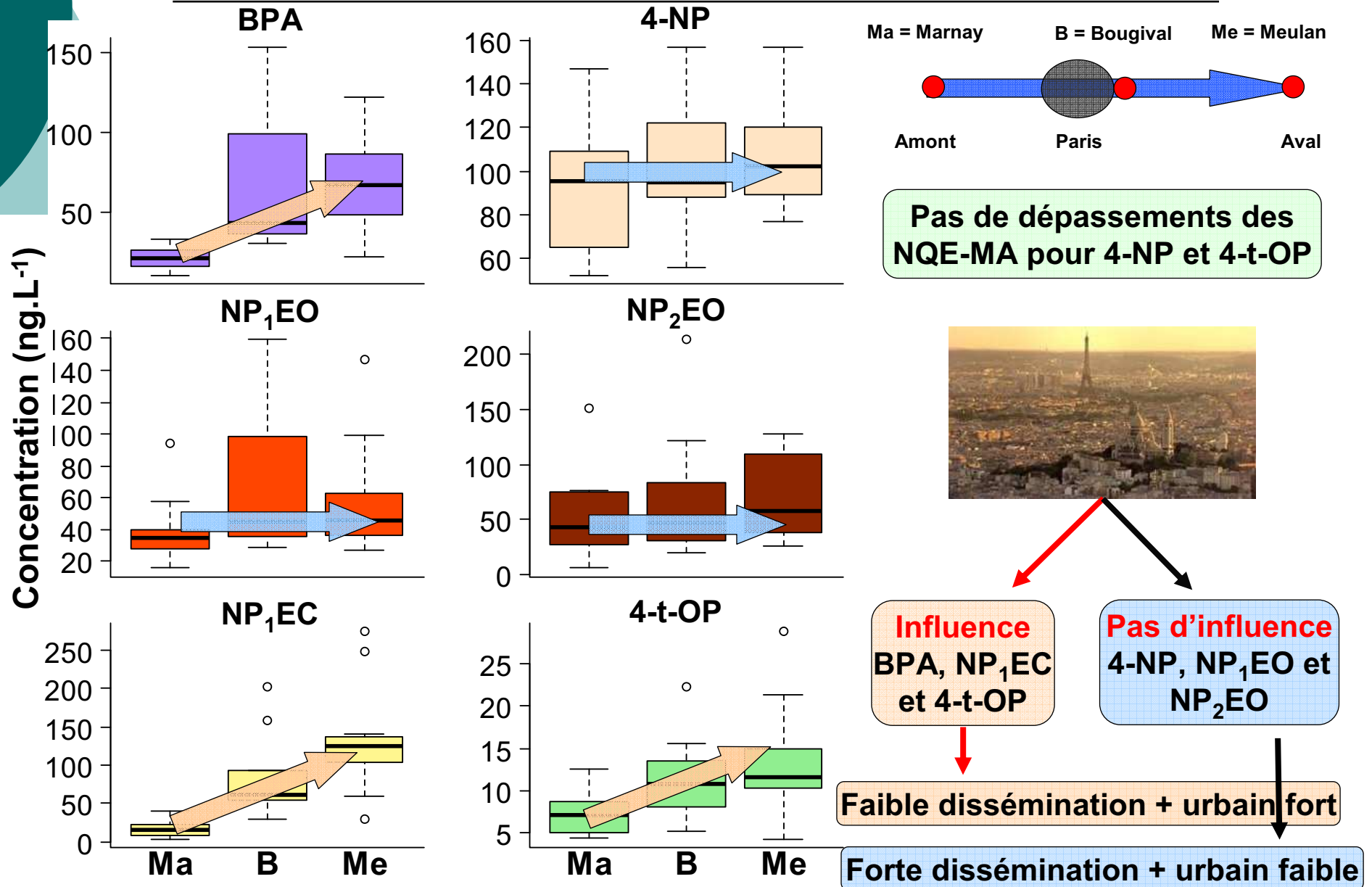
STEP = Station d'épuration
SUTP = Surverses Unitaires de Temps de Pluie
EEP = Eaux des Exutoires Pluviaux

Niveaux concentrations
STEP ≈ RAT ≈ Orgeval
→ 4-NP, NP₁EO et NP₂EO

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

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

Impact sur l'axe fluvial Seine



2

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

Campagnes de prélèvement spécifiques

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



Détermination des constantes de biodégradation

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

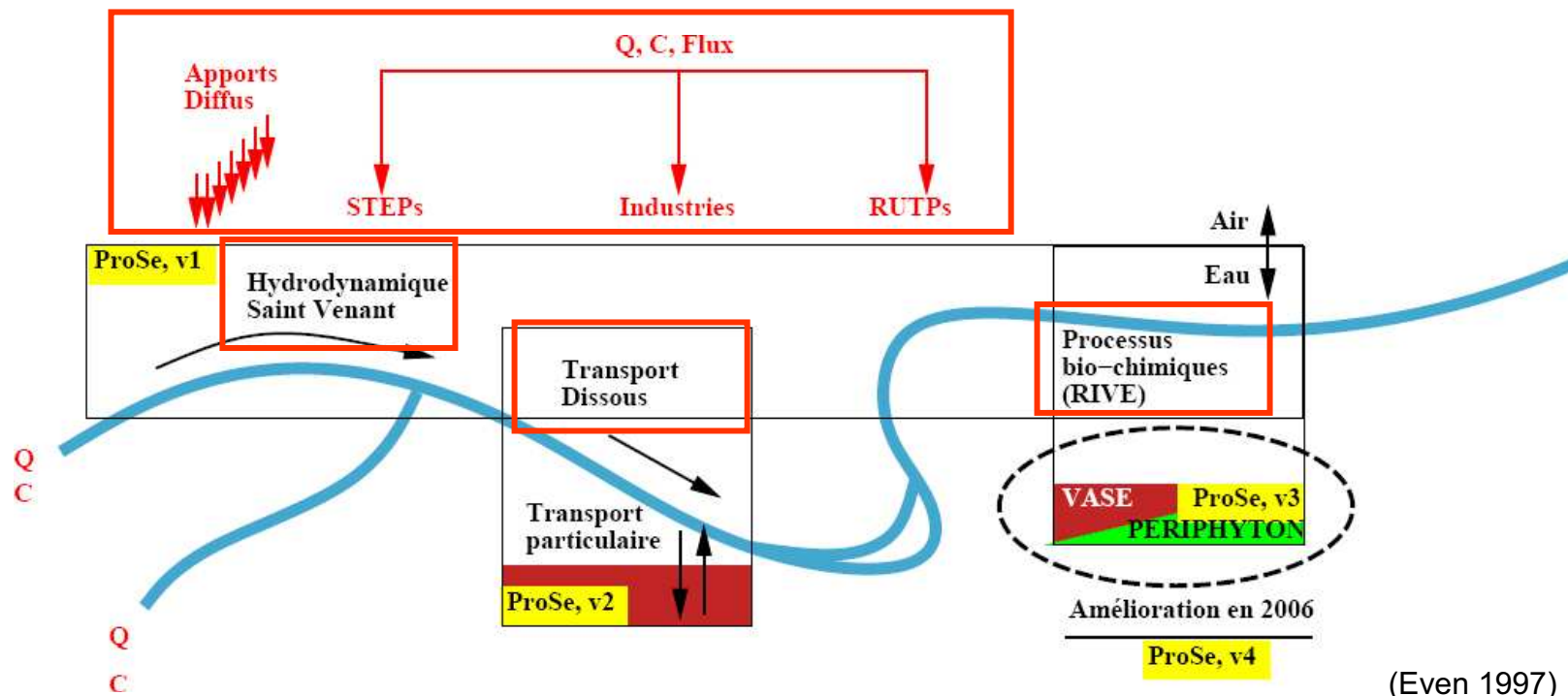


Validation du modèle avec les données 2010

1. Validation des constantes par simulation de la station Meulan

Modèle ProSe

Modèle hydraulique et biogéochimique simulant un axe fluvial → la Seine



(Even 1997)

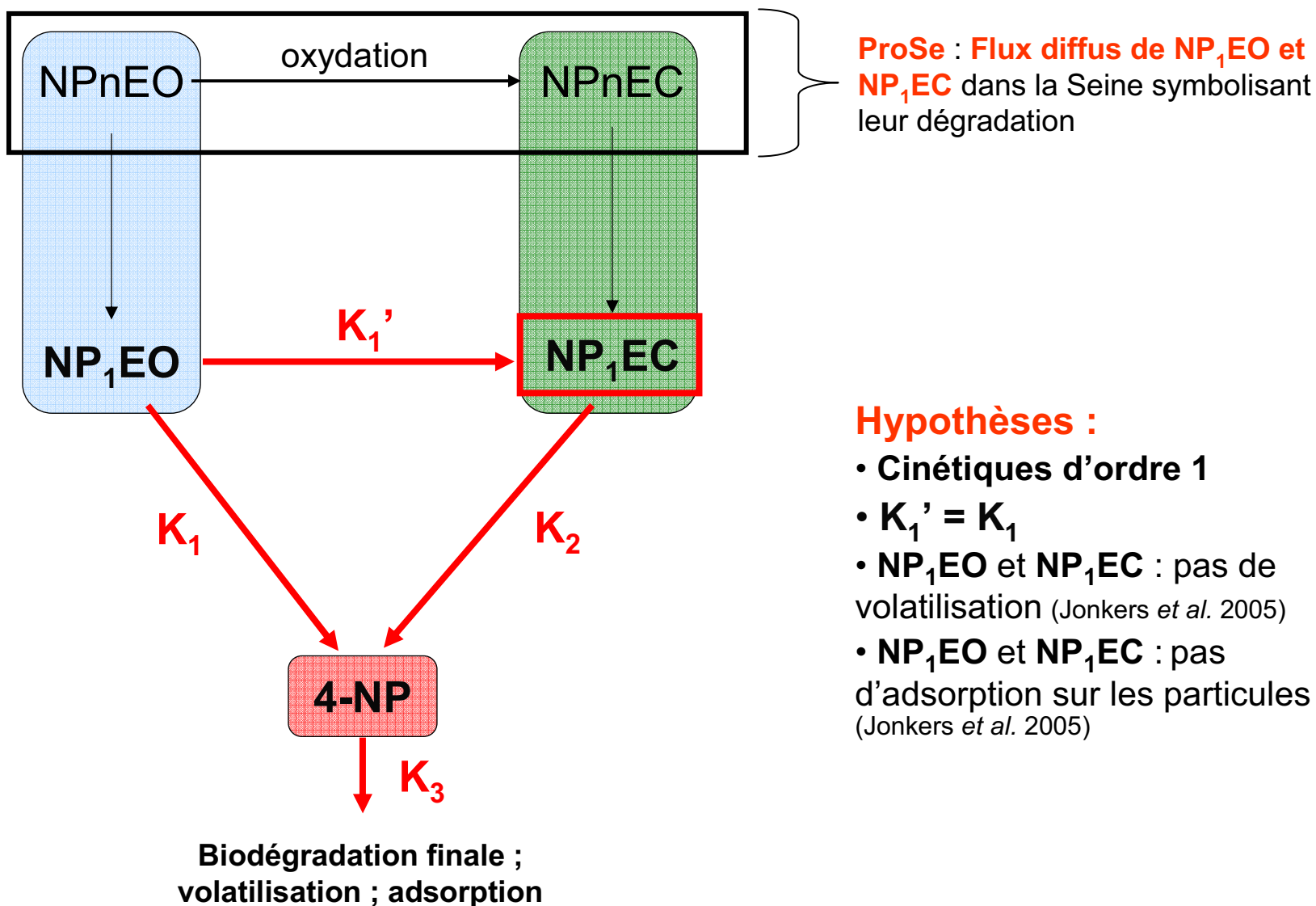
Hydraulique → équations de Saint Venant (régime transitoire)

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

Processus biochimiques (RIVE) → Biodégradation des nonylphénols

Sources urbaines → Sources ponctuelles (SAV), sources diffuses

Biodégradation des nonylphénols



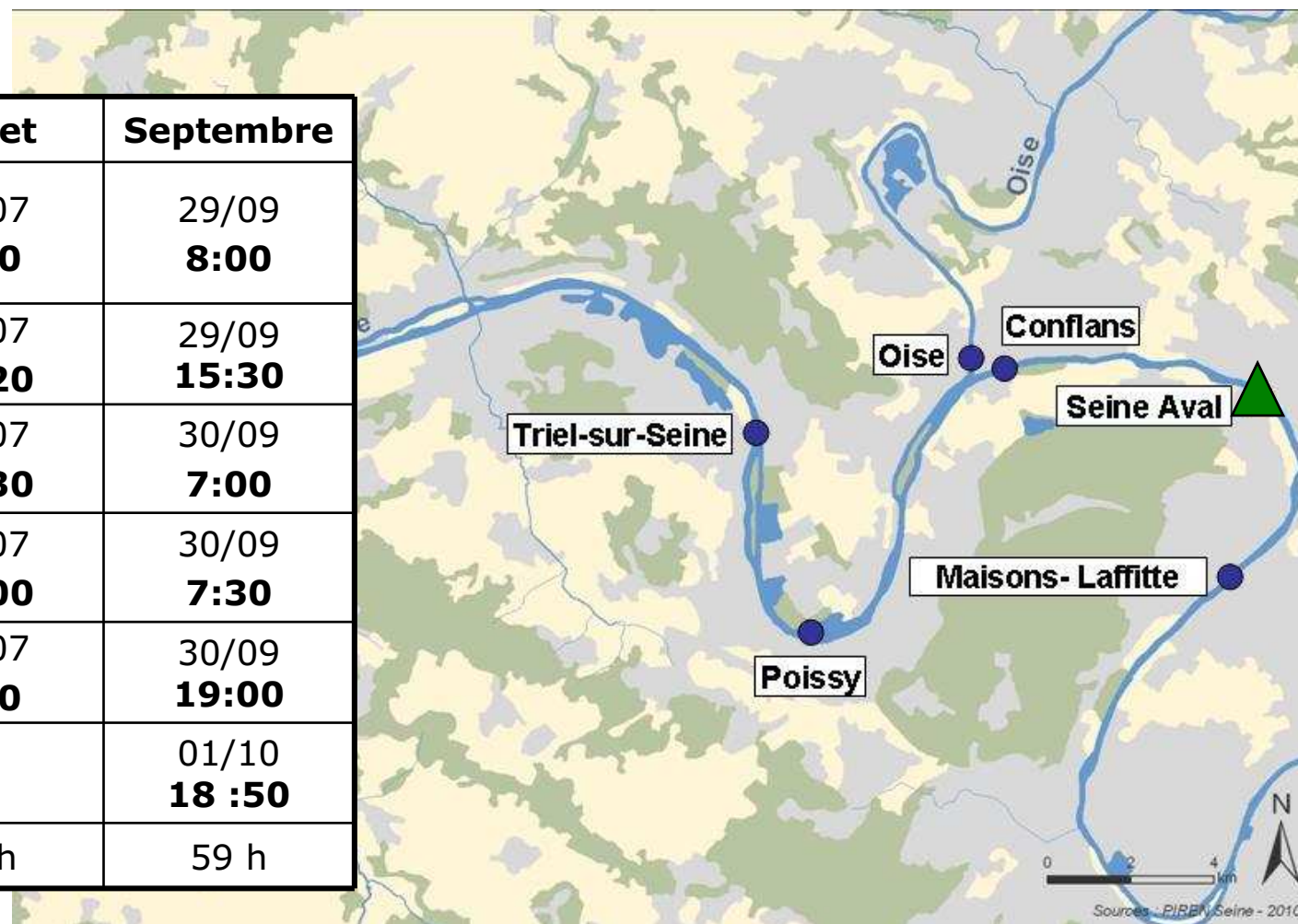
D'après Giger et al. 2009

Campagnes de prélèvement

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

Date et heure de prélèvement → déterminées par simulation ProSe

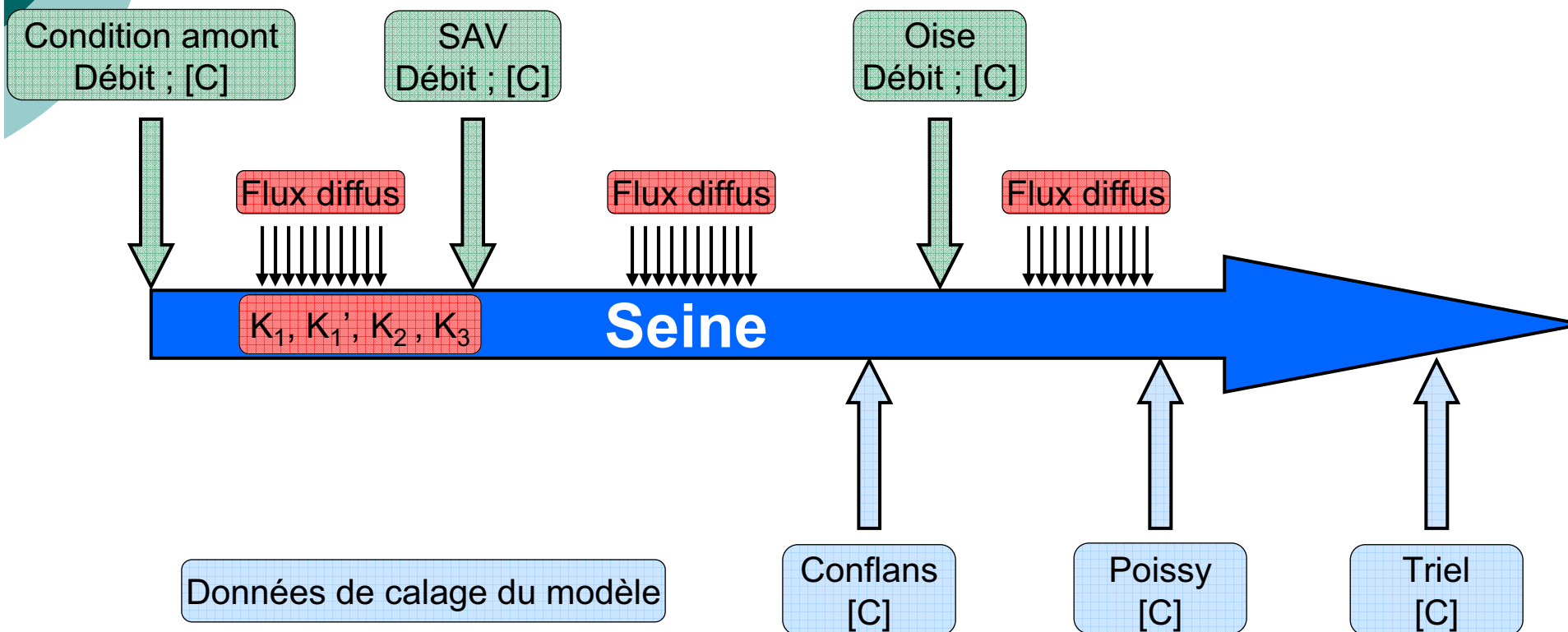
Point (PK)	Juillet	Septembre
Maisons-Laffitte (715,4)	10/07 8:40	29/09 8:00
Seine Aval (720,1)	10/07 19:20	29/09 15:30
Conflans (728,2)	11/07 16:30	30/09 7:00
Oise (728,7)	11/07 17:00	30/09 7:30
Poissy (734,9)	12/07 5:40	30/09 19:00
Triel (743,6)	-	01/10 18 :50
Temps total	45 h	59 h



Description du module APs dans ProSe

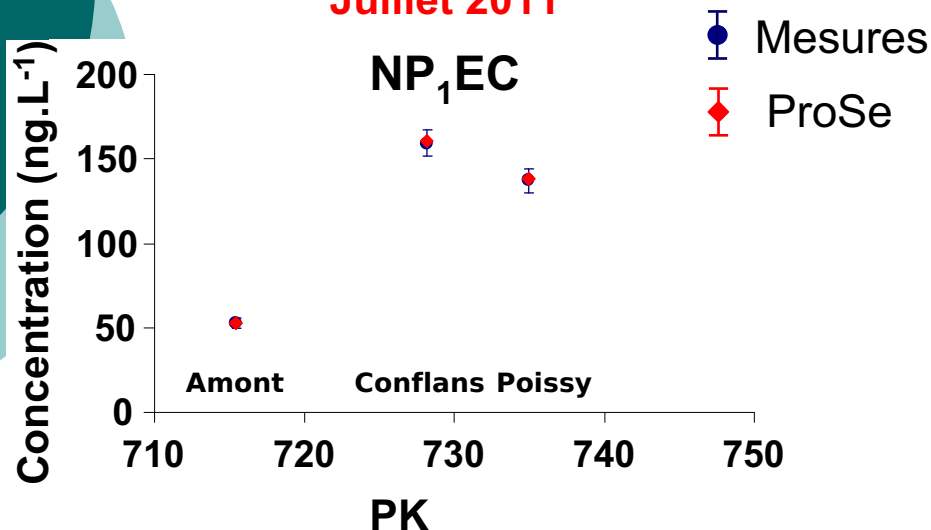
Paramètres de forçage du modèle

Variables à caler

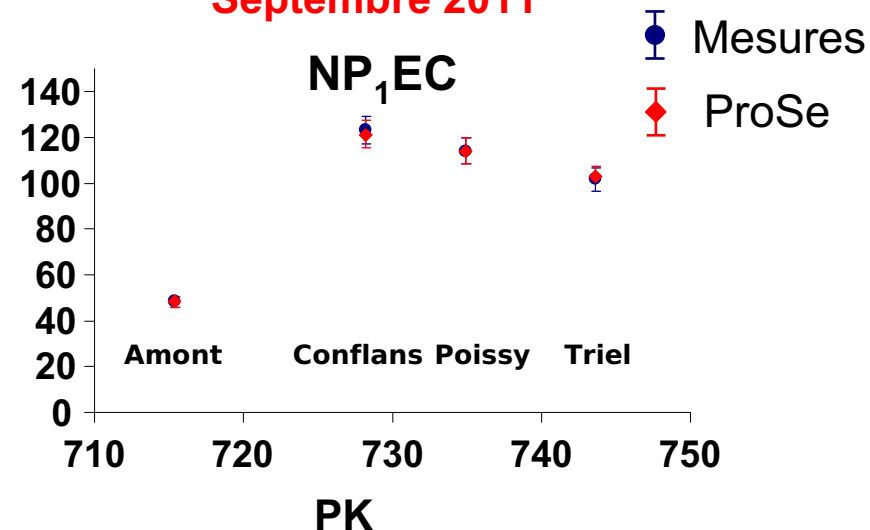


Simulation du linéaire de Seine

Juillet 2011



Septembre 2011



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

<

>>

>>

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

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

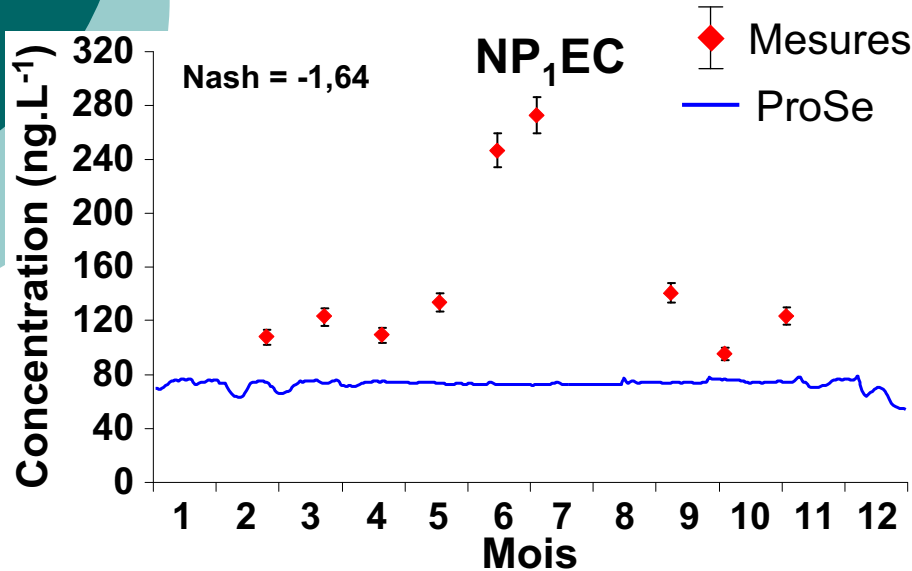
Nécessité d'une étape de validation de la biodégradation

Réutilisation des campagnes mensuelles 2010

Simulation annuelle : 2010

Reconstruction des paramètres de forçage 2010 → relation avec Q

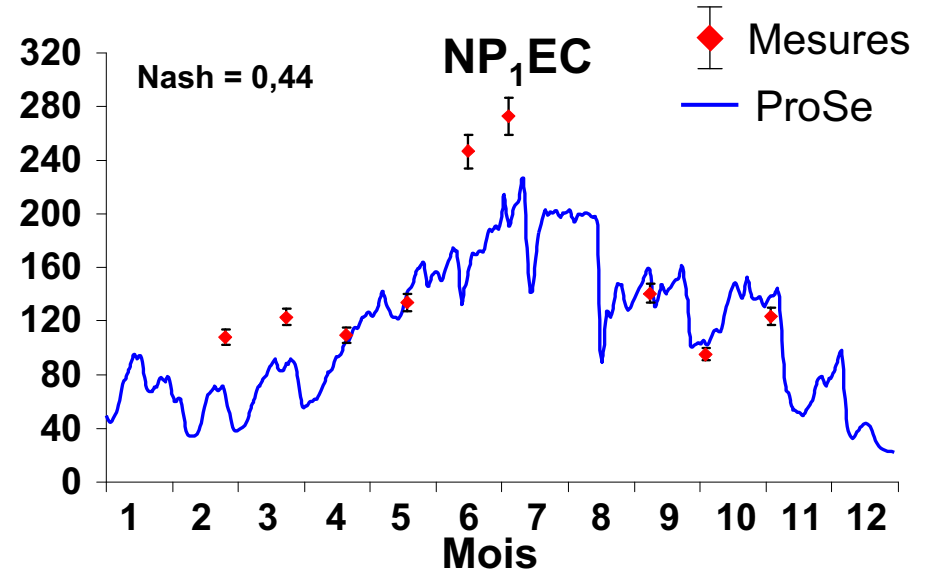
Meulan 2010



Constantes juillet

→ Simulation annuelle impossible

→ Bloom algal : données CarboSeine



Constantes septembre

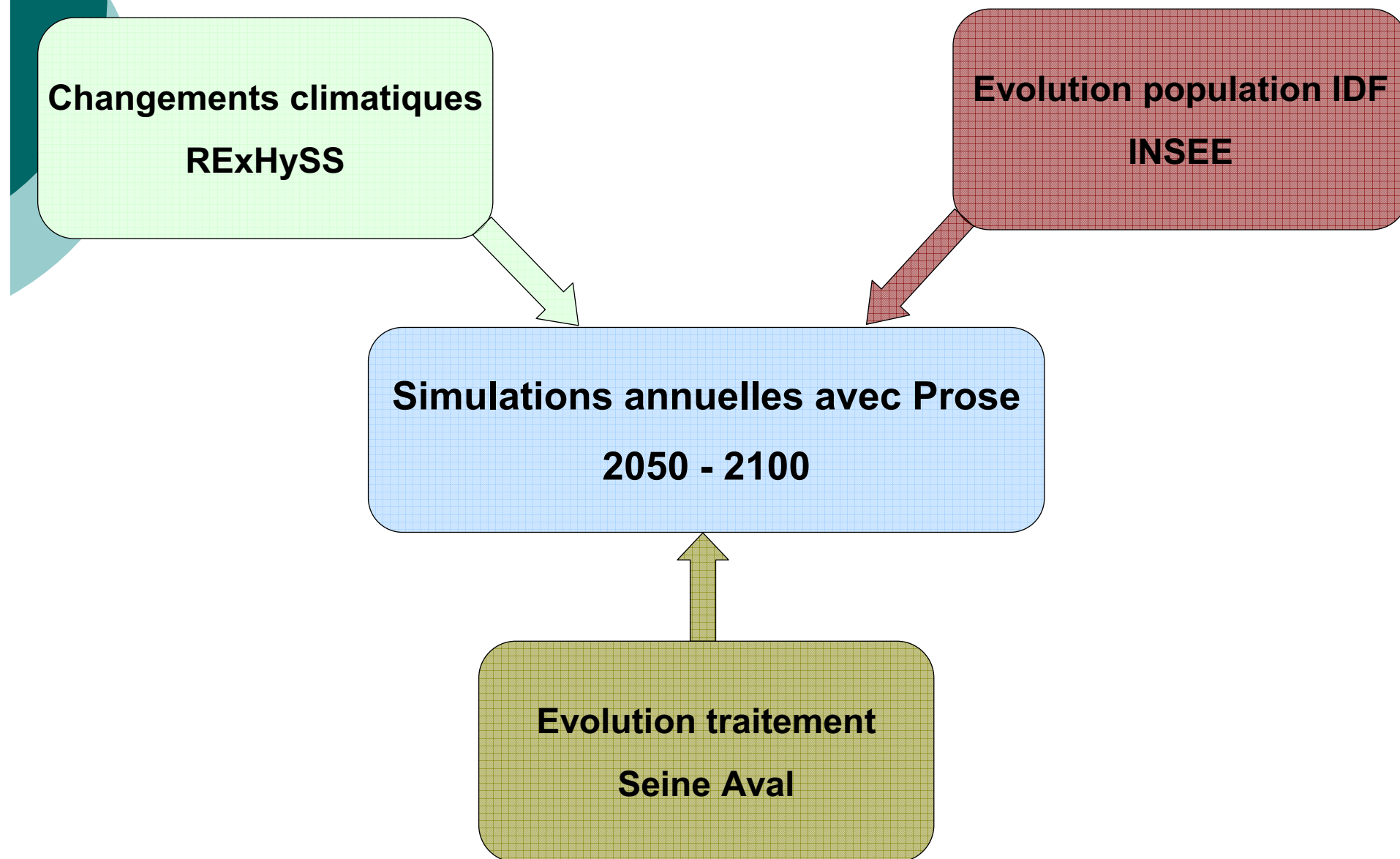
→ Simulation annuelle convenable

→ Système non perturbé

Validation des constantes de biodégradation de septembre

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

Scénarios prospectifs 2050 - 2100



3

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

Flux des sources urbaines vs. flux exportés en Seine

1. Flux exportés en Seine

- Exploitation des campagnes suivi annuel 2010



2. Flux retombées atmosphériques

3. Flux sources urbaines

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



**Amener les premiers éléments de discussion sur les flux
≠ bilan**

Méthodologie de calcul des flux annuels

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

Besoin d'estimer volume ?

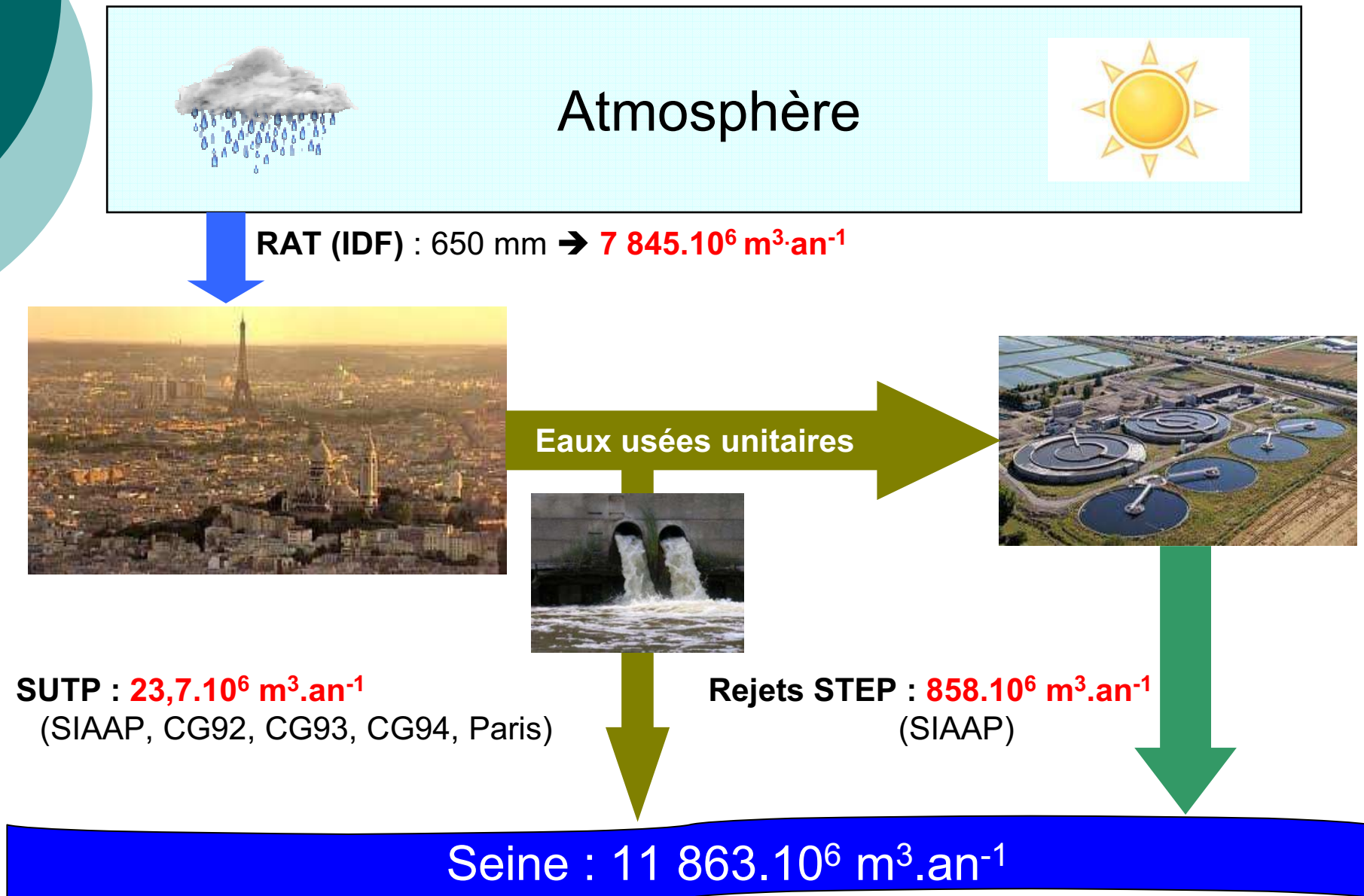
Matrices étudiées : entre 8 et 12 campagnes

Importance de considérer les incertitudes : 3 valeurs de concentrations choisies

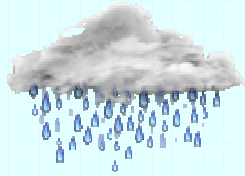
- 1^{er} quartile C°_1 → F_1 : hypothèse basse
- Médiane C°_2 → F_2 : flux médian
- 3^{ème} quartile C°_3 → F_3 : hypothèse haute

Encadrer les valeurs de flux annuels en 2010

Volumes annuels : réseau unitaire



Volumes annuels : réseau séparatif



Atmosphère



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



Eaux exutoires pluviaux

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

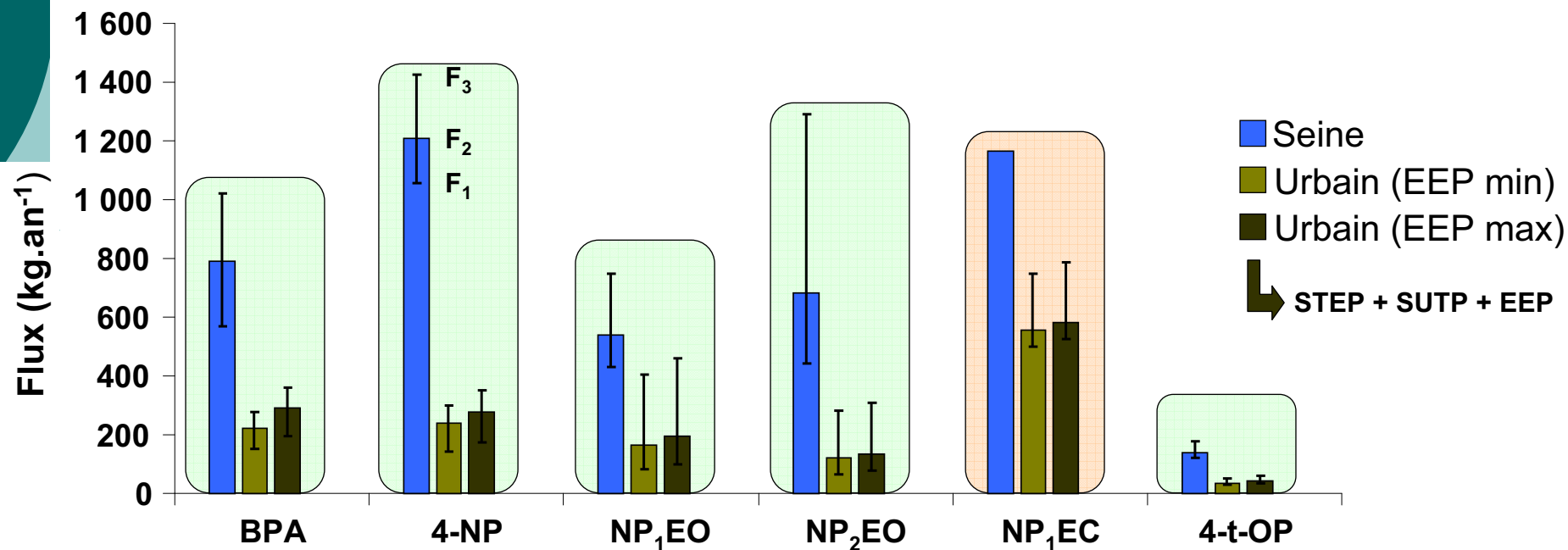
$$S : S_{\text{agglomération}} - S_{\text{unitaire}} : 1\,785 \text{ km}^2$$

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

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

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

Flux urbains vs. flux Seine



Hypothèse EEP → Impacts faibles sur les flux annuels

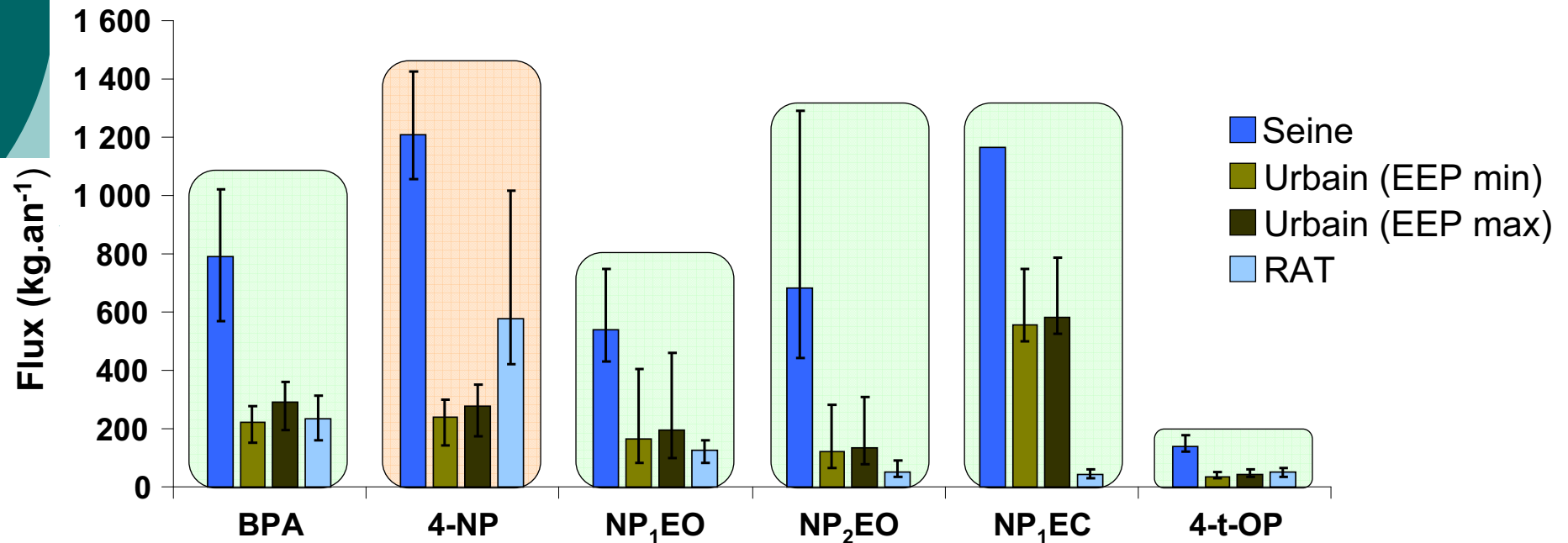
Majorité des composés → Flux urbains << flux Seine

→ Composés peu émis par la zone urbaine = sources diffuses

NP₁EC → Flux urbains ≈ 50 - 75 % flux Seine

→ Composé majoritairement issu de sources urbaines

Flux RAT vs. flux Seine



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

Flux RAT << flux Seine

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

Flux RAT ≈ 50 % flux Seine

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

Importance de la biodégradation des NPnEO



Conclusions et perspectives

Conclusions générales

1

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

1. Etude du bassin versant

Ubiquité des **APs** au niveau du **bassin de la Seine** → 4-NP $\approx 100 \text{ ng.L}^{-1}$

Dissémination du **BPA plus faible** → Absence sols, spatialisation RAT

2. Focus sur la zone urbaine

STEP → NP₁EC

SUTP + EEP → BPA

1. Impact sur l'axe fluvial :

Pas d'influence zone urbaine → 4-NP, NP₁EO, NP₂EO

Influence significative zone urbaine → BPA, NP₁EC, 4-t-OP

Conclusions générales

2

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

1. Détermination des constantes de biodégradation

Approche innovante : Modèle + mesures *in-situ*

Forte variabilité des constantes de biodégradation à l'échelle annuelle

Influence des **conditions biogéochimiques** du fleuve

2. Validation du modèle avec les données 2010

Possible de simuler les concentrations des APs sur 1 an

3. Scénarios horizons 2050 - 2100

Optimisation de Seine Aval compenserait les changements globaux

Conclusions générales

3

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

1. Flux des sources urbaines

Sources de temps de pluie (SUTP + EEP) **non négligeables** par rapport aux **STEP**

2. Flux sources urbaines vs. flux Seine

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

- **BPA, 4-NP, NP₁EO, NP₂EO, 4-t-OP** : Sources urbaines ≈ 30 % flux Seine
→ Sources diffuses = **biodégradation** ?
- **NP₁EC** : Sources urbaines ≈ 75 % flux exporté en Seine
→ Origine majoritairement urbaine

Perspectives

Continuer investigations sources et compartiments environnementaux

Compartiments environnementaux

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

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

Sources urbaines

Rejets industriels directs : 3RSDE



Perspectives de modélisation

Modélisation avec ProSe

Simuler : amont - Poses

Prendre en compte les conditions biogéochimiques de la Seine

Couplage simulation bassin versant – cours d'eau

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

Tester de nouveaux scénarios

Scénarios d'occupation des sols

Perspectives

Perspectives spécifiques au bisphénol A

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

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

Modélisation de la biodégradation dans la Seine

Perspectives spécifiques aux alkylphénols

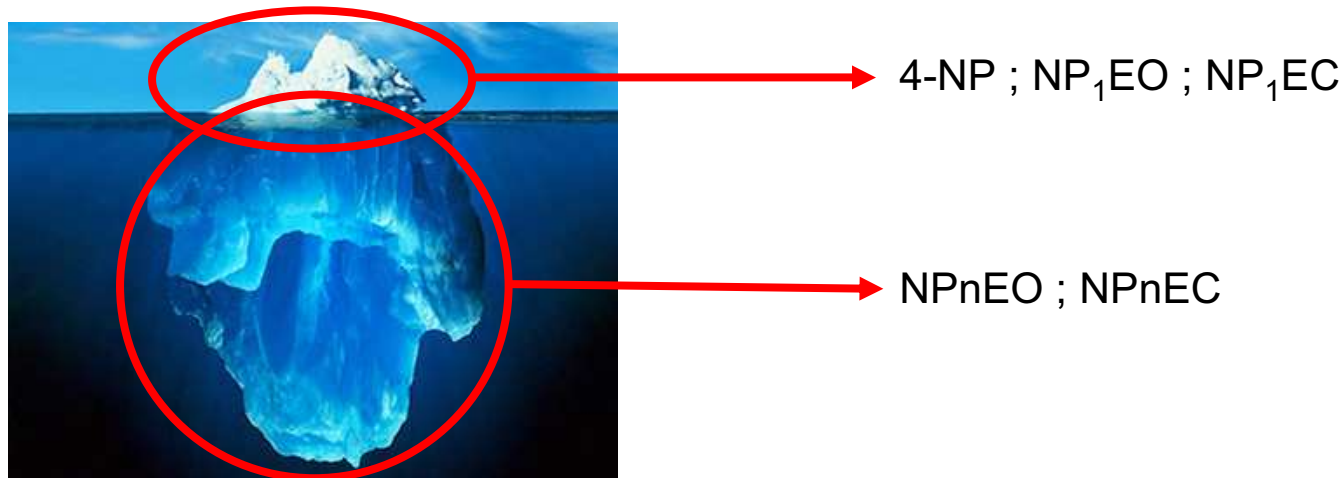
Renforcement de l'analyse du 4-NP en tête de bassin

Tester l'imprégnation sur d'autres têtes de bassin

Confirmer l'impact des activités agricoles en tête de bassin

Analyse des composés éthoxylés à longue chaîne

Continuer l'investigation comparative des alkylphénols éthoxylés à longue chaîne





Merci de votre attention



INOGEV

Endocrinair

Remerciements

**Lila Boudahmane
Céline Briand
Jean D'Aste-Blanc
Philippe Dubois
Nicolas Flipo**

**Sylvain Fouilleaud
Florence Habets
Cécile Mirande-Bret
Michel Poulin
Sabrina Rechdaoui**

**Mohamed Saad
Alexandre Ségor
Lauriane Vilmin
Lingyu Yue**