

Diffusion de perturbateurs endocriniens par le compartiment atmosphérique et les amendements agricoles, contamination des sols et transferts hydriques : exemple des PCB, HAP, PBDE, alkylphénols, phtalates et du BPA

Elodie Moreau-Guigon¹, Pierre Labadie², Johnny Gaspéri³, Martine Blanchard¹, Mathieu Cladière³, Marie-Jeanne Teil¹, Khawla Tlili², Annie Desportes¹, Catherine Bourges¹, Fabrice Alliot¹, Catherine Lorgeoux³, Marc Chevreuil^{1*}

¹ EPHE, Laboratoire Hydrologie Environnement, UMR Sisyphe, UPMC Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place Jussieu 75005 Paris

² UMR Sisyphe / CNRS, UPMC Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place Jussieu 75005 Paris

³ LEESU, Université Paris XII, 9400 Créteil

* contact : marc.chevreuil@upmc.fr

1 Contexte et objectifs scientifiques

Au cours des phases IV et V, le compartiment atmosphérique a fait l'objet de travaux spécifiques concernant la diffusion de composés organiques semi-volatils dans l'air ambiant et l'apport aux bassins versants via les dépôts atmosphériques. Cette problématique a été initiée avec les PCB, des polluants organiques persistants (POP), ainsi que les HAP qui sont assimilés par la CEE à cette catégorie. D'autres contaminants ont été ensuite étudiés dans le cadre du thème "Perturbateurs endocriniens" (PE), ou de travaux connexes des équipes du *Piren Seine*. Ainsi, des plastifiants du groupe des phtalates ont fait l'objet de travaux ultérieurs. Ces derniers ont été successivement suivis par les polybromodiphényles (PBDE) et le tétrabromobisphénol A (TBBPA), employés comme retardateurs de flamme, les alkylphénols (AP), composés surtout employés comme tensio-actifs, puis le bisphénol A (BPA) un autre plastifiant. Il est par ailleurs prévu d'étendre cette liste à l'hexachlorobenzène (HCB) et au pentachlorobenzène (peCB), composés halogénés figurant sur la liste des POP et qui peuvent être également émis dans l'air ambiant par synthèse accidentelle par les activités industrielles. La méconnaissance des niveaux de contamination des compartiments air/sol/eau par ces molécules et de leurs sources d'apport aux milieux environnementaux, justifie leur prise en considération.

L'étude simultanée de la contamination de l'air et des dépôts atmosphériques a été poursuivie sur le site de Paris en 2009 pour les PBDE et les phtalates (Tlili et al., 2010) et une étude complémentaire a été entreprise en novembre 2010 en relation avec un projet du Programme National de Recherche sur les Perturbateurs Endocriniens (PNRPE). Ce dernier contribue au financement du projet de recherche concernant la contamination de l'air ambiant par les perturbateurs endocriniens en Ile-de-France et la caractérisation d'effets toxiques associés.

Les objectifs du PNRPE et du *Piren Seine* sont complémentaires. Le premier objectif concernant le PNRPE est de caractériser la contamination de l'air et l'exposition humaine à un spectre relativement large de PE, émis par l'ensemble des activités anthropiques industrielles et domestiques, dans un habitat urbain dense. Le second, dans le cadre du *Piren* est de mieux appréhender l'évolution spatiale et l'origine de la contamination de fond des sols et des eaux superficielles, notamment pour les composés organiques semi-volatils. Ces derniers peuvent en effet après leur émission dans l'air être diffusés par le compartiment atmosphérique et contaminer les milieux aquatiques *via* les processus de ruissellement au niveau du sol en milieux urbain ou rural (Figure 1).

Les travaux antérieurs sur les PCB, les HAP et les phtalates ont montré que si cette source de contamination était minoritaire pour des parcelles agricoles amendées avec des boues urbaines, il en allait autrement à l'échelle du bassin versant de la Seine.

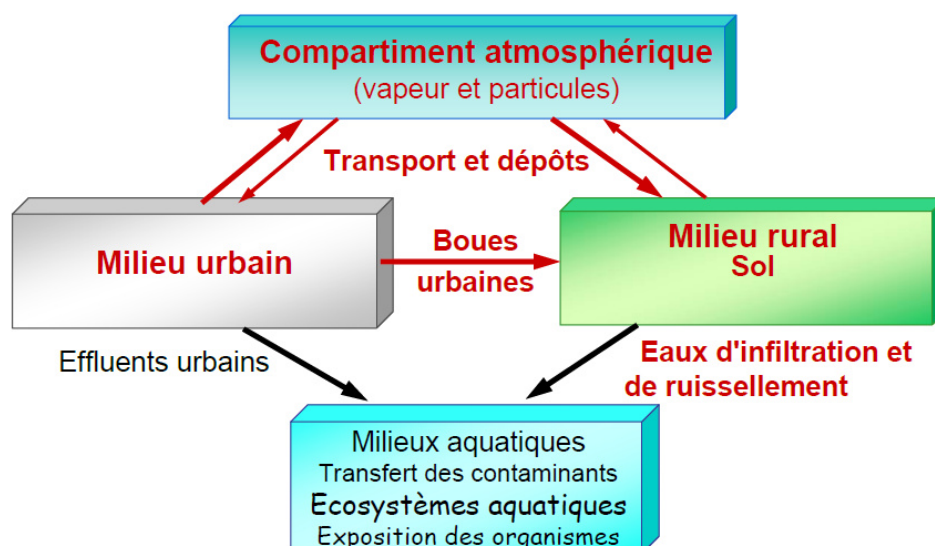


Figure 1 : Voies de transfert des micropolluants dans l'environnement

A cette échelle, dans les années 2000, les apports estimés de contaminants par les retombées totales étaient de l'ordre de dix fois supérieurs à ceux des épandages de boues urbaines et suivant les groupes chimiques considérés, PCB, HAP (Chevreuil et al., 2009) et les phtalates (Darnat, 2008) de trois à dix fois supérieurs à ceux exportés par le fleuve (Tableau 1).

Toutefois, la contribution des dépôts atmosphériques à la contamination des cours d'eau via les réseaux d'assainissement ou le ruissellement à partir des sols agricoles reste à déterminer pour la plupart des composés organiques. Le développement de nos connaissances dans ce domaine est indispensable, au regard de ces résultats

Tableau 1 : Ordre de grandeur des flux annuels estimés de PCB, HAP, phtalates et PBDE (kg), transitant par les dépôts atmosphériques, l'épandage agricole de boues urbaines et par la Seine à l'échelle de son bassin versant.

Flux (kg.an ⁻¹)	PCB (Σ 7 PCB indicateurs)	HAP (Σ 6 HAP)	Phtalates (Σ 6 composés)	PBDE (Σ 8 BDE)
Dépôts atmosphériques	500	2000	17000 à 48000	100
Épandages de boues urbaines	40	240	2400	40
La Seine à Poses	100	600 à 1600	4300	1,5 à 60

De plus, pour d'autres composés semi-volatils tels que les PBDE, le BPA et les alkylphénols, dont la pression de vapeur à 0°C est inférieure à 0,13 Pa, leur niveau de présence dans l'air ambiant et leurs possibilités de transfert *via* ce compartiment sont encore très peu documentés au niveau international et ne le sont pas au niveau national. Avant d'aborder cette problématique avec diverses familles chimiques, il était donc nécessaire, de caractériser l'abondance relative des composés cités dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques. Il était également indispensable de pouvoir évaluer le niveau de présence de composés PE dans des sols contaminés par la seule voie des retombées atmosphériques, ainsi qu'en présence d'amendements par épandage de déchets d'élevage et/ou de boues urbaines. Enfin, il était utile d'identifier les molécules susceptibles de pouvoir migrer vers les rus élémentaires de têtes de bassin, par ruissellement et/ou infiltration *via* les drainages agricoles.

2 Matériel et méthodes

2.1 Echantillons atmosphériques

La recherche de composés semi-volatils présents dans l'air ambiant à l'état de traces, en phase gazeuse ou particulaire impose de prélever d'importants volumes d'air de l'ordre de plusieurs centaines de m³

(technique de prélèvement ‘Grand Volume’). L'air est échantillonné avec un système de prélèvement actif par aspiration (pompe à palette sèche). Il traverse un dispositif constitué d'un support de filtre ouvert en aluminium ou inox. Le prélèvement des aérosols particuliers est réalisé en mode TSP (Total Suspended Particles) sur des filtres Whatman de Ø: 47 mm en fibre de verre (GFF) préalablement calcinés à 450°C. Les conditions opératoires sont celles concernant le piégeage de la phase gazeuse sur résine Amberlite XAD2 de granulométrie : 20-60 mesh, préalablement purifiée au laboratoire (Tlili et al., 2010). Les travaux ont débuté par le développement d'un protocole de prélèvement et d'analyse chromatographique multi-résidus de huit groupes de PE, halogénés : BDE, TBBPA, PCB, HCB et non halogénés : HAP, Phtalates, Bisphénol A, Alkylphénols (Mouchel et al., 2011).

Le travail en cours sur la contamination de l'air extérieur et des dépôts atmosphériques au droit de stations de mesure *Airparif*, repose sur un échantillonnage pendant deux semaines. Celui des retombées atmosphériques est effectué sous forme de dépôts totaux intégrant épisodes de temps sec et épisodes de temps de pluie (Blanchoud et al., 2002).

La première campagne réalisée en condition estivale vise à comparer les concentrations ambiantes urbaines mesurées en milieu ouvert à Paris (13^{ème}) et celles obtenues en forêt de Fontainebleau. L'opération sera reproduite sur les mêmes sites en conditions hivernales. Trois échantillons consécutifs ont été prélevés à Paris (13^{ème}) et à Fontainebleau (77) : 1-16 juin, 16-30 juin et 30 juin-12 juillet. Les concentrations en aérosols particuliers de diamètre inférieur à 10µm (PM 10) fournies par *Airparif* varient peu et sont peu différentes entre Paris (20,06 / 25,88 / 20,73 µg.m⁻³) et Fontainebleau (17,19 / 18,97 / 17,74 µg.m⁻³)

2.2 Echantillons de sols et d'eaux de drainage

L'échantillonnage des sols a été réalisé de juillet 2009 à juillet 2010. Des sols non amendés en boues urbaines ont été prélevés en milieu urbain à Paris et en milieu rural au niveau de la prairie du Centre *Cemagref* de Boissy-le-Châtel (77), en Forêt de Fontainebleau (77) et dans un bois de la commune de Fontenay les Briis (91). Afin d'améliorer la représentativité des échantillons prélevés dans l'horizon 0-20 cm, des échantillons composites ont été constitués à partir du mélange de 5 prises effectuées à 10 m de distance les unes des autres. Ces derniers sont ensuite traités suivant une procédure précédemment décrite (Tlili et al., 2010 ; Mouchel et al., 2011).

Pour les trois sols de parcelles agricoles amendées en boues urbaines, Fontenay les Briis (91), Giremoutiers n°3 et n°5 (77), des prélèvements ont également été réalisés en profondeur dans l'horizon de 60 à 80 cm.

Des échantillons d'eau avaient été également prélevés en janvier 2009 à la sortie de drains et dans les fossés de drainage situés au droit des deux parcelles agricoles de Giremoutiers.

3 Résultats et discussion

3.1 Air ambiant

3.1.1 Etat des connaissances : niveaux, répartition entre les phases, variabilité

Les dernières données disponibles sur la présence des PCB dans l'air concernent des mesures réalisées au centre de Paris en 2003 (Blanchard et al, 2006). La concentration totale en $\Sigma 7$ PCB était en moyenne 0,25 ng.m⁻³ et variait de 0,051 à 0,705 ng.m⁻³, contre 2 à 6 ng.m⁻³ en 1990 (Granier et Chevreuil, 1997). La phase particulaire était négligeable devant la phase gazeuse qui représentait environ 90 % de la concentration totale avec deux composés dominants le 28 et le 101. Selon des données d'*Airparif* de cette même année la concentration totale des 6 HAP de référence était en moyenne à Paris de l'ordre de 5 ng.m⁻³, sachant que pour ces derniers la phase gazeuse est également majoritaire en bruit de fond urbain et représente plus de 80 % du total à l'écart des axes de circulation (Motelay, 2003). Les phtalates sont également majoritairement présents en phase gazeuse, à raison de 60 à 90% suivant les composés, avec une concentration totale sur 2002-2003 en moyenne de 50 ng.m⁻³ (Chevreuil et al, 2009). Pour les PBDE, les premières données sur Paris datent de 2008. Contrairement aux autres composés, la phase particulaire est la plus importante et représente 60 % de la concentration totale dont la valeur médiane en $\Sigma 8$ PBDE est de l'ordre de 20 pg.m⁻³ (Tlili et al., 2010), d'après une étude antérieure sur ce site, la moyenne était de 55 pg.m⁻³ au cours de la période mars à mai 2008 (Muresan et al., 2010).

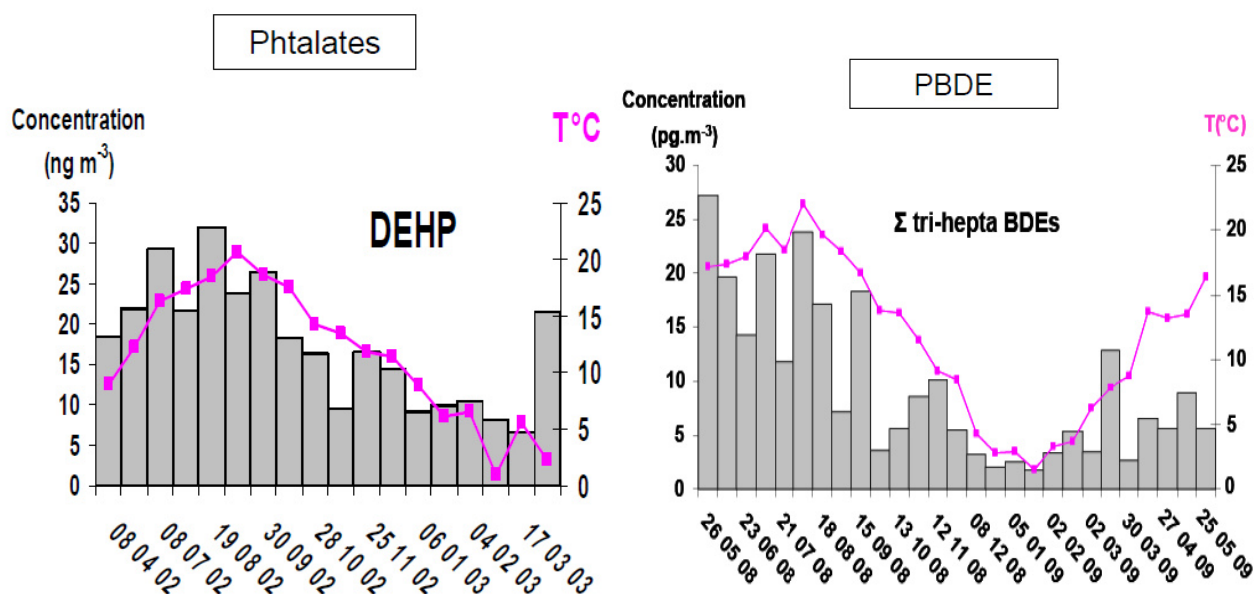


Figure 2 : Concentrations en (a) DEHP et (b) PBDE (Σ tri-hepta BDE) dans l'air ambiant (ng.m^{-3}), relation avec la température de l'air

Ces contaminations évoluent différemment dans le temps. Pour les HAP, les niveaux sont plus élevés en saison froide car les émissions dépendent de la consommation de combustibles. Au contraire, les niveaux en phtalates augmentent avec la température car leur diffusion dépend des émissions passives à partir des matériaux (Figure 2a). Par contre la présence des PCB est relativement constante sur l'année. Leurs émissions dans l'atmosphère est en effet plus régulière au cours de l'année car elles ne se limitent pas aux émissions passives à partir d'anciens bâtiments, équipements électriques, sites industriels, voire décharges ou sols contaminés. Selon les données du CITEPA, concernant les sources d'émissions dépendant des activités humaines, l'Ile-de-France comporte trois sources régulières constituées par les secteurs résidentiels et tertiaires, l'industrie manufacturière et la transformation de l'énergie.

La concentration totale en PBDE reste également relativement constante, bien que les concentrations en congénères légers majoritairement présents en phase gazeuse augmentent avec la température et peuvent même évoluer à l'échelle journalière (Figure 2a). En effet, le BDE 209 composé peu volatil et majoritaire dans le profil moléculaire masque les tendances observées pour les congénères les plus légers correspondant au groupe des tri hepta- BDE.

3.1.2 PCB, HCB et HAP : niveaux en 2010 et évolution de la contamination

Les échantillons obtenus pour Paris (13^{ème}) et Fontainebleau (77) concernent trois périodes consécutives : 1-16 juin, 16-30 juin et 30 juin-12 juillet (Tableau 2). La contamination en PCB est exprimée en Σ 7 PCB (indicateurs : 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). A Paris en 2010, elle varie peu sur la période étudiée, 0,34 à 0,37 ng.m^{-3} , soit une moyenne de 0,36 ng.m^{-3} . Cette valeur diffère peu de la précédente qui était de 0,25 ng.m^{-3} sur la période 2002-2003. Cette contamination semble stable au cours des sept dernières années, ce qui est cohérent avec la stabilité des émissions atmosphériques par les activités humaines qui n'ont pratiquement pas diminué au cours des dix dernières années (CITEPA, 2010). En forêt de Fontainebleau, la concentration moyenne de 0,19 ng.m^{-3} (0,14 à 0,24 ng.m^{-3}) représente encore près de 50% de celle mesurée à Paris. La phase gazeuse est toujours majoritaire à chacun des sites : 86 % à Paris et 90% à Fontainebleau ce qui est cohérent avec les résultats antérieurs et la diminution de la concentration en aérosols particulières de 22 à 18 $\mu\text{g.m}^{-3}$ avec l'éloignement de l'agglomération et des activités anthropiques.

Tableau 2 : Concentrations en PCB, HCB, HAP, PBDE, TBBPA, alkylphénols, phtalates et bisphénol A (ng.m⁻³) dans l'air ambiant à Paris 13^{ème} et en forêt de Fontainebleau du 1^{er} juin au 12 juillet 2010 (n : 3).

Composés	Paris 13 ^{ème} (Jardin public)	Forêt de Fontainebleau (77)
PCB : $\sum 7$ CB	0,34 – 0,37 (0,36)	0,14 – 0,24 (0,19)
HCB	<LQ – 0,06 (0,06)	0,05 – 0,06 (0,06)
HAP : $\sum 6$ EU	0,55 – 1,13 (0,90)	0,17 – 0,20 (0,19)
PBDE : $\sum 8$ BDE	0,007 – 0,024 (0,020)	0,008 – 0,012 (0,010)
TBBPA	0,08 – 0,29 (0,21)	0,04 – 0,07 (0,05)
Alkylphénols : \sum octyl et nonyl	1,1 – 3,6 (2,71)	0,83 – 1,04 (0,96)
Phtalates : $\sum 8$ composés	55 – 234 (154)	14 – 27 (22)
Bisphénol A	1,8 – 13,7 (7,7)	0,9 – 5,5 (2,9)

min - max (**moyenne**); LQ : limite de quantification

L'hexachlorobenzène HCB présente comme les PCB, un niveau de concentration relativement stable sur le long terme et homogène suivant les sites. Les concentrations actuelles de ce composé qui n'est détecté que dans la phase gazeuse, sont du même ordre de grandeur que celles déterminées au nord de la Seine et Marne en 1993, à la même saison, soit de 0,06 à 0,07 ng.m⁻³ (Chevreuil et al., 1996). Le niveau de contamination s'apparente ici à celui d'un bruit de fond à l'échelle régionale, voire à plus grande échelle.

Concernant les HAP, leurs émissions présentent une tendance à la baisse relativement régulière depuis les années 2000 (CITEPA, 2010) et cette diminution se traduit également par celle des concentrations atmosphériques mesurées par Airparif (Chevreuil et al, 2009), avec une concentration moyenne inférieure ou égale à 3 ng.m⁻³ pour l'année 2008. Celles enregistrées en 2009 ne sont à Paris que de 0,55 à 1,13 ng.m⁻³ (moyenne 0,90) et de 0,17 à 0,2 ng.m⁻³ (moyenne 0,19) à Fontainebleau. Les niveaux déterminés en début d'été avec des températures moyennes de 18,6, 19,7 et 24,5 °C pour les trois périodes successives de prélèvement, correspondraient plutôt à des minima saisonniers, compte tenu de l'absence d'émissions par les activités de chauffage urbain qui constituent actuellement la principale source d'émission de HAP. Le composé principal est le phénanthrène suivi de fluorène, du fluoranthène et du pyrène.

3.1.3 Retardateurs de flamme et tensio-actifs : PBDE, TBBPA et alkylphénols

Le niveau de contamination en PBDE ($\sum 8$ PBDE : BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209) à Paris 13^{ème} en 2010 est environ 10 fois plus faible que celui des PCB, avec des valeurs comprises entre 7 et 24 pg.m⁻³, soit une moyenne de 20 pg.m⁻³. Cette valeur est égale à celle précédemment obtenue en 2008 au site de Paris 5^{ème}. Les niveaux mesurés en forêt de Fontainebleau sont de 8 à 12 pg.m⁻³ (moyenne : 10 pg.m⁻³) et représentent comme pour les PCB, un abattement d'environ 50% par rapport aux concentrations déterminées en centre urbain. Malgré la prédominance constante du BDE 209, la phase particulaire reste ici seulement équivalente à la phase gazeuse, contrairement aux résultats de 2008.

Le TBBPA présente à lui seul des concentrations supérieures à celles des concentrations totales en PBDE. Elles sont comprises entre 0,08 et 0,29 ng.m⁻³ (moyenne 0,21 ng.m⁻³) à Paris et 0,04 à 0,07 ng.m⁻³ (moyenne 0,05 ng.m⁻³) à Fontainebleau. Cette différence s'explique par un usage des PBDE actuellement limité au seul BDE 209 dans les matériaux. Le TBBPA est contrairement à la grande majorité des composés organiques semi-volatils, essentiellement présent dans la phase particulaire de l'air, sa proportion en phase gazeuse ne représentant en moyenne qu'un tiers de sa concentration totale dans l'air.

Pour les alkylphénols, les nonylphénols sont prédominants dans l'air ambiant à Paris comme en forêt de Fontainebleau. Cette tendance s'explique à la fois par leur potentiel de volatilisation plus importante (Dachs et al., 1999) et par leur utilisation plus importante que les OP (80 / 20).

Le niveau de présence des alkylphénols dans l'air ambiant à Paris (1,1 – 3,6 ng.m⁻³) comme en forêt de Fontainebleau (0,83 – 1,04 ng.m⁻³) dépasse celui des PCB, mais la diminution de la moyenne de 2,71 à 0,96 ng.m⁻³, du milieu urbain vers le milieu forestier dans un rapport de 1 à 3 indique une pollution à plus faible dispersion spatiale. Cette différence pourrait résulter d'une plus importante sectorisation des émissions plutôt liées aux emplois actuels de composés tensio-actifs par les activités humaines et/ou en milieu urbain. Par

ailleurs, la phase gazeuse est encore largement prédominante et représente en moyenne suivant les sites, de 90 à 95 % des alkylphénols présents dans l'air. Les niveaux et la répartition entre phases gazeuse et particulaire se situent dans les plages de valeurs mentionnées par la littérature, excepté les concentrations déterminées en milieu forestier qui avoisinent celles d'un site urbain en Allemagne : 0,3 à 0,7 ng.m⁻³ (Berkner et al, 2004).

3.1.4 Plastifiants : phtalates et bisphénol A

Les phtalates sont les plus abondants des composés recherchés dans l'air ambiant avec des concentrations de l'ordre de 55 à 234 ng.m⁻³ à Paris (moyenne 154 ng.m⁻³) et de 14 à 27 ng.m⁻³ à Fontainebleau (moyenne 22 ng.m⁻³). Le niveau de contamination à Paris en 2010 dépasse celui de 2002-2003 dont la valeur maximale était de l'ordre d'une centaine de ng.m⁻³. En 2010, les prélèvements ont été réalisés en conditions estivales, à une période de l'année où les émissions passives à partir des matériaux en plastiques sont les plus importantes. Ces conditions thermiques favorisent par ailleurs la présence des composés à l'état gazeux, dans une proportion atteignant 98 % en milieu urbain et près de 100 % en milieu forestier. Contrairement aux autres composés, l'écart des concentrations entre Paris et Fontainebleau dans un rapport de 1 à 7 est le plus important. A Paris, le DEHP est toujours le composé majoritaire, avec une proportion de 54 à 83 % et une concentration qui peut atteindre une centaine de ng.m⁻³. Toutefois, en milieu rural, à Fontainebleau, il ne représente plus que 40 % du total.

Le bisphénol A a pu être quantifié dans les échantillons de Paris à des concentrations de l'ordre de 1,8 à 13,7 ng.m⁻³ (7,7 ng.m⁻³), contre 0,9 à 5,5 ng.m⁻³ (2,9 ng.m⁻³) à Fontainebleau. La phase gazeuse est toujours majoritaire à raison de 97,8 % sur Paris et de 98,5 % sur le site forestier où la concentration en aérosols particuliers est plus faible qu'à Paris.

Bien qu'il soit largement utilisé dans l'industrie des polycarbonates et des résines époxy, le niveau de présence du bisphénol A reste mal documenté. Des concentrations de 2,5 à 32 ng.m⁻³ sont rapportées pour l'air intérieur de locaux d'habitation en Californie, la détection du composé à l'extérieur n'étant que mentionnée, probablement en raison de la faiblesse des volumes échantillonnés ne dépassant pas 70 m³ (Rudel et al, 2010).

3.2 Dépôts atmosphériques

Les précipitations ont été suffisantes sur l'ensemble de la période pour permettre l'obtention d'un échantillon d'eau brute à chaque période d'échantillonnage d'air. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Concentrations en PCB, HCB, HAP, PBDE, TBBPA, alkylphénols, phtalates et bisphénols A (ng.L⁻¹) dans les dépôts atmosphériques totaux à Paris 13^{ème} et en forêt de Fontainebleau, du 1^{er} juin au 12 juillet 2010 (n : 3).

Composés	Paris 13 ^{ème} (Jardin public)	Forêt de Fontainebleau (77)
PCB : ∑7 CB	5,34 – 30,58 (16)	6,11 – 9,90 (6,27)
HCB	<LQ – 0,35 (0,16)	0,03 – 0,14 (0,11)
HAP : ∑6 EU	44 – 256 (122)	19 – 343 (130)
PBDE : ∑8 BDE	0,83 – 7,29 (3,25)	0,16 – 1,72 (0,80)
TBBPA	1,57 – 2,73 (1,89)	0,92 – 3,18 (1,92)
Alkylphénols : ∑octyl et nonyl	69,3 – 126 (93,3)	71,2 – 172 (137)
Phtalates : ∑8 composés	3 900 – 23 300 (11 900)	1 090 – 5 230 (3 190)
Bisphénol A	40	10

min - max (**moyenne**); LQ : limite de quantification

Si les concentrations dans l'air ambiant de chaque site étaient relativement homogènes pour chaque famille de molécules, il en va autrement de celles des dépôts en raison d'une forte disparité entre les hauteurs de précipitations successivement enregistrées à Paris (54,6, 5,6 et 30,1 mm) et à Fontainebleau

(34,8, 4 et 56,8 mm). Ainsi, les échantillons obtenus à Paris et à Fontainebleau pour la période du 16 au 30 juin qui a été la moins pluvieuse sont les plus contaminés, en raison d'une moindre dilution des composés en phase dissoute et particulaire. L'évolution des conditions climatiques et la circulation des formations nuageuses peuvent également en partie expliquer ces résultats.

3.2.1 PCB et HAP : niveaux en 2010 et évolution de la contamination

Contrairement à ce qui a été observé pour l'air ambiant, la contamination en PCB des dépôts à Paris varie dans un rapport de 1 à 6 (5,34 à 30,58 ng.L⁻¹). La valeur minimale enregistrée en 2010 est équivalente à la concentration moyenne mesurée dans les dépôts prélevés à Paris en 2002. A titre de comparaison, la concentration en PCB dans les dépôts est toujours supérieure à celle des eaux de la Seine prélevées en 2010 en amont et en aval de Paris (2,47 à 5,24 ng.L⁻¹) et en milieu urbain la contamination des dépôts peut être de 6 à 15 fois supérieure à celle des eaux de surface, ce qui confirme l'impact potentiel de l'apport d'eaux pluviales sur la qualité des eaux usées de réseau unitaire en entrée de STEP. A Fontainebleau, la contamination des dépôts (6,11 à 9,90 ng.L⁻¹) est plus faible et moins variable qu'à Paris, mais reste toutefois dans le même ordre de grandeur (moyenne : 6,27 ng.L⁻¹).

En milieu urbain comme en milieu forestier, les concentrations en HAP dans les dépôts (65 et 44 ng.L⁻¹) sont à l'exception de l'échantillon correspondant à une faible pluviométrie (343 ng.L⁻¹), sous le seuil de 100 ng.L⁻¹ précédemment déterminé à Paris pour les dépôts totaux prélevés hors période de chauffage urbain. Cependant toutes les concentrations ici déterminées sont supérieures aux concentrations moyennes en Seine, en amont éloigné de Paris à Marnay (11,74 ng.L⁻¹) comme en aval éloigné à Triel (25 ng.L⁻¹). Les différents ratios des HAP indiquent que les sources sont liées à la combustion et proviennent des centrales thermiques (fuel et charbon) et/ou des raffineries pétrolières.

3.2.2 Retardateurs de flamme et tensio-actifs : PBDE, TBBPA et alkylphénols

Dans les dépôts atmosphériques, comme dans l'air ambiant les PBDE figurent parmi les composés les moins abondants, les concentrations à Paris sont seulement de l'ordre de 1 à quelques ng.L⁻¹, la moyenne étant de 3,25 ng.L⁻¹. Muresan et al. (2010) avaient rapporté le même ordre de grandeur pour la seule phase soluble des dépôts humides. Le niveau de concentration à Fontainebleau est encore plus faible, compris entre 0,16 et 1,72 ng.L⁻¹ (moyenne de 0,8 ng.L⁻¹). A titre de comparaison, elle est 30 fois plus faible que celle des PCB. Le principal composé des PBDE, le BDE 209 est moins mobile que les PCB, car il est contrairement à eux essentiellement véhiculé par les aérosols dans l'air ambiant et ce comportement peut en partie, être à l'origine des faibles concentrations mesurées dans les dépôts en milieu forestier.

Le TBBPA présente également dans les dépôts totaux des concentrations supérieures à celles des concentrations totales en PBDE. Elles sont comprises entre 1,57 et 2,73 ng.L⁻¹ (moyenne 1,89 ng.L⁻¹) à Paris et entre 0,92 à 3,18 ng.L⁻¹ (moyenne 1,92 ng.L⁻¹) à Fontainebleau. Cette différence s'explique par un usage des PBDE actuellement limité au BDE 209, qui est lui-même interdit dans les composants électroniques et les équipements électriques. Sa production était de 56 000 t en 2001 tandis que la production mondiale de TBBPA a été plus récemment estimée à 170 000 t/an (Cetin et Odabasi, 2005; BSEF, 2009).

La contamination des dépôts par les alkylphénols se distingue de celle des autres micropolluants par des concentrations peu différentes suivant les événements pluvieux et l'environnement des sites, soit une plage de 69 à 170 ng.L⁻¹, pour les 6 échantillons. L'amplitude de variation est du même ordre que celle d'un autre milieu périurbain : 52 à 350 ng.L⁻¹ (Bressy, 2010). Paradoxalement, le site de Fontainebleau a présenté à deux reprises des valeurs supérieures à celles de Paris. Les concentrations enregistrées sont de 2 à 30 fois supérieures à celles des composés halogénés. Toutefois, les eaux de la Seine en amont de Paris présentant déjà des concentrations de 58 à 426 ng.L⁻¹ (Cladière et al., 2010), il ne semble pas que les eaux de pluie en milieu urbain puissent comme pour les PCB constituer une source significative de contamination des eaux de surface devant les apports par les effluents industriels et domestiques. En revanche ces eaux de pluie après avoir ruisselées sur les chaussées ou sur le bâti, peuvent se contaminer en alkylphénols et alors devenir une source de contamination des eaux de surface (Bressy, 2010).

3.2.3 Plastifiants : phtalates et bisphénol A

Les concentrations en phtalates sont les plus élevées parmi les concentrations mesurées dans les retombées atmosphériques comme dans l'air ambiant. Elles atteignent de 8 500 à 23 000 ng.L⁻¹ à Paris (moyenne 11 900 ng.L⁻¹). La diminution des concentrations à Fontainebleau est comparativement plus importante que pour les autres composés (1 100 à 5 200 ng.L⁻¹) soit une moyenne de 3 100 ng.L⁻¹. Cette baisse importante des concentrations de Paris à Fontainebleau résulte surtout de celle du DEHP dont les concentrations à Fontainebleau ne sont plus que de l'ordre de la centaine de ng.L⁻¹ alors qu'elles étaient de 3 000 à 20 000 ng.L⁻¹ à Paris. La valeur moyenne des trois échantillons de Fontainebleau reste cependant supérieure à la concentration maximale de 1 500 ng.L⁻¹ déterminée en 2005 dans la banlieue sud de Paris (Dargnat, 2008).

Le bisphénol A été détecté à Paris (40 ng.L⁻¹) et à Fontainebleau (10 ng.L⁻¹). Sa présence dans les dépôts atmosphériques est très peu documentée, toutefois ces valeurs correspondent à celles trouvées dans la littérature qui sont de l'ordre de 50 ng.L⁻¹ (Veethak et al 2005).

3.3 Boues urbaines

Les boues issues de trois stations d'épuration du SIAAP (Colombes, Seine Aval, Les Grésillons) présentant des filières de conditionnement différentes avaient fait l'objet d'analyse des PBDE et de Phtalates (Thili et al., 2010). Les PCB et les HAP ont été également analysés ultérieurement sur ces trois échantillons, ainsi que les quatre familles de composés sur un échantillon de boue provenant de la station d'épuration de Lagny sur Marne (Tableau 4).

Tableau 4 : Teneurs en HAP, PCB, phtalates et PBDE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les boues urbaines provenant de quatre stations d'épuration de l'agglomération p42arisienne.

Famille de composés	Colombes (déshydratation centrifugation)	Seine Aval (digestion/ déshydratation filtre presse)	Les Grésillons (déshydratation thermique)	Lagny s/Marne (déshydratation centrifugation)
HAP : \sum FTH, BbF, BaP	279	1054	433	111
HAP \sum 6 EU	294	1080	433	111
PCB : \sum 7 CB	37,35	98,97	43,73	3,83
Phtalates : \sum 8 composés :	27 300	30 100	37 100	35 000
DEHP	24 000	26 300	31 200	30 000
PBDE : \sum 8 BDE	388	585	494	ND
BDE 209	336	493	436	ND

ND : non déterminé

Les échantillons de boues issues des quatre stations présentent des teneurs en contaminants relativement homogènes. Ainsi la teneur totale en phtalates ne varie que dans un rapport de 1 à 1,3, ainsi que celle en DEHP. Par contre, celle en PCB présente des écarts importants avec une valeur minimale de 3,83 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour la STEP de Lagny sur Marne et de 99 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour celle de Seine Aval. Cette dernière station se différencie principalement par une étape de digestion anaérobie des boues qui précède leur déshydratation. Il est probable que la perte de matrice générée par ce traitement soit à l'origine d'un enrichissement des boues digérées en polluants organiques persistants tels que les PCB et dans une moindre mesure, le BDE 209 qui présente également la plus forte teneur à ce site. La teneur minimale en PCB enregistrée à la station de Lagny pourrait davantage s'expliquer par la nature du réseau séparatif pour cette station au contraire de Seine Aval qui est en réseau unitaire, contribuant à une gestion différente des apports d'eaux pluviales contaminées en PCB. Ce résultat conforte ceux de travaux antérieurs qui avaient démontré l'impact des épisodes pluvieux sur le niveau de contamination des eaux usées (Garban et al 2002).

La contamination en phtalates des échantillons de boues est inférieure d'un facteur 2, à celle de boues précédemment échantillonnées sur d'autres stations en Ile-de-France (Dargnat, 2008). Au regard des teneurs en \sum 7 PCB des boues de Seine Aval qui à la fin des années 90, avoisinaient la valeur limite légale d'autorisation d'épandage de 800 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Blanchard et al, 2004), il s'avère que les boues produites par la STEP de Lagny-sur-Marne en 2009, se situent 8 fois en-dessous de ce seuil.

La réglementation européenne a fixé pour la valorisation des boues urbaines, une teneur maximale de HAP de $9,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ exprimée en \sum FTH, BaP, BbF (FTH: 5 ; BaP: 2,5 ; BbF: 2). Toutes les boues présentent des teneurs inférieures à la réglementation, même lorsqu'elles sont exprimées en \sum 6 HAP (comprenant les trois composés réglementés). Les teneurs minimales de 111 mg.kg^{-1} et maximales de $1\,080 \text{ mg.kg}^{-1}$ correspondent comme pour les PCB, aux stations de Lagny-sur-Marne et Seine Aval ce qui conforte l'hypothèse d'une plus forte proportion d'eaux pluviales en entrée de la seconde STEP.

Le bisphénol A et les alkylphénols n'ont pas été analysés dans ces échantillons. Gatidou et al. (2007) ont rapporté des valeurs de BPA de $620 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$. Les teneurs en alkylphénols des boues urbaines semblent dépasser celles des phtalates et des HAP avec des niveaux extrêmement élevés de l'ordre de plusieurs centaines de mg.kg^{-1} . Par contre, selon Johnson and Sumpter (2001), l'épandage de boues peut être considéré comme une source potentielle importante d'AP dans l'environnement.

3.4 Sols non amendés et sols amendés en boues urbaines

Les composés les plus rémanents PCB, HAP, PBDE et phtalates ont été recherchés dans les différents échantillons et les alkylphénols et le BPA seront pris en considération dans le cadre des travaux ultérieurs. Selon la littérature, les alkylphénols à longues chaînes éthoxylées sont non rémanents dans l'environnement et subissent une biodégradation primaire rapide dans les sols. En ce qui concerne les produits finaux de dégradation, les données de la littérature sont controversées : certaines études indiquent que les composés nonylphénoliques ne sont pas rémanents et que la dégradation se produit facilement en conditions aérobies (Maguire, 1999), alors que d'autres montrent une rémanence avec dégradation complète considérablement plus longue (Topp et Starratt, 2000).

3.4.1 Sols non amendés

Les teneurs déterminées dans les sols non amendés sont rapportées dans le Tableau 5. Les PCB sont décelés dans tous les environnements avec des teneurs peu différentes d'un site à un autre, variant dans un rapport de 1 à 4. Ces valeurs de 2,36 à 9,61 se situent dans l'ordre de grandeur des valeurs de 0,09 à $10,8 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$, pour des sols urbains ou périurbains situés à l'écart des sites industriels de la basse vallée de la Seine (Motelay et al, 2004). Dans ce contexte, les différences observées entre les sites sont probablement autant liées à la variabilité de la composition des sols qu'à celle des flux déposés.

Tableau 5 : Teneurs en HAP, PCB, phtalates et PBDE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans des sols de l'agglomération parisienne non amendés en boues urbaines.

Composés	Paris 13 ^{ème} (Jardin public)	Forêt de Fontainebleau (77)	Bois de Fontenay-les- Briis	Boissy-le- Châtel (77) (Pelouse)	Moyenne Rural
PCB : \sum 7 CB	4,57	9,61	5,26	2,36	5,74
HAP : \sum 6 EU	529	45	135	93	91
\sum 16 EPA	1340	113	322	259	231
Phtalates : \sum 8 composés	557	192	69	70	110
DEHP	352	88	27	70	62
PBDE : \sum 8 BDE	1,78	0,30	0,67	0,004	0,32
BDE 209	1,51	0,22	0,59	< LQ	0,40

LQ : limite de quantification

Les teneurs en \sum 6 HAP et leur variabilité sont beaucoup plus importantes en raison de la possibilité d'apports ponctuels par tous types de véhicules ou d'engins à moteur. Ainsi, seule la valeur déterminée à Fontainebleau, $45 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ paraît correspondre à un niveau de base alors que celle de $529 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ mesurée à Paris pourrait davantage résulter des émissions de HAP de proximité par la circulation automobile que d'apports diffus par le transport atmosphérique. Les teneurs ont également été calculées en \sum 16 HAP EPA afin de pouvoir comparer les résultats ici obtenus à ceux d'une précédente étude (Motelay et al., 2004). La plage de variation des valeurs passe de $113 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour la Forêt de Fontainebleau à $1340 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Paris,

mais reste très inférieure à celles précédemment observées en Normandie, avec $450 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à Honfleur et 940 au centre de la forêt de Brotonne. Compte tenu de l'éloignement des régions étudiées il n'est pas possible d'affirmer si l'écart entre les valeurs des deux études est lié à la seule diminution de la contamination des retombées atmosphériques et des apports aux sols.

A l'exception faite du sol prélevé à Paris, le niveau de contamination en phtalates des autres échantillons est en moyenne, équivalent à celui en HAP. A noter que le sol forestier de Fontainebleau est comme pour les PCB, le plus contaminé des sols situés en périphérie de Paris. Le DEHP est toujours le principal composé et représente de 40 à 100 % de la teneur totale.

La contamination en PBDE est la plus faible des 4 familles étudiées ($0,004$ - $1,78 \mu\text{g.kg}^{-1}$), la plus forte teneur étant déterminée à Paris. Les valeurs ici obtenues sont inférieures à celles déterminées précédemment pour les sols de la région parisienne dont la teneur moyenne était de $1,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$. La diminution de la teneur du sol de Fontainebleau d'un facteur 6 fois est parallèle à celle des précipitations qui chute dans des proportions sensiblement équivalentes.

3.4.2 Sols amendés

Les teneurs déterminées dans les sols amendés sont indiquées dans le Tableau 6. Seul un des sols échantillonnés, la parcelle agricole de Fontenay-les-Briis, présente une teneur en PCB environ 4 fois supérieure à celle du sol d'un bois mitoyen. Les deux autres parcelles agricoles de Giremoutiers ayant reçu des boues de la station d'épuration de Lagny-sur-Marne en 2005 (n°3) et 2008 (n°5) présentent des teneurs en PCB similaires ou inférieures à celles des sols non exploités. Il en est de même pour les phtalates et les PBDE. A l'opposé, le niveau de contamination en HAP des parcelles agricoles amendées ($507 \mu\text{g.kg}^{-1}$) dépasse celui des sols ruraux non exploités ($91 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Par ailleurs, les teneurs déterminées en surface (0-20 cm) sont pour tous les composés, supérieures à celles de l'horizon situé sous la zone de labour et au voisinage de la zone de battement des nappes superficielles. D'après ces premiers résultats, il ne semble pas que les amendements pratiqués dans le cadre de la législation puissent avoir un impact majeur sur la contamination des sols cultivés, à l'exception peut-être, des HAP, car il n'est pas possible pour deux d'entre eux à Giremoutiers, de différencier la part des dépôts de celle des amendements.

Selon les données de la littérature, les nonylphenols sont plus ou moins dégradés rapidement dans les sols mais l'apport de boues peut augmenter le temps de demi-vie des composés (Topp et Starratt, 2000).

Tableau 6 : Teneurs en HAP, PCB, phtalates et PBDE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) en surface et en profondeur de sols agricoles amendés en boues urbaines (surface/profondeur)

Composés	Fontenay les Briis	Giremoutiers n°3 (77)	Giremoutiers n°5 (77)	Moyenne surface/profondeur
PCB : $\sum 7$ CB	21 / 0,01	1,54 / 0,19	1,38 / 0,03	7,9 / 0,077
HAP $\sum 6$ EU	692 / 14	562 / 8,1	267 / 12	507 / 11,4
Phtalates : $\sum 8$ composés	129 / 49	139 / 124	76 / 59	114 / 77
DEHP	42 / 49	77 / 77	70 / 59	63 / 46
PBDE : $\sum 8$ BDE	0,41 / 0,022	0,99 / < LQ	0,245 / 0,025	0,54 / 0,023
BDE 209	0,29 / 0,021	0,72 / < LQ	0,189 / 0,024	0,39 / 0,022

LQ : limite de quantification

3.5 Eaux de drainage

Les résultats concernant les échantillons d'eaux prélevées en janvier 2009 à la sortie de drains et dans les fossés de drainage situés au droit des deux parcelles agricoles de Giremoutiers sont indiqués au Tableau 7. Sur les quatre groupes analysés dans les sols, seuls les PCB, HAP et phtalates ont pu être quantifiés. Ce résultat est cohérent avec ceux des analyses de sol où les PBDE n'avaient pu être déterminés que dans les sols de surface.

Tableau 7 : Concentrations en HAP, PCB, phtalates et PBDE (ng.L⁻¹) dans des eaux de drainage (drains et fossés) des parcelles n°3 et 5 de Giremoutiers

Composés	Sortie de drain	Fossé	Sortie de drain	Fossé
	Parcelle n°3	Parcelle n°3	Parcelle n°5	Parcelle n°3
PCB : $\sum 7$ CB	0,87	0,99	0,71	0,64
HAP $\sum 6$ EU	8,27	24	1,31	3,4
Phtalates : $\sum 8$ composés	287	289	348	386
DEHP	93	65	86	96
PBDE : $\sum 8$ BDE	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
BDE 209	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

LQ : limite de quantification

Le niveau de contamination des eaux de percolation et/ou de ruissellement dans les fossés agricoles par les PCB est très homogène et seulement de l'ordre de 1 ng.L⁻¹, cette valeur s'apparente à un bruit de fond dans les têtes de bassin. Celui des phtalates est également très homogène, mais atteint plusieurs centaines de ng.L⁻¹. Ce niveau de concentration reste toutefois très inférieur à celui des eaux de surface (Gaspéri et al., 2011) et le profil de la contamination de ces eaux est très différent de celui observé dans les cours d'eau. En effet, le DEHP composé le moins soluble (3 10⁻³ mg.L⁻¹) qui représente généralement de 50 à 70 % des phtalates présents dans les cours d'eau, ne représente ici que 23 à 32 % du total où dominent les composés de solubilité supérieure comprise entre 10 et 1 000 mg.L⁻¹. Par ailleurs, les phtalates étant décelés dans l'horizon de surface et l'horizon profond à des teneurs équivalentes, il est probable que la contamination des boues qui est la plus la plus élevée (30 000 µg.kg⁻¹) soit à l'origine d'une mobilisation des plus solubles de ces composés.

4 Conclusion et perspectives

Toutes les familles chimiques (PCB, HAP, phtalates, PBDE, AP) ou composés individuels (HCB, TBBPA, BPA) ont été décelés dans l'air ambiant, ainsi que dans les précipitations. Les concentrations en PCB, HAP et phtalates dans les dépôts sont toujours supérieures à celles des eaux de la Seine prélevées en 2010 en amont et en aval de Paris dans des rapports qui, respectivement, peuvent être 8, 2 et 25 fois supérieures à celles des eaux de surface. Ceci confirme l'impact potentiel de l'apport d'eaux pluviales sur la contamination des cours d'eau en milieu urbain, ainsi que sur la qualité des eaux usées en entrée de STEP de réseau unitaire. Tous les sols exploités ou non exploités sont contaminés par les PCB, les HAP, les PBDE et les phtalates et les résultats de cette étude prospective ne permettent pas de mettre en évidence une influence particulière de l'épandage de boues urbaines au regard de la possibilité d'apports par les dépôts atmosphériques et d'autres types d'amendements à partir de déchets d'élevage ou de boues industrielles. Par contre, les quatre groupes chimiques ont pu être quantifiés dans l'horizon inférieur du sol à un mètre de profondeur et dans les eaux des drains et des fossés de drainage agricole, à l'exception toutefois des PBDE dans les eaux, ce qui démontre la possibilité de mobilisation de ces composés à partir des sols agricoles dès les têtes de bassin et la nécessité de développements dans la connaissance des émissions atmosphériques et de la variabilité spatio-temporelle de la contamination des dépôts atmosphériques, des sols et des eaux d'infiltration ou de ruissellement dans les têtes de bassin du réseau hydrographique de la Seine.

5 Bibliographie

- Berkner, S.; Streck, G.; Herrmann, R. 2004, Development and validation of a method for determination of trace levels of alkylphenols and bisphenol A in atmospheric samples. *Chemosphere*, 54, (4), 575-584.
- Blanchard M., Teil M.J., Ollivon D., Legenti L. and Chevreuil M. (2004). PAHs and PCBs in Paris (France) waste. Impact upon wastewater and sewage sludge qualities. *Environmental Research*, 95, 184-197.
- Blanchoud H., Ollivon D., Garban B. and Chevreuil M. (2002). Herbicides and nitrogen in precipitations: evolution from west to east and contribution to the Marne river (France), *Chemosphere*, 47, 1025-1031.
- BSEF (2009). (Bromide Science Environmental Forum) Tetrabromobisphenol A for print circuit boards and ABS plastics. <http://www.bsef.com>
- Bressy, A. (2010). Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales. Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris Est, 332 p.

- Cetin B. et Odabasi M. (2005) Measurement of Henry's law constants of seven polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners as a function of temperature. *Atmospheric Environment* 39(29), 5273
- Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J. and Chestérikoff A. (1996). Occurrence of organochlorine (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *The Science of the Total Environment*, 182, 25-37.
- Chevreuil M., Blanchard M., Dargnat C., Gasperi J., Gourlay C., Lorgeoux C., Moilleron R., Moreau-Guigon E., Ollivon D., Teil M.-J. et Mouchel J.-M. (2009). La micropollution organique dans le Bassin de la Seine. *Plaquette Piren-Seine*, 66 p.
- CITEPA (2010). Emissions dans l'air. www.citepa.org/emissions/index.htm
- Cladière M., Gasperi J., Gilbert S., Lorgeoux C., Tassin B., (2010). Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area such as Paris.
- Dargnat C. (2008). Sources, transferts et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, spécialité Géosciences et ressources naturelles, 269 p. *Water Pollution*, 135, 131-142
- Dachs, J., Van Ry, D.A. and Eisenreich, S.J., (1999). Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary. *Environmental Science & Technology*, 33(15): 2676-2679
- Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Chestérikoff C., Hanselin L., Rolet J., Motelay-Massé A., Le Genti L. et Chevreuil M. (2002). Activités humaines et transfert de polluants organiques persistants (POP). Rapport de synthèse 1998-2001 Programme Piren Seine, 34 p
- Gaspéri J., Moreau-Guigon E., Labadie P., Blanchard M., Teil M.-J., Tlili K., Dinh T.Q., Tran C., Alliot F., Desportes A., Bourges C., Chevreuil M., Cladière M., Lorgeoux C., Miège C., Bados P., Coquery M., Oziol L., Bimbot M., Huteau V., Karolak S. et Levi Y. (2011) Contamination de la Seine par les micropolluants organiques : évolution selon les conditions hydriques et l'urbanisation. Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2010, Paris, p.
- Gatidou G., Thomaidis N., Stasinakis S., Lekkas T., (2007). Simultaneous determination of endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludges by gas chromatography- mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 1138, 32-41.
- Johnson, A. and Sumpter, J. P. 2001 Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science & Technology*, 35, (24), 4697-4703
- Maguire, R.J. 1999. Review of the persistence of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in aquatic environments. *Water Qual. Res. J. Can.* 34:37-78.
- Motelay-Massei A. (2003). Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : Bilan à l'échelle de deux bassins versants expérimentaux. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, spécialité *Géosciences et Ressources Naturelles*, 359 p.
- Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Teil M.J., Blanchard M. and Chevreuil M. (2004). Distribution and spatial trend of PAHs and PCBs in soils in the Seine river basin, France. *Chemosphere*, 55, 555-565.
- Mouchel J.-M., Teil M.J., Blanchard M., Alliot F., Bourges C., Cladière M., Desportes A., Dinh T.Q., Gaspéri J., Karolak S., Labadie P., Levi Y., Lorgeoux C., Miège C., Moreau-Guigon E., Oziol L., Tlili K., Tran B.C. et Chevreuil M. (2011) Transfert de micropolluants par le ruissellement et le réseau d'assainissement. Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2010, Paris, p.
- Muresan B., Lorgeoux C., Gasperi J., Moilleron R. (2010). Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the Paris area, France. *Water Science and Technology*, 62(4), 822-828.
- Rudel R., R. Dodson, L. Perovitch, R. Morello-Frosch, D. Camann, M. Zuniga, A. Yau, A. Just, J. Brody (2010). Semivolatile endocrine-disrupting compounds in paired indoor and outdoor air in two northern California communities. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6583-6590.
- Topp, E., et A. Starratt. 2000. Rapid mineralization of the endocrine disrupting chemical 4-nonylphenol in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 19:313-318.
- Teil M.-J., Alliot F., Blanchard M., Bourges C., Dargnat C., Desportes A., Gasperi J., Labadie P., Lorgeoux C., Moilleron R., Moreau-Guigon E., Tlili K., Chevreuil M. (2009) Contamination de l'Orge et de la Seine par des micropolluants organiques : PBDE, phtalates, alkylphénols et HAP sous différentes conditions hydrologiques. Rapport GDR PIREN Seine 2008, 24 p.

- Tlili K., Alliot F., Blanchard M., Bourges C., Chevreuil M., Dagnat C., Desportes A., Moreau-Guigon E., Teil M.-J., Labadie P. (2009). Développements méthodologiques pour l'analyse de PBDE, HAP et phtalates dans l'air ambiant (intérieur et extérieur) et les retombées atmosphériques à Paris. Rapport GDR PIREN Seine 2008, 13 p.
- Tlili K., P. Labadie, M. Blanchard, M.-J. Teil, A. Desportes, C. Bourges, F. Alliot, M. Chevreuil, (2010). Présence des phtalates et des PBDE dans l'air, les retombées atmosphériques et les boues urbaines en Ile-de-France. Rapport GDR PIREN Seine 2010, 19 p.
- Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AG, Rijs GBJ, Gerritsen A, de Boer J, Bulder AS, Grinwis GCM, Kuiper RV, Legler J, Murk TAJ, Peijnenburg W, Verhaar HJM, de Voogt P. An integrated assessment of oestrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands. *Chemosphere* 2005, 59: 511-524.