

# Alkylphénols et bisphénol A dans le bassin de la Seine : Évolution des concentrations et des flux de Marnay à Poses

Mathieu Cladière<sup>1</sup>, Johnny Gasperi<sup>1\*</sup>, Catherine Lorgeoux<sup>1</sup>, Bruno Tassin<sup>1</sup>

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

\* personne à contacter : [gasperi@univ-paris12.fr](mailto:gasperi@univ-paris12.fr)

## 1 Introduction

Parmi les perturbateurs endocriniens communément cités dans la littérature, on retrouve les hormones naturelles ou de synthèses, les polybromodiphényléthers, les phtalates, mais également les alkylphénols (APs) et le bisphénol A (BPA) (Sharma *et al.* 2009).

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

Le bisphénol A est principalement utilisé comme monomère dans la synthèse de résines époxydes et comme inhibiteur de polymérisation dans le polychlorure de vinyle (PVC). Chaque année 450 000 tonnes de BPA sont produites et consommées à travers le monde (Vandenberg *et al.* 2007).

L'effet perturbateur endocrinien et la toxicité du BPA sur l'environnement aquatique sont aujourd'hui reconnus (Pickford *et al.* 2003; Wetherill *et al.* 2007). Les alkylphénols éthoxylés présentent, quant à eux, peu de danger direct pour l'environnement. Cependant, ces composés peuvent être biodégradés en composés éthoxylés à courte chaîne tels les alkylphénols diéthoxylés (nonylphénol et octylphénol diéthoxylé NP<sub>2</sub>EO et OP<sub>2</sub>EO) et monoéthoxylés (nonylphénol et octylphénols monoéthoxylés NP<sub>1</sub>EO et OP<sub>1</sub>EO) (John et White 1998; Giger *et al.* 2009), pour finir en alkylphénols simples (nonylphénol NP et octylphénol OP) dont les activités endocriniennes sont avérées (Zhang *et al.* 2003; Bhattacharya *et al.* 2008).

Malgré leur forte consommation et leur caractère toxique, aucune étude n'est actuellement disponible concernant les niveaux de contamination, les sources et le devenir des APs et du BPA sur la partie amont du bassin de la Seine.

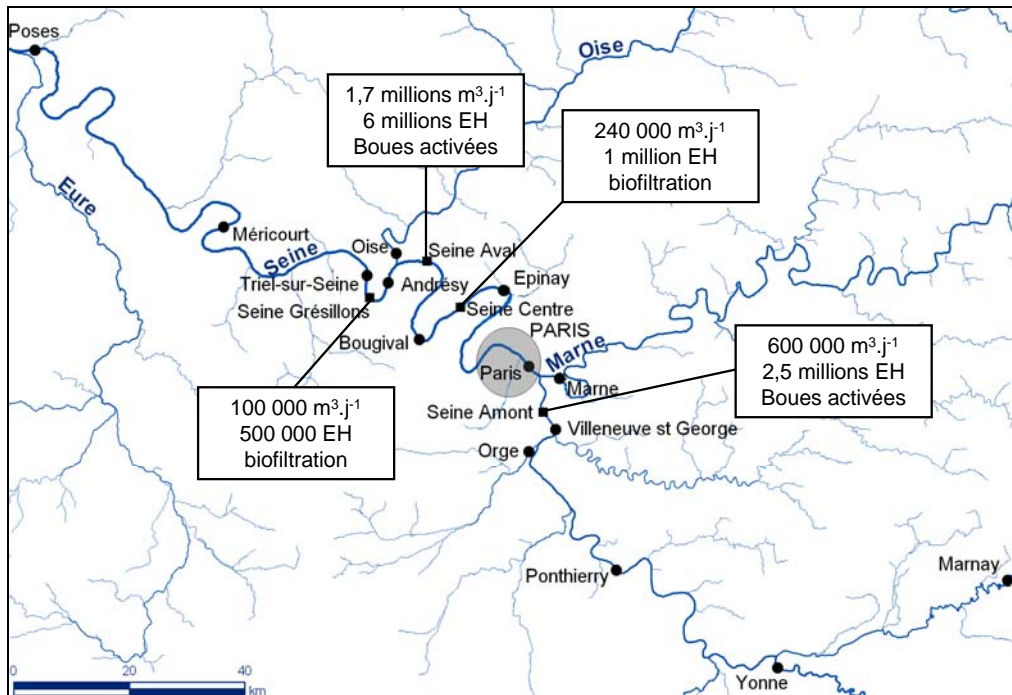
Dans le cadre de la phase V du programme PIREN-Seine, le LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, ex CERVE) s'intéresse à la présence des APs et du BPA dans la partie amont du bassin de la Seine. Les expérimentations menées en 2009 avaient pour but de caractériser le niveau d'imprégnation du milieu récepteur ainsi que les flux d'APs et de BPA retrouvés dans les eaux de surface et dans les rejets de stations d'épuration. Cette première approche avait également pour objectif de déterminer les flux d'APs et de BPA exportés vers la partie aval du bassin de la Seine et leurs possibles variations saisonnières.

## 2 Matériels et méthodes

### 2.1 Sites d'étude et campagnes d'échantillonnage

Afin de pouvoir étudier le profil longitudinal de la Seine, deux campagnes ont été menées, l'une en période de moyenne/basse eaux le 14/04/09 (débit à Paris : 185 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) et la seconde en période d'étiage le 07/07/09 (débit à Paris : 95 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>), sur 14 stations d'eau de surface (Figure 1). Parmi ces 14 stations, 10 sont situées sur la Seine le long d'un linéaire de 300 km allant de Marnay à Poses et 4 sont réservées aux affluents majeurs de la Seine (Yonne, Marne, Orge et Oise) (Figure 1). Simultanément, les rejets des 4 plus grandes stations d'épuration (STEP) de l'agglomération parisienne gérées par le SIAAP (Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) ont été étudiés (Seine Amont, Seine Centre, Seine Aval et Seine Grésillons). Les caractéristiques principales de ces STEP (volume quotidiennement traité, type de traitement, capacité en équivalent habitants) sont indiquées sur la Figure 1.

En parallèle des profils longitudinaux de la Seine, deux campagnes supplémentaires ont été réalisées en mai (11/05/09) et en septembre (28/09/09) sur les stations Marnay, Villeneuve s<sup>t</sup> George, Epinay et Triel-sur-Seine (Figure 1).



**Figure 1 : Sites d'étude du profil longitudinal**

Des échantillons d'eau de 2 L (eau de surface et rejet de STEP) ont été prélevés manuellement dans des flacons en verre ambrés préalablement lavés au TFD4 (détergent sans APEOs) et grillés à 500°C durant 2 h.

## **2.2 Traitement de l'échantillon et procédure analytique**

Les échantillons d'eau de surface et de rejet de STEP sont filtrés consécutivement sur deux filtres GF/D (2,7 µm) et GF/F (0,7 µm) (Whatman) afin de séparer les phases dissoute et particulaire.

### **2.2.1 Phase dissoute**

La phase dissoute est traitée dans les 24 h suivant la filtration. 250 ml de filtrat sont dopés avec une solution d'étalon d'extraction (BPA-d6, OP-d17 et NP<sub>1</sub>EO-d2). Les échantillons sont ensuite stockés une nuit à 4°C pour équilibration avant extraction SPE (Solid Phase Extraction) (Autotrace SPE workstation, Caliper LifeScience) sur cartouches OASIS® HLB (200 mg / 6 ml). Après conditionnement et chargement de l'échantillon à un débit de 5 ml.min<sup>-1</sup>, les cartouches sont rincées avec 2 ml d'eau ultra pure, séchées sous flux d'azote et éluées avec 12 ml d'un mélange de méthanol (MeOH)/Dichlorométhane (DCM)/Ethylacétate (EtAce) (40:40:20 ; v/v/v).

### 2.2.2 Phase particulière

Après lyophilisation (Alpha 1-2 LDplus, CHRIST) et ajout de l'étalon d'extraction, les échantillons sont extraits par micro-ondes (Multiwave 3000, Anton Paar) pendant 15 min à 100°C sous pression dans 20 mL d'un mélange dichlorométhane/méthanol (90/10). Les extraits sont évaporés au rotavapor (Rotavap, Buchi) puis sous flux d'azote pour être repris dans 300 µl d'heptane (Hept) avant purification sur gel de silice.

Après conditionnement à l'heptane, la purification s'effectue sur trois fractions de solvant : un mélange Hept/DCM (98/2, v/v) afin d'éliminer les composés aliphatiques, puis 10 ml d'un second mélange Hept/DCM (80/20, v/v) pour éliminer une partie des composés plus polaires et un mélange Hept/DCM/EtAce (10/30/60, v/v/v) comprenant les composés d'intérêt. Seule la troisième fraction est conservée pour l'analyse des APs et du BPA par LC-MS-MS (chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem).

### 2.2.3 Analyses par LC-MS-MS

Avant analyse, tous les extraits dissous et particuliers, dopés avec une solution d'étalon interne (BPA-d16, n-NP et n-NP<sub>1</sub>EO), sont évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans 1 ml de phase mobile (eau ultrapure avec NH<sub>4</sub>OH (4,5 mM) et MeOH avec NH<sub>4</sub>OH (4,5 mM) 50/50, v/v).

L'analyse des APs et du BPA est réalisée par LC-MS-MS à l'aide d'un appareil de chromatographie liquide à ultra haute performance UPLC (AQUITY UPLC, Waters®) couplé à un triple quadripôles (TQD, Waters®). Les APs et le BPA sont séparés sur une colonne AQUITY UPLC / BEH C<sub>18</sub> (1,7 µm particles size, 100 mm x 2,1 mm i.d., Waters®) chauffée à 40°C. La phase mobile est composée d'eau ultrapure avec NH<sub>4</sub>OH (4,5 mM) (A) et de méthanol avec NH<sub>4</sub>OH (4,5 mM) (B). La séparation est réalisée par gradient d'élution allant de 50 à 100% de B à un débit de 0,4 mL.min<sup>-1</sup>. Le volume injecté est de 10 µL.

Le spectromètre de masse en tandem est équipé d'une interface d'ionisation par électrospray utilisée en mode positif (ESI +) pour les APEOs et en mode négatif (ESI -) pour tous les autres composés. Ces derniers sont déterminés et quantifiés à l'aide de deux transitions  $\left( \frac{\text{masse}(m)}{\text{charge}(z)} \text{ ion père} \Rightarrow \frac{\text{masse}(m)}{\text{charge}(z)} \text{ ion fils} \right)$ , la première servant à la quantification et la seconde à l'identification du composé analysé (Tableau 1).

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

**Tableau 1 : Transition, énergie de collision et cône voltage pour l'analyse des APs par LC-MS-MS**

Composés	M (g/mol)	ESI Mode	Tr (min)	Quantification		Qualification		Tension du cône (V)
				Transition (m/z)	énergie de collision (eV)	Transition (m/z)	énergie de collision (eV)	
BPA	228	ESI-	1,82	226,9 → 133,0	25	226,9 → 212,2	25	30
OP	206	ESI-	3,25	205,5 → 134,2	17	205,2 → 133,2	30	45
OP <sub>1</sub> EO	250	ESI+	3,34	268,2 → 113,4	10	268,2 → 139,2	12	20
OP <sub>2</sub> EO	294	ESI+	3,38	312,3 → 183,3	10	312,3 → 121,2	18	20
NP	220	ESI-	3,52	219,2 → 147,2	26	219,2 → 133,2	26	40
NP <sub>1</sub> EO	264	ESI+	3,58	282,4 → 127,3	8	282,4 → 85,4	15	20
NP <sub>2</sub> EO	308	ESI+	3,61	326,4 → 183,3	10	326,4 → 71,2	20	40

#### 2.2.4 Quantification et contrôle de qualité des résultats

La quantification des composés s'effectue par étalonnage interne. L'étalon interne n-NP est utilisé pour la quantification du NP, de l'OP et du n-OP-d17. De la même manière, le BPA-d16 sert à quantifier les BPA et BPA-d6 et le n-NP<sub>1</sub>EO sert à la quantification des NP<sub>1,2</sub>EO et OP<sub>1,2</sub>EO et du n-NP<sub>1</sub>EO-d2. L'étalonnage interne est utilisé dans le but de corriger les effets de matrice produits lors de l'ionisation.

Des blancs de méthode ont été réalisés afin de contrôler d'éventuelles contaminations au cours des extractions par SPE ou micro-onde. De plus, des blancs de phase mobile permettent de déterminer les contaminations dues à l'analyse. Les échantillons sont validés si la valeur des blancs est inférieure à la limite de quantification.

Durant une séquence d'analyse deux points de contrôle (gamme basse et gamme haute) sont injectés tous les dix échantillons. Une déviation inférieure à 20% par rapport à la valeur théorique permet d'assurer un bon suivi de la quantification des composés dans les échantillons.

### 3 Résultats et discussions

#### 3.1 Alkylphénols et bisphénol A dans les eaux de surface et les rejets de STEP

##### 3.1.1 Concentrations médianes des APs et du BPA

Les concentrations médianes ( $\pm$  écart types - ET) retrouvées dans la Seine, les affluents et les rejets de STEP sont indiquées dans la Figure 2.

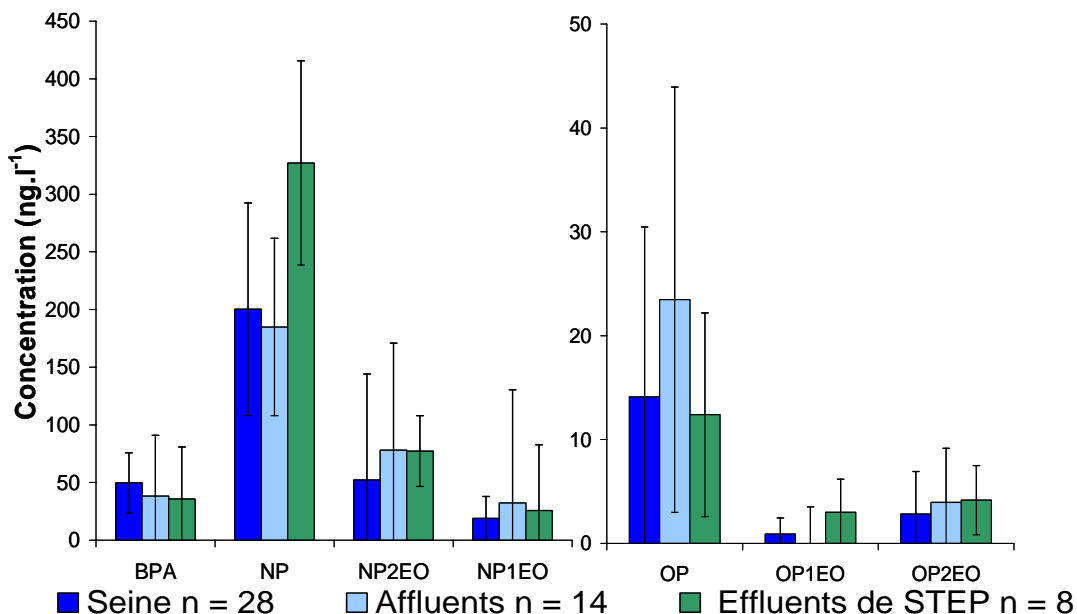


Figure 2 : Concentrations dans les eaux de surface et dans les rejets de STEP

De manière générale, les eaux de surface et les rejets de STEP sont caractérisés par la prédominance du NP. Les concentrations médianes pour ce composé sont d'environ  $200 \pm 80$  ng.l<sup>-1</sup> dans les eaux de surface et  $327 \pm 90$  ng.l<sup>-1</sup> dans les rejets de STEP. Parmi les composés majoritaires, se retrouvent le BPA, le NP<sub>2</sub>EO et le NP<sub>1</sub>EO avec des concentrations médianes respectives d'environ  $50 \pm 26$ ,  $78 \pm 90$  et  $30 \pm 50$  ng.l<sup>-1</sup>.

L'octylphénol et ses dérivés éthoxylés (OP, OP<sub>1</sub>EO et OP<sub>2</sub>EO) sont considérablement moins concentrés que les NPEOs. En effet les concentrations pour ces composés varient d'en dessous de la limite de détection pour l'OP<sub>1</sub>EO (< 1 ng.l<sup>-1</sup>) à une dizaine de ng.l<sup>-1</sup> pour l'OP. Dans les eaux de surface et les rejets de STEP, l'OP et ses dérivés sont entre 10 et 20 fois moins concentrés que le NP et ses dérivés. De tels facteurs entre OP et NP sont concordants avec des ratios reportés dans la littérature (Sharma *et al.* 2009), mais pas avec la répartition connue des utilisations industrielles des APs (80% : NP et 20% : OP).

Les concentrations en alkylphénols et en BPA retrouvées dans les eaux de surface apparaissent, de manière générale, de faiblement à moyennement importantes par rapport à la gamme de concentrations reportées dans la littérature (Tableau 2). En outre, la Directive 2008/105/CE, du 16 décembre 2008, a fixé les normes de qualité environnementale moyennes annuelles (NQE-MA) du NP et OP respectivement à 300 et 100 ng.l<sup>-1</sup> dans les eaux de surface intérieures. Les concentrations médianes en NP retrouvées dans la Seine et les affluents au cours des campagnes ( $200 \pm 80$  ng.l<sup>-1</sup>) sont inférieures à la NQE-MA mais restent très proches de cette norme. Aucune valeur ponctuelle ne dépasse la norme de qualité environnementale en concentrations maximales admissibles (NQE-CMA) fixée à 2 000 ng.l<sup>-1</sup>. Les concentrations en OP (médiane :  $20 \pm 16$  ng.l<sup>-1</sup>) sont largement inférieures à leur norme NQE-MA.

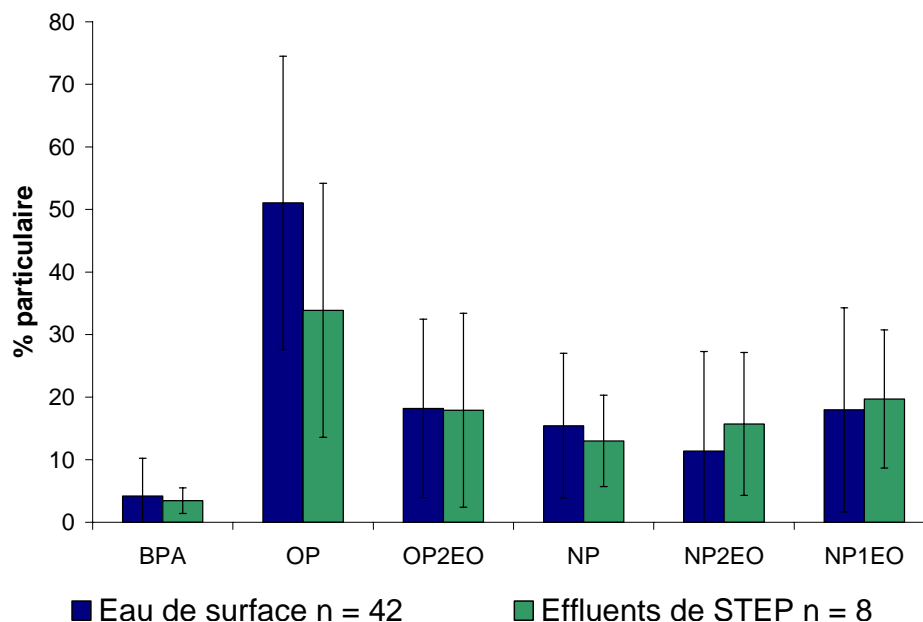
Il est généralement admis dans la littérature que les concentrations en polluants des rejets de STEP sont plus importantes que celles mesurées dans les eaux de surface (González *et al.* 2004; Yu *et al.* 2009). Cependant, cette étude met en évidence qu'hormis pour le NP, les concentrations médianes mesurées dans les rejets de STEP sont équivalentes à celles obtenues dans les eaux de surface. Comparativement à la littérature, les concentrations retrouvées dans les rejets des 4 stations d'épuration sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour des rejets en Suisse par Jonkers *et al.* (2009), mais nettement inférieures à celles retrouvées dans d'autres pays (Clara *et al.* 2007; Yu *et al.* 2009). Ces faibles concentrations retrouvées dans les rejets de STEP sont probablement le reflet de la diminution de la consommation des APs suite aux restrictions d'usage émises par la Directive Européenne 2003/53/CE.

**Tableau 2 : Concentrations médianes dans les eaux de surface (ng.l<sup>-1</sup>) : cette étude vs. Littérature**

Lieux	BPA	NP	NP <sub>1</sub> EO	NP <sub>2</sub> EO	OP	OP <sub>1</sub> EO	OP <sub>2</sub> EO	Références
Glatt River	9,4	64	18	9,4	2,4	-	-	(Jonkers <i>et al.</i> 2009)
Masan Bay	-	18.9	24.2	115.4	-	-	-	(Li <i>et al.</i> 2008)
Seine aval	-	168	82	59	-	-	-	(Cailleaud <i>et al.</i> 2007)
Jamaica bay	-	201	157	320	3,3	26	4,9	(Ferguson <i>et al.</i> 2000)
Tibre	80	240	360	270	-	-	-	(Patrolecco <i>et al.</i> 2006)
Seine amont	7-127	58-426	10-79	15-414	1-81	<1-4	<1-18	Cette étude

### 3.1.2 Distribution entre phase dissoute et particulaire

Malgré leur hydrophobicité (log K<sub>ow</sub> compris entre 3,2 pour le BPA et 4,56 pour le NP) les APs et le BPA se retrouvent majoritairement dans la fraction dissoute, à l'exception de l'OP qui est plus associé à la phase particulaire (Figure 3). La phase particulaire ne représente que 20% des APs (sauf OP : 40 - 50%) et seulement 5% du BPA. Ces résultats sont en partie imputables aux faibles concentrations en matière en suspension (MES) retrouvées dans les eaux de surface et les rejets de STEP (environ 15 mg.l<sup>-1</sup>).



**Figure 3 : Distributions particulières (%) des APs et du BPA (± ET)**

De plus, pour les composés analysés, exception faite de l'OP, aucune disparité significative de distribution dans la phase particulaire entre les eaux de surface et les rejets de STEP n'est visible (Figure 3). Ces résultats sont principalement corrélés aux concentrations en MES similaires entre les eaux de surface et les rejets de STEP (6 - 15 mg.l<sup>-1</sup>). La distribution de l'OP révèle une différence significative entre les eaux de surface et les rejets de STEP, respectivement 51 et 34%. Johnson *et al.* (1998) ont démontré qu'en aval d'une zone d'habitations ou d'activités d'industrielles denses, entre 30 et 40% de l'OP sous forme dissoute peuvent, si le débit est faible, être adsorbés sur les solides en suspension. Ces résultats semblent cohérents avec les conditions rencontrées dans la partie amont de la Seine. Ces derniers peuvent, en partie, expliquer la double singularité de l'OP que ce soit par sa distribution dans les MES, supérieure aux autres composés, ou par sa différence significative entre les rejets de STEP et les eaux de surface.

### 3.1.3 Profil longitudinal des concentrations de Marnay à Poses

L'évolution des concentrations entre Marnay et Poses, pour les campagnes d'avril et juillet, est représentée sur la Figure 4. Globalement, aucune évolution marquée des concentrations entre les sites amont et aval n'est observée au cours des deux campagnes. A titre d'exemple, les concentrations totales de Marnay et Ponthierry d'avril (respectivement 561 et 516 ng.l<sup>-1</sup>) sont supérieures à celle enregistrée à Poses (416 ng.l<sup>-1</sup>).

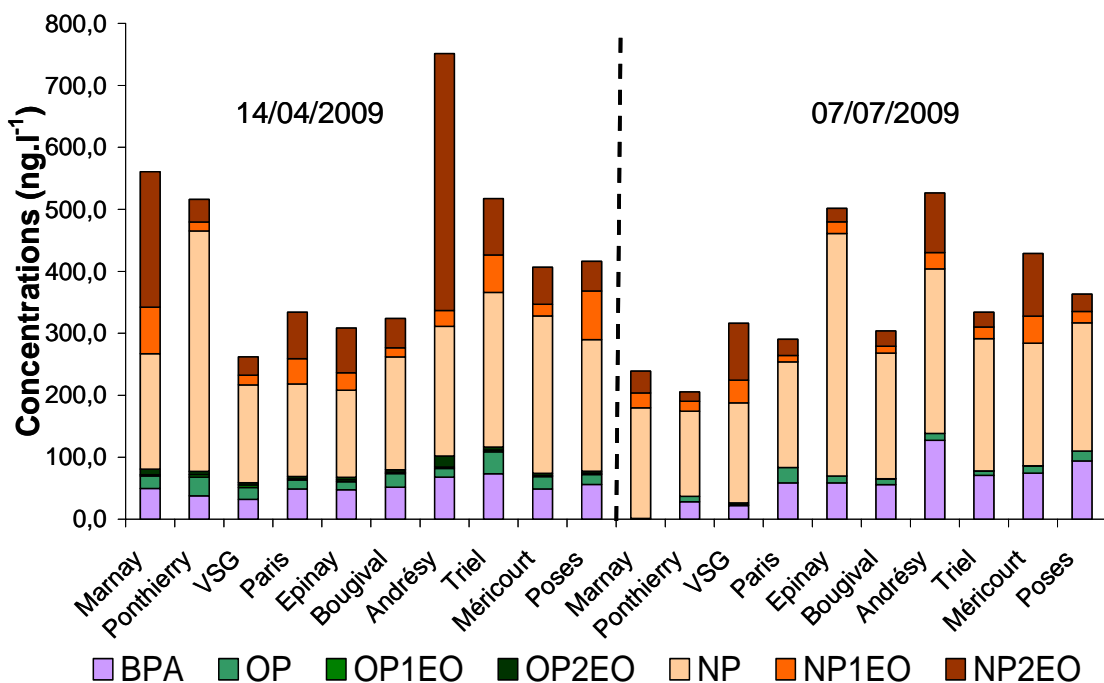


Figure 4 : Profils longitudinaux des concentrations de Marnay à Poses

Aucune variation saisonnière nette des concentrations (du moins pour les deux campagnes réalisées) n'est également visible entre avril et juillet. Alors que la concentration semble diminuer sur certaines stations (Triel-sur-Seine ; de 444 à 263 ng.l<sup>-1</sup>) d'autres voient leurs concentrations augmenter (Méricourt ; de 406 à 428 ng.l<sup>-1</sup>).

Les rejets des stations d'épuration de Seine Amont, Seine Centre et Seine Grésillon ne semblent pas avoir d'impact significatif sur les concentrations retrouvées dans la Seine. Ceci peut s'expliquer, d'une part, par les faibles concentrations retrouvées dans ces rejets et, d'autre part, par les faibles débits de ces trois stations (entre 1 et 4 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) comparativement à la Seine. Contrairement aux autres stations, les rejets de Seine Aval semblent avoir un impact sur les concentrations retrouvées à leur aval. En effet, au cours des deux campagnes une augmentation des concentrations entre Bougival et Andrésy est visible (Figure 4). L'influence de la station Seine Aval découle en partie de l'importance de son débit (17 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) par rapport au débit de la Seine à Andrésy (entre 5 et 15% du débit). Cependant, l'impact de la station Seine Aval reste ponctuel et se trouve fortement diminué dès Triel-sur-Seine. Ce résultat est vraisemblablement dû à la dilution des eaux de la Seine par l'Oise qui représente environ 40% du débit à Triel-sur-Seine.

### 3.2 Flux des alkylphénols et bisphénol A dans le bassin de la Seine

Les flux journaliers ( $\text{g.j}^{-1}$ ) ont été déterminés à partir des concentrations en APs et BPA retrouvées à chaque station ( $\text{ng.l}^{-1}$ ) et des débits ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ) obtenus grâce au réseau de stations de surveillance des crues de la Seine.

#### 3.2.1 Variation saisonnière des flux d'APs et de BPA dans la Seine

Les variations des flux d'APs et de BPA ont été étudiées sur la station de Triel-sur-Seine durant 4 campagnes (14/04 ; 11/05 ; 07/07 et 28/09), ainsi qu'à Poses sur 2 campagnes (14/04 et 07/07) (Figure 5)

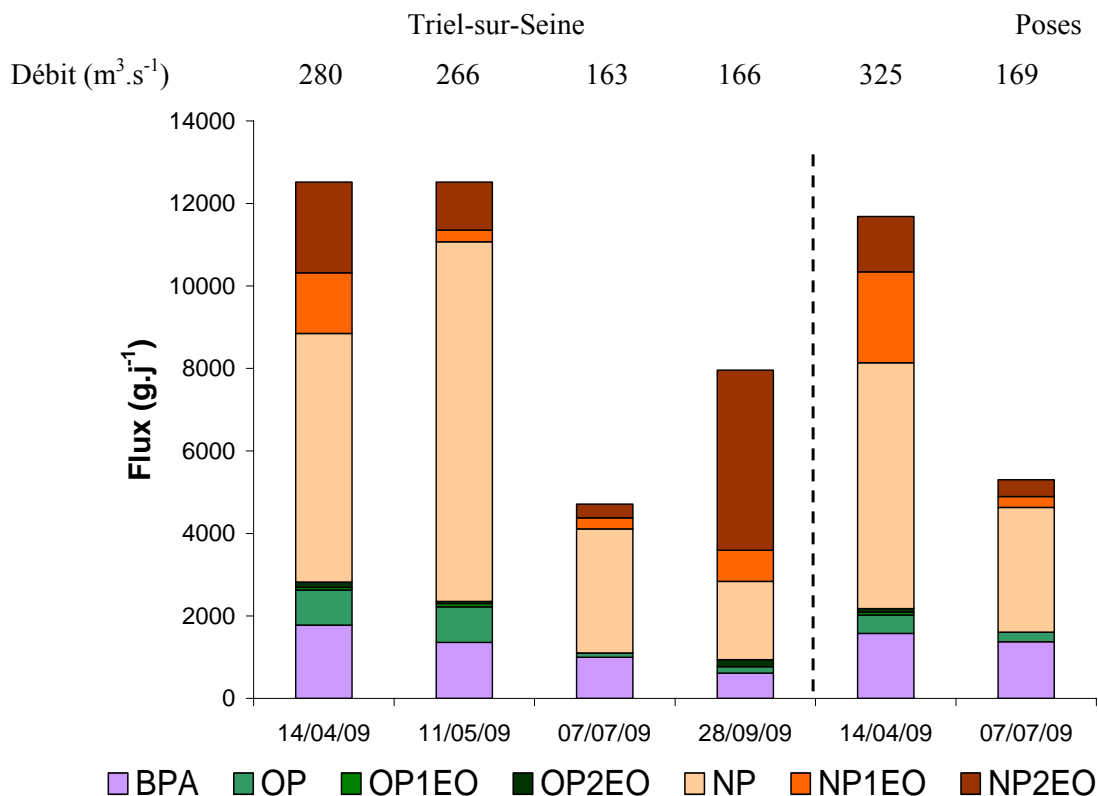


Figure 5 : Variations saisonnières des flux d'APs et de BPA

De manière générale, aucune variation saisonnière importante n'est notable pour le BPA à Triel-sur-Seine et à Poses, alors qu'une variation non négligeable des flux d'APs est visible entre printemps et été. Pour ces deux saisons, les flux ont été respectivement estimés à  $10\,700$  et  $3\,800 \text{ g.j}^{-1}$  à Triel-sur-Seine (Figure 5). Des variations similaires sont retrouvées à l'exutoire (Poses).

La variation des flux d'APs à Triel-sur-Seine et Poses découle de la variation des débits et dans une moindre mesure de la différence de concentrations. Le changement de débit de la Seine entre les campagnes d'avril et de juillet permet d'expliquer 65% de la variation totale des flux d'APs à Triel-sur-Seine. Bien qu'aucune tendance générale de variation saisonnière n'ait été observée au cours de nos campagnes, les concentrations peuvent varier d'une campagne à l'autre au sein d'une même station. A titre d'exemple, à Triel-sur-Seine, les concentrations varient de  $444 \text{ ng.l}^{-1}$  en avril à  $263 \text{ ng.l}^{-1}$  en juillet.



La Figure 5 permet aussi d'apprécier l'évolution des distributions d'APs et de BPA entre Triel-sur-Seine et Poses pour les campagnes d'avril et de juillet. Ainsi, il est possible de remarquer qu'entre ces deux stations, en avril, les proportions de NP<sub>1</sub>EO et NP<sub>2</sub>EO s'inversent, alors qu'en juillet aucune variation majeure n'est notée. Comme aucun point de rejet important n'a été localisé entre ces deux stations, la biodégradation des alkylphénols éthoxylés dont l'existence a déjà été démontrée dans de nombreuses publications semblerait le mécanisme le plus probable pour expliquer la variation de distribution (John et White 1998; Jonkers *et al.* 2001; Giger *et al.* 2009). Selon nos résultats, la biodégradation serait plus importante en avril qu'en juillet, ce qui est en accord avec les résultats retrouvés sur la partie aval du bassin de la Seine (Cailleaud *et al.* 2007).

### 3.2.2 Profil longitudinal des flux de Marnay à Poses

La Figure 6 représente les flux journaliers (g.j<sup>-1</sup>) en APs et BPA mesurés en Seine de Marnay à Poses les 14/04/09 et 07/07/09.

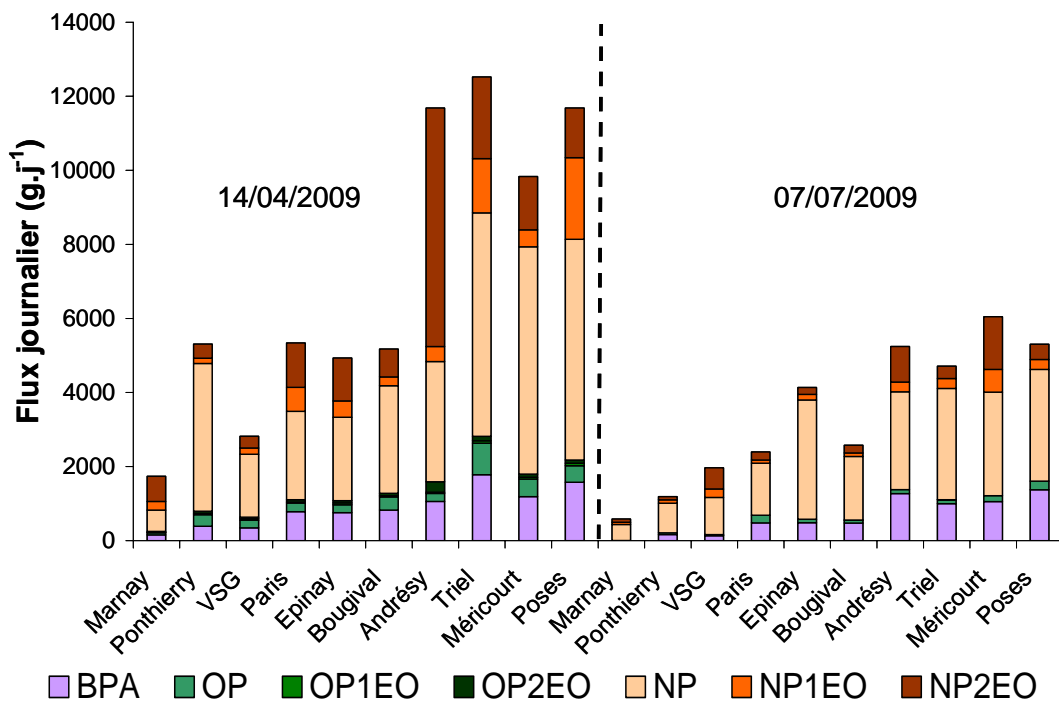


Figure 6 : Profils longitudinaux des flux de Marnay à Poses

Quelle que soit la campagne considérée, les résultats montrent clairement une augmentation des flux d'APs et de BPA entre les sites amont et aval. A titre d'exemple, en avril, les flux de BPA augmentent de 156 g.j<sup>-1</sup> à Marnay jusqu'à 1 576 g.j<sup>-1</sup> à Poses. Dans un même temps, les flux d'APs s'accroissent de 1 581 à 10 108 g.j<sup>-1</sup> (Figure 6).

Les rejets des stations d'épuration Seine Amont (170 – 211 g.j<sup>-1</sup>), Seine Centre (91 – 57 g.j<sup>-1</sup>) et Seine Grésillon (34 – 41 g.j<sup>-1</sup>) ne semblent pas avoir d'impact significatif sur les flux des polluants étudiés. A l'instar des concentrations, l'impact des ces stations n'est pas perceptible du fait des faibles niveaux des rejets et des faibles débits.

Un accroissement important des flux entre les stations de Bougival et d'Andrésey est observé pour les deux campagnes (de 5 174 à 11 683 g.j<sup>-1</sup> en avril et 2 100 à 3 972 g.j<sup>-1</sup> en juillet). Cet accroissement est essentiellement imputable au rejet de la station Seine Aval dont le débit est important (17 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>). Contrairement aux concentrations, l'influence de la station Seine Aval sur le profil de flux est perceptible jusqu'à l'exutoire (Poses).

En raison de l'influence de la région parisienne, les flux retrouvés à l'exutoire, considérés comme les flux exportés vers la partie aval du bassin de la Seine, sont de 10 108 g.j<sup>-1</sup> d'APs et 1 576 de BPA en avril et 3 931 g.j<sup>-1</sup> d'APs et 1 373 de BPA en juillet.

### 3.2.3 Flux entrants et flux exportés sur la partie amont du bassin de la Seine

#### Comparaison des flux des rejets de STEP aux flux totaux entrants

Les flux entrants recensés au cours des campagnes d'avril et de juillet se composent des rejets des 4 stations d'épuration du SIAAP (Seine Amont, Seine Centre, Seine Aval et Seine grésillon) et des 4 affluents de la Seine (Yonne, Orge, Marne, Oise, Figure 7).

Au regard des flux entrants, il est possible de remarquer que la contribution des rejets de STEP est plus importante en été qu'au printemps. Dans le cas du BPA, la contribution des STEP passe de 13 % du flux entrant en avril à 36 % en juillet. Dans un même temps, les contributions des rejets de STEP pour le NP et ses dérivés éthoxylés, NP<sub>1</sub>EO et NP<sub>2</sub>EO passent respectivement de 12, 7 et 4 % en avril à 19, 56 et 34 % en juillet. Des résultats similaires sont observables pour l'OP et ses éthoxylés.

L'évolution de la contribution des rejets de STEP aux flux totaux entrants pour les composés éthoxylés est très importante. Dans les cas du NP<sub>1</sub>EO, de l'OP<sub>1</sub>EO et OP<sub>2</sub>EO, en juillet, les rejets des STEP deviennent majoritaires par rapport aux affluents. Ce phénomène est probablement imputable à la baisse générale des débits des affluents en été (période d'étiage) alors que ceux des rejets de STEP restent constants.

#### Comparaison des flux entrants et des flux exportés

Afin d'étudier le devenir des polluants au cours de leur transfert en Seine, les flux entrants peuvent être comparés aux flux mesurés à l'exutoire de la partie amont de la Seine, c'est à dire à Poses.

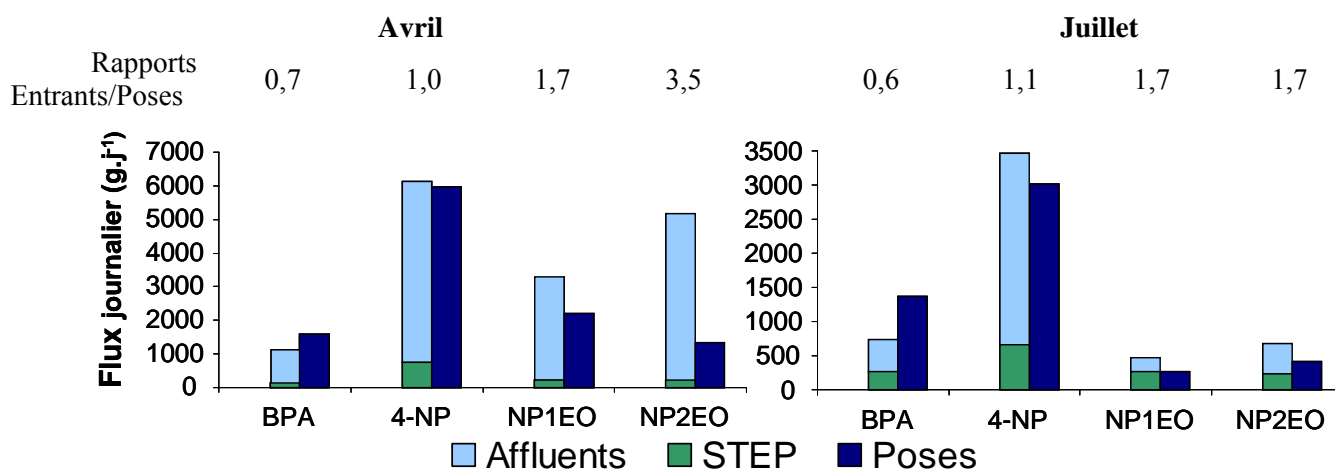


Figure 7 : Flux entrants vs. flux exportés à Poses

La Figure 7 permet de comparer la somme des flux entrants dans la partie supérieure de la Seine aux flux exportés à Poses durant les campagnes du 14/04/09 et 07/07/09. Cette comparaison, qui peut être exprimée sous forme du rapport flux entrants / flux exportés, met en relief deux cas.

Le premier cas est celui du BPA dont les rapports flux entrants / flux exportés sont inférieurs à 1, signifiant que les flux entrants sont inférieurs aux flux exportés (Figure 7). Étant donnée qu'aucune apparition de BPA ne peut résulter de processus de dégradation (Staples *et al.* 1998; Wetherill *et al.* 2007), les rapports flux entrants vs flux exportés supposent que certains apports le long du linéaire étudié n'ont pas été considérés.

A l'inverse, les APs présentent des rapports flux entrants vs. flux exportés supérieurs à 1, témoignant de la disparition de ces composés au cours de leur transfert au sein du fleuve (Figure 7). Cette disparition peut être probablement attribuée à différents mécanismes de disparition tels que la volatilisation, l'adsorption et la sédimentation avec les particules (Johnson *et al.* 1998) et/ou la biodégradation (Giger *et al.* 2009). Parmi ces différents mécanismes, la biodégradation est probablement le mécanisme prépondérant. Durant la campagne d'avril, la décroissance conjointe des rapports flux entrants / flux exportés et de la longueur de la chaîne éthoxylée (ex : NP<sub>2</sub>EO : 3,5 → NP<sub>1</sub>EO : 1,7 → NP : 1,0) conforte cette hypothèse. En effet, d'après les mécanismes connus, les alkylphénols éthoxylés peuvent se dégrader en réduisant leur chaîne éthoxylée d'une unité (NP<sub>2</sub>EO → NP<sub>1</sub>EO). Cette réaction de biodégradation étant d'autant plus lente que la chaîne éthoxylée est courte (Giger *et al.* 2009). Par conséquent, la diminution du rapport flux entrants / flux exportés est probablement due à une combinaison des réactions de biodégradation qui vont, d'une part, créer le composé (NP<sub>n+1</sub>EO → NP<sub>n</sub>EO) et d'autres qui vont le dégrader (NP<sub>n</sub>EO → NP<sub>n-1</sub>EO).

## 4 Conclusion

Les expérimentations menées par le LEESU en 2009 ont permis d'apporter les premières connaissances sur le niveau de d'imprégnation en bisphénol A et en alkylphénols des eaux de surface sur la partie amont du bassin de la Seine.

Les premiers résultats indiquent que les niveaux de contamination de la Seine sont comparables à ceux retrouvés dans la littérature, environ 50 ng.l<sup>-1</sup> pour le BPA, 200 ng.l<sup>-1</sup> pour le NP et 20 ng.l<sup>-1</sup> pour l'OP. Ces derniers ont également permis de souligner que les rejets de STEP présentent des concentrations faibles comparativement à d'autres études antérieures et relativement proches des eaux de surface.

L'étude des flux de BPA et d'APs le long de la Seine a mis en évidence l'influence de la région parisienne, plus particulièrement visible par le rejet de la station Seine Aval. Sous cette influence, les flux totaux journaliers exportés vers la partie aval s'élevaient à 11 600 g.j<sup>-1</sup> en avril et 5 300 g.j<sup>-1</sup> en juillet.

L'étude des mécanismes présents dans la Seine a permis de mettre en évidence la disparition des alkylphénols au cours de leur transfert dans le fleuve. La décroissance conjointe des rapports flux entrants / flux exportés et de la longueur de la chaîne éthoxylée semblerait souligner le rôle majeur des mécanismes de biodégradation au sein du fleuve. Toutefois, cette biodégradation est complexe et peut s'effectuer selon plusieurs procédés. A titre d'exemple, les acides alkylphénoxy acétique (NP<sub>1</sub>EC) qui sont produits au cours de processus de biodégradation oxydatifs (généralement dominant en milieu naturel ; Jonkers *et al.* 2001) ne sont pas pris en compte dans cette étude. Bien que ce composé soit correctement analysé dans la fraction dissoute, le protocole utilisé ne nous permet pas de le quantifier dans la fraction particulaire. Les résultats partiels obtenus sur ce composé ne sont pas présentables en l'état, mais un développement de l'étape de purification de la phase particulaire permettrait d'améliorer leur quantification et donc les interprétations quant à la biodégradation des alkylphénols dans la Seine.

De plus, afin d'améliorer la connaissance du comportement des APs en milieu naturel, il est possible d'obtenir une analyse qualitative des nonylphénols polyéthoxylés (NP<sub>n</sub>EO) à longue chaîne éthoxylée (n = 3 à 15). Ces résultats permettraient d'avoir une meilleure idée de la distribution et de la disparition, dans le milieu naturel, des composés précurseurs à ceux quantifiés dans cette étude.

## 5 Référence bibliographique

- Bhattacharya, H., Q. Xiao and L. Lun** (2008). "Toxicity studies of nonylphenol on rosy barb (*Puntius conchionius*): A biochemical and histopathological evaluation." *Tissue and Cell* **40**(4): 243-249.
- Cailleaud, K., J. Forget-Leray, S. Souissi, S. Lardy, S. Augagneur and H. Budzinski** (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* (Calanoid, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates." *Chemosphere* **70**(2): 281-287.
- Clara, M., S. Scharf, C. Scheffknecht and O. Gans** (2007). "Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage." *Water Research* **41**(19): 4339-4348.
- Ferguson, P. L., C. R. Iden and B. J. Brownawell** (2000). "Analysis of alkylphenol ethoxylate metabolites in the aquatic environment using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry." *Analytical Chemistry* **72**(18): 4322-4330.
- Giger, W., F. d. r. L. P. Gabriel, N. Jonkers, F. E. Wettstein and H.-P. E. Kohler** (2009). "Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies." *Philosophical*

- Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **367**(1904): 3941-3963.
- González, S., M. Petrovic and D. Barceló** (2004). "*Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain).*" Journal of Chromatography A **1052**(1-2): 111-120.
- John, D. M. and G. F. White** (1998). "*Mechanism for Biotransformation of Nonylphenol polyethoxylates to xenoestrogens in Pseudomonas putida.*" Journal of Bacteriology **180**(17): 4332-4338.
- Johnson, A. C., C. White, T. J. Besien and M. D. Jürgens** (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 **210-211**: 271-282.
- Jonkers, N., T. P. Knepper and P. De Voogt** (2001). "*Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry.*" Environmental Science & Technology **35**(2): 335-340.
- Jonkers, N., H. P. E. Kohler, A. Dammshäuser and W. Giger** (2009). "*Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions.*" Environmental Pollution **157**(3): 714-723.
- Li, D., M. Dong, W. J. Shim, U. H. Yim, S. H. Hong and N. Kannan** (2008). "*Distribution characteristics of nonylphenolic chemicals in Masan Bay environments, Korea.*" Chemosphere **71**(6): 1162-1172.
- Patrolecco, L., S. Capri, S. De Angelis, R. Pagnotta, S. Polesello and S. Valsecchi** (2006). "*Partition of nonylphenol and related compounds among different aquatic compartments in Tiber River (Central Italy).*" Water Air and Soil Pollution **172**(1-4): 151-166.
- Pickford, D. B., M. J. Hetheridge, J. E. Caunter, A. Tilghman Hall and T. H. Hutchinson** (2003). "*Assessing chronic toxicity of bisphenol A to larvae of the African clawed frog (Xenopus laevis) in a flow-through exposure system.*" Chemosphere **53**(3): 223-235.
- Sharma, V. K., G. A. K. Anquandah, R. A. Yngard, H. Kim, J. Fekete, K. Bouzek, A. K. Ray and D. Golovko** (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 **44**(5): 423-442.
- Staples, C. A., P. B. Dome, G. M. Klecka, S. T. Oblock and L. R. Harris** (1998). "*A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A.*" Chemosphere **36**(10): 2149-2173.
- Vandenberg, L. N., R. Hauser, M. Marcus, N. Olea and W. V. Welshons** (2007). "*Human exposure to bisphenol A (BPA).*" Reproductive Toxicology **24**(2): 139-177.
- Wetherill, Y. B., B. T. Akingbemi, J. Kanno, J. A. McLachlan, A. Nadal, C. Sonnenschein, C. S. Watson, R. T. Zoeller and S. M. Belcher** (2007). "*In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action.*" Reproductive Toxicology **24**(2): 178-198.
- Ying, G.-G., B. Williams and R. Kookana** (2002). "*Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review.*" Environment International **28**(3): 215-226.
- Yu, Y., H. Zhai, S. Hou and H. Sun** (2009). "*Nonylphenol ethoxylates and their metabolites in sewage treatment plants and rivers of Tianjin, China.*" Chemosphere **77**(1): 1-7.
- Zhang, L., R. Gible and K. N. Baer** (2003). "*The effects of 4-nonylphenol and ethanol on acute toxicity, embryo development, and reproduction in Daphnia magna.*" Ecotoxicology and Environmental Safety **55**(3): 330-337.