

Origine et qualité des apports en Polluants Organiques Persistants : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et Polychlorobiphényles, de temps sec et de temps de pluie, à la station d'épuration Seine-Aval

Marie-Jeanne TEIL, Martine BLANCHARD, Donatienne OLLIVON, Brigitte GARBAN et Marc CHEVREUIL

Laboratoire d'Hydrologie et Environnement, Ecole Pratique des Hautes Etudes, UMR 7619-Sisyphé, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

La contamination par les polluants organiques persistants (POP) : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorobiphényles (PCB) des réseaux d'assainissement, reste une question d'actualité car elle n'a pas significativement baissé depuis 10 ans (Chevreuil *et al.*, 1998). Outre leur potentiel toxique précédemment décrit (Blanchard *et al.*, 1999), ces composés comme les dioxines, ont été accusés d'entraîner des effets oestrogéniques dans la biosphère (Zacharewsky *et al.*, 1995).

Les études concernant les entrées de PCB en station d'épuration réalisées par l'Institut d'Hydrologie et Climatologie (Granier *et al.*, 1988; Chevreuil, 1989), par l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (de Alencastro, 1994) et, aux Etats-Unis, par Loganathan *et al.* (1997), ont révélé une contamination notable, sans toutefois permettre d'en déterminer l'origine exacte.

La mise en application de nouvelles normes européennes, plus strictes, relatives aux possibilités de recyclage des boues issues de l'assainissement impose une identification des sources avec leurs contributions respectives pour parvenir en second lieu à une amélioration de la qualité des effluents et des boues.

Les principales sources d'apports aux collecteurs sont les effluents (domestiques, industriels), les eaux de pluie et de ruissellement et enfin, les eaux de voirie qui collectent les dépôts secs atmosphériques, les poussières dues à l'érosion des bitumes, les résidus de produits pétroliers et divers déchets.

Nos investigations ont concerné d'une part, les HAP qui sont des composés ubiquistes générés par les combustions d'origine naturelle ou anthropique, cette dernière prédominant largement et d'autre part, les PCB qui, bien que leurs nouveaux emplois soient interdits depuis 14 ans, sont préoccupant du fait de leur grande rémanence dans l'environnement.

Ces composés ont été recherchés dans les eaux usées entrant aux stations d'épuration de Noisy-le-Grand, de Colombes, d'Achères et en sortie des stations de relevage de Clichy et de La Briche. La station d'Achères traite le plus grand volume d'eau (2 millions de m³ par jour), elle produit la plus grande quantité de boues dont la teneur en PCB doit être surveillée dans le cadre des nouvelles normes. D'autre part, nos précédents résultats ont montré que les eaux usées lui parvenant étaient 2 fois plus concentrées en HAP que les autres stations. En conséquence, elle a été choisie pour une étude plus approfondie.

1. Matériel et Méthodes

1.1. Localisation des sites d'étude

Les stations d'épuration et les émissaires étudiés sont indiqués sur la figure 1.

Les STEP sont situées à Noisy le Grand, émissaire rive droite et émissaire rive gauche (Marne Aval), Valenton (Seine Amont) Colombes (Seine Centre) et Achères (Seine-Aval) vers laquelle convergent cinq émissaires :

1. Sèvres 1-Achères branche de Rueil (SAR)

2. St Denis - Achères (SDA)
3. Clichy-Achères branche d'Argenteuil (CLA)
4. Clichy-Achères branche de Bezons (CLB)
5. Sèvres 2-Achères branche de St Cloud-Nanterre (SAN).

De plus, les émissaires de sortie de l'usine de pré-traitement et de relevage de Clichy et du bassin de décantation de La Briche ont été échantillonnés.

1.2. Echantillonnage

Nous avons comparé les apports en HAP et PCB des eaux usées de l'agglomération parisienne dans différents émissaires entrant aux STEP de la région parisienne au cours d'épisodes secs et d'épisodes pluvieux. Tous les échantillons correspondent à un prélèvement intégré sur 24 heures.

Une première série de mesures a été réalisée au printemps sur les émissaires de Noisy-le-Grand rive droite, Noisy-le-Grand rive gauche, Colombes, Clichy, La Briche ainsi que sur quatre émissaires d'Achères (SAR, SDA, CLB et SAN) par temps sec du 16 mars 1999 à 8 heures au 17 mars 1999 à 8 heures. Par temps pluvieux, du 22 mars 1999 à 8 heures au 23 mars 1999 à 8 heures, seuls les quatre émissaires d'Achères ont été échantillonnés ; l'émissaire Clichy-Argenteuil (CLA) étant en chômage n'a pu être étudié.

En automne, les prélèvements ont été réalisés au cours d'un épisode sec (du 12 au 13 septembre) et au cours d'un épisode pluvieux (du 13 au 14 septembre), dans les cinq émissaires arrivant à Achères (figure 1).

Par ailleurs, des boues issues des STEP de Valenton, Colombes et Achères ont été prélevées le 11 novembre 1998, en vue d'une approche prospective.

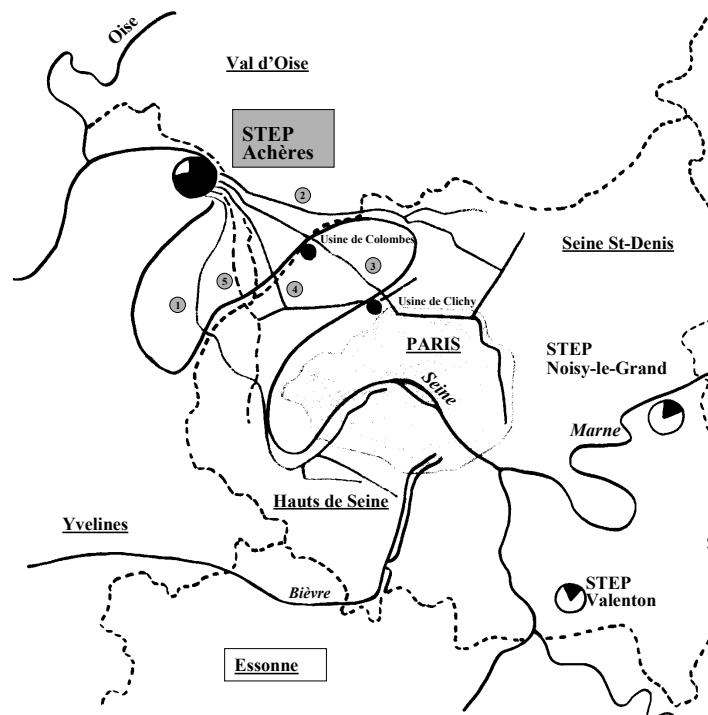


Figure 1. Schéma des principaux émissaires se déversant à Achères : 1- Sèvres, branche de Rueil, 2-Saint-Denis, 3-Clichy, branche d'Argenteuil, 4-Clichy, branche de Bezons et 5-Sèvres, branche de Saint-Cloud Nanterre.

Environ 3 litres d'eau ont été utilisés pour la détermination des HAP et des PCB. Les HAP ont été dosés par chromatographie en phase liquide à haute pression. Les conditions analytiques ont été décrites par Ollivon *et al.*(1995). Les concentrations en HAP ont été exprimées d'une part, par la somme des 6 composés de la norme française : fluoranthène (flu), benzo(a)pyrène (bap), benzo(b)fluoranthène (bbf), benzo(k)fluoranthène (bkf), benzo(ghi)perylène (bgp) et indéno(1,2,3-

cd)pyrène (ind) et d'autre part, par la somme de 16 composés de la norme de l'Environmental Protection Agency (USA) qui comprend en plus des composés précités, naphthalène (nap), acénaphthène (ace), fluorène (fl), phénanthrène (phe), anthracène (ant), pyrène (pyr), chrysène (chr), benzo(a)anthracène (baa) et dibenzo(ah)anthracène (dba).

Les PCB ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution. Les conditions analytiques ont été décrites par Blanchard *et al.* (1997). Les concentrations en PCB ont été exprimées d'une part par la somme des 7 congénères de la norme européenne (n° 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) et d'autre part, en équivalents Aroclor. La somme des 7 congénères représente 24.2% de l'expression en équivalents Aroclor

Les flux de ces polluants dans les émissaires ont été calculés à partir des débits des eaux usées mesurés pendant 24 heures.

A titre de comparaison avec les données de la littérature, nous avons estimé les flux de polluants en µg par habitant par 24 heures.

2. Résultats

2.1. Conditions météorologiques

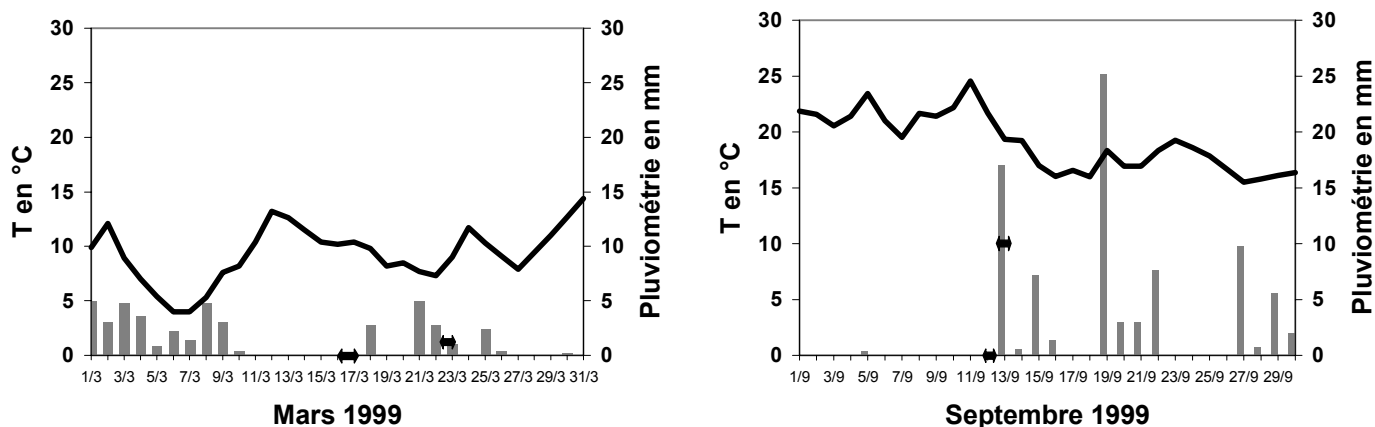


Figure 2. Conditions météorologiques au cours de l'épisode sec et pluvieux en mars et en septembre (température : ligne noire ; pluviométrie : histogramme grisé, date de prélèvement : flèche noire).

La température a varié de 5 à 15 °C en mars et de 15 à 25 °C en septembre. La pluviométrie au cours de l'épisode pluvieux de mars s'est élevée à 3 mm contre 17 mm pour celui du 13/14 septembre. Les prélèvements de mars ont été réalisés après de nombreux événements pluvieux alors que les prélèvements de septembre suivaient une longue période sèche.

2.2. Evolution des concentrations en POP

2.2.1. HAP

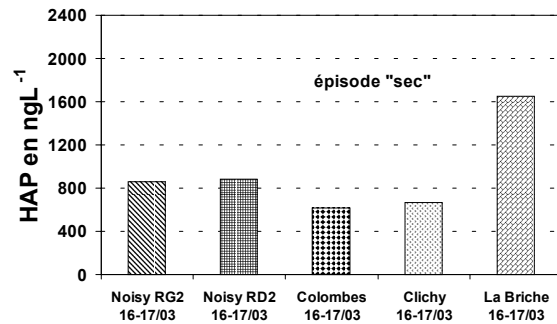
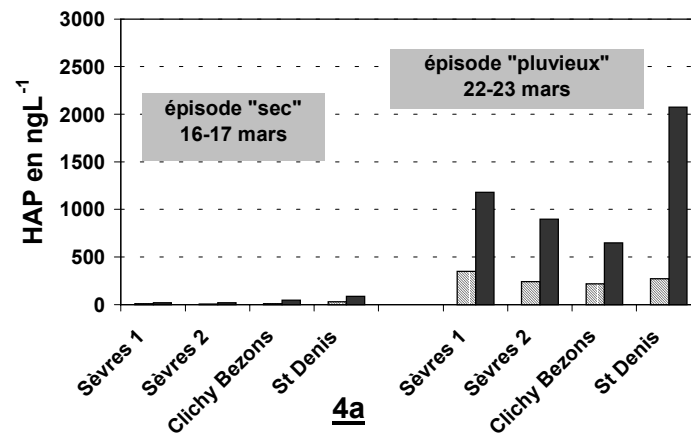
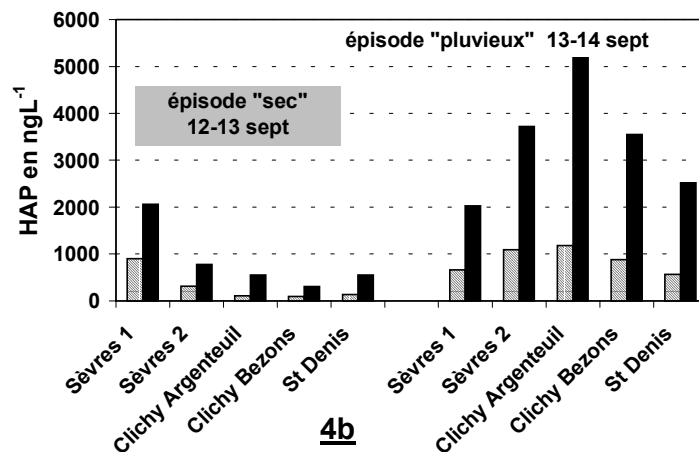


Figure 3. Concentrations en HAP totaux dans les émissaires des STEP de Noisy et Colombes, de l'usine de relevage de Clichy et de la sortie du bassin de décantation de La Briche.



4a

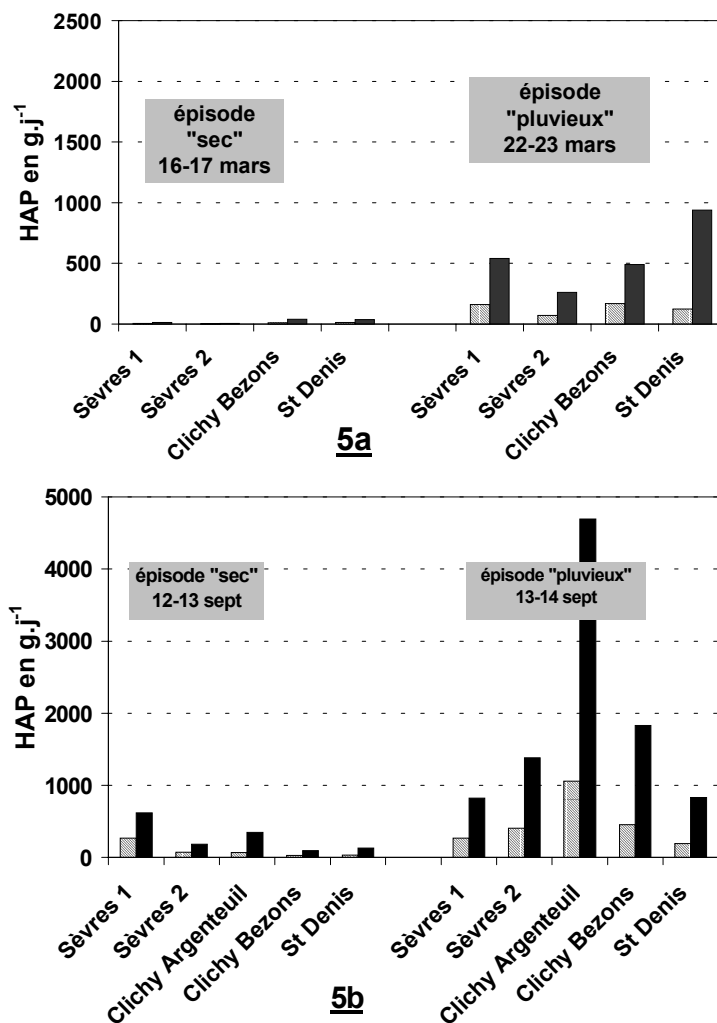


4b

Figures 4a et 4b. Concentrations en HAP (totaux : histogrammes noirs et somme des 6 de la NF: histogrammes rayés) dans les différents émissaires arrivant à Achères en mars et en septembre.

Les mesures individuelles de concentrations en HAP dans les eaux usées des différents émissaires sont présentées en annexe (5.1.1. à 5.1.3.). Au cours de l'épisode sec du mois de mars, les concentrations en HAP totaux les plus élevées ont été rencontrées dans l'émissaire de St Denis-Achères (plus de 2000 ng L⁻¹ tandis que pour les autres stations la valeur maximale observée à Noisy n'était que de 900 ng L⁻¹) (figures 3 et 4). En conséquence, les émissaires d'Achères ont fait l'objet d'une étude approfondie.

En mars, au cours de l'épisode sec du 16 au 17, les concentrations en HAP totaux des différents émissaires ont varié de 24 ng L⁻¹ à Sèvres 1 et Sèvres 2 à 800 ng L⁻¹ à Marne-Aval (rive droite). La valeur la plus élevée (1650 ng L⁻¹) a été déterminée à l'exutoire de La Briche. On observe une différence de concentration importante en HAP, entre les deux types de temps, avec des valeurs 10 à 100 fois plus élevées par temps pluvieux (figure 4a). La même tendance concerne les résultats de septembre mais les valeurs par temps pluvieux sont seulement 5 à 10 fois plus élevées que les valeurs par temps sec (figure 4b). Globalement, en septembre les valeurs sont plus élevées qu'en mars jusqu'à 5000 ng par litre contre 2000 ng par litre. Ceci peut s'expliquer par la spécificité des conditions météorologiques lors des échantillonnages. Les apports en HAP par les eaux de ruissellement qui lessivent les chaussées urbaines, étaient moins importants en mars qu'en septembre où l'épisode pluvieux étudié était situé après une longue période sèche. Les prélèvements de septembre étaient caractéristiques d'un « first-flush » du à une forte pluie suivant un long épisode sec.



Figures 5a et 5b. Flux journaliers de HAP (totaux : histogrammes noirs et somme des 6 de la NF: histogrammes rayés) dans les différents émissaires arrivant à Achères en mars et en septembre.

Les flux journaliers de HAP ont été calculés en fonction des débits des eaux usées dans les émissaires (données fournies par le SIAAP). Sous les conditions météorologiques de septembre, les débits s'échelonnaient de 200 à 1140.10³ m³ par jour. Les débits les plus faibles ont été observés dans l'émissaire Sèvres 2 (annexe 5.1.4.). L'émissaire de Clichy-Argenteuil dont le débit initial était le plus fort, est aussi celui dont le débit a augmenté le plus avec la pluie. Les tendances observées pour les concentrations ont été retrouvées : les flux sont passés de 50 à 1000 g par jour en mars et de 50 à 4800 g par jour à en septembre du temps sec au temps pluvieux.

2.2.2. PCB

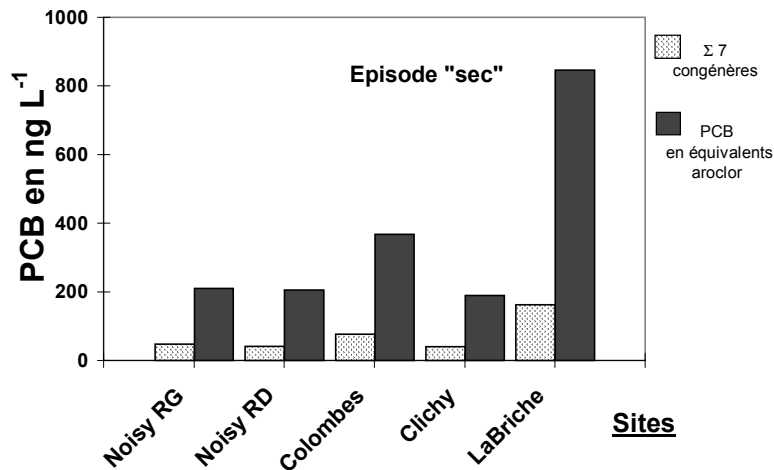
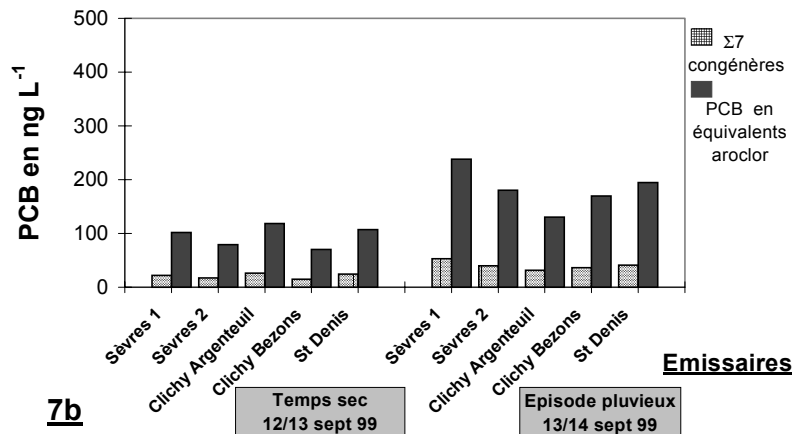
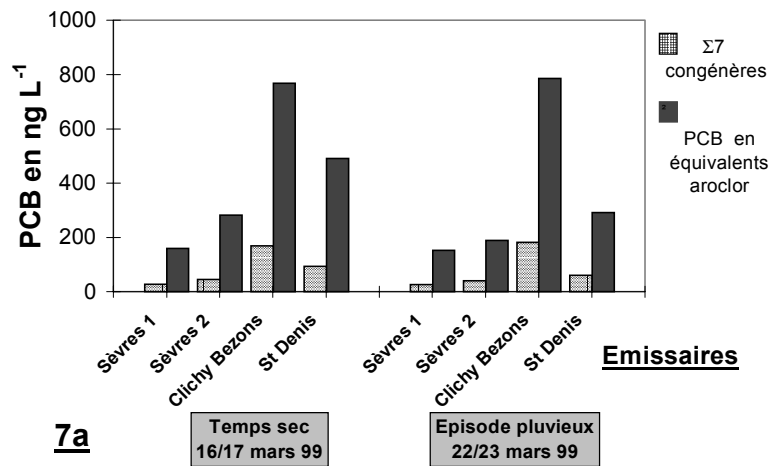


Figure 6. Concentrations en PCB dans les émissaires des STEP de Noisy et Colombes, de l'usine de relevage de Clichy et de la sortie du bassin de décantation de La Briche.



Figures 7a et 7b. Concentrations en PCB dans les différents émissaires arrivant à Achères en mars et en septembre.

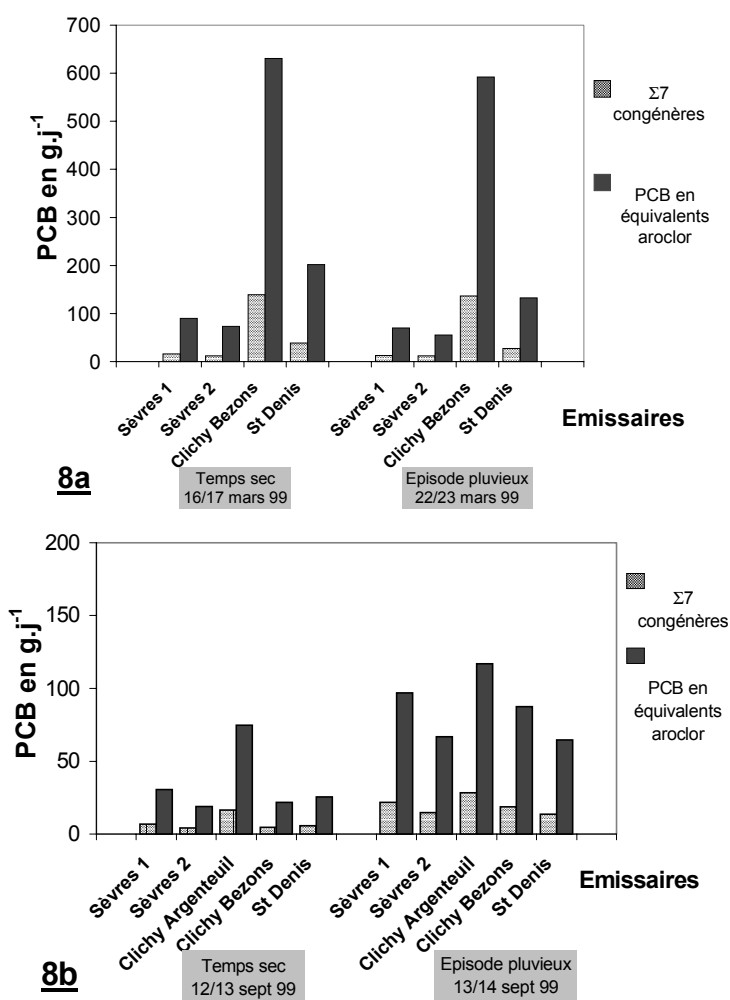
Les mesures individuelles de concentrations en PCB dans les eaux usées des différents émissaires sont présentées en annexe (5.2.1. à 5.2.3.). Dans les émissaires de la STEP de Noisy (drainant des zones périphériques en amont de Paris peu industrialisées) et de l'usine de relevage de Clichy (drainant les eaux usées de Paris intra-muros), les concentrations en PCB (équivalents Aroclor) étaient faibles (en moyenne 202 ng L⁻¹). Pour ceux de Colombes et de La Briche, les concentrations étaient plus élevées : 368 et 846 ng L⁻¹, respectivement, en relation avec un nombre important

d'entreprises. Contrairement aux HAP, le niveau global de concentration en PCB des différents émissaires de la région parisienne n'était pas différent de celui rencontré dans l'ensemble des émissaires se rendant à Achères.

En mars, les concentrations étaient peu différentes entre les deux types de temps. Exprimées en équivalents Aroclor, elles s'échelonnaient de 200 à 800 ng L⁻¹. On peut remarquer une pollution particulière de l'émissaire de Clichy Bezons. En septembre, les concentrations ont été multipliées par un facteur 2 au cours de l'épisode pluvieux, elles s'échelonnaient de 100 à 250 ng par litre.

Lors de l'échantillonnage de mars, où la pluviométrie était très faible (3mm), le ruissellement était de ce fait peu important et on a observé peu de différences entre temps sec et pluvieux. En revanche, en septembre, l'épisode pluvieux était beaucoup plus important (17 mm) ainsi que le ruissellement présumé et la reprise de dépôts dans les réseaux après une longue période de temps sec aurait amené des eaux plus chargées en PCB, comme dans le cas des HAP.

De plus, les émissaires sont longs (11 à 27 km) et les variations de concentrations en polluants peuvent être amorties par les temps de transfert des eaux à la station.



Figures 8a et 8b. Flux journaliers de PCB dans les différents émissaires arrivant à Achères en mars et en septembre.

L'évolution des flux journaliers confirme étroitement les tendances des concentrations pour les différentes conditions. En mars, il y a peu de différence entre le temps sec et le temps pluvieux. Le flux total de PCB entrant à Achères est maximal par temps de pluie en septembre avec des différences peu marquées entre les émissaires.

On a considéré le profil de répartition des congénères de PCB exprimés en % du 153 arrivant à Achères par l'émissaire Sèvres 1 et dans les retombées atmosphériques totales à Paris (figure 9). De gauche à droite le degré de chloration des différents congénères augmente.

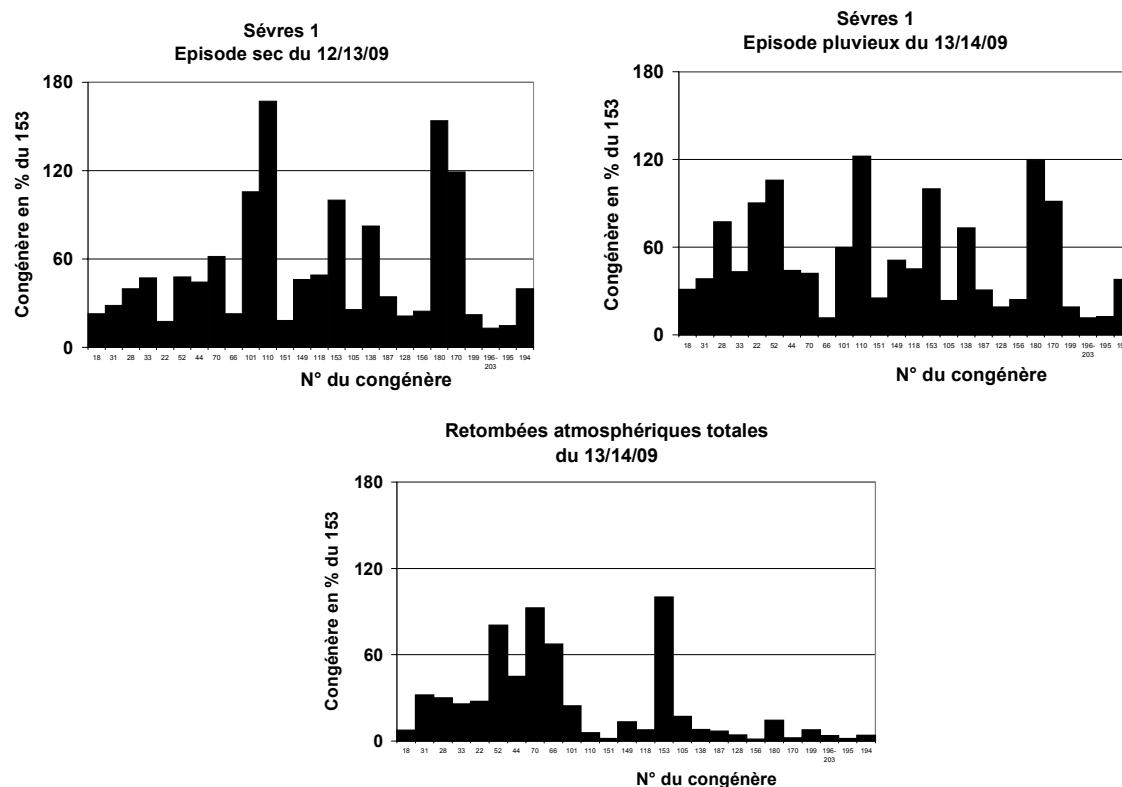


Figure 9. Profil de PCB en % du congénère 153 dans des échantillons d'eaux usées et de pluie.

Dans l'émissaire, on observe un enrichissement en composés peu chlorés au cours de l'épisode pluvieux pour lequel le profil se rapproche de celui des retombées atmosphériques totales recueillies le même jour à Paris. Cela évoque une forte contribution atmosphérique de la contamination des eaux usées par les PCB. Cela est en accord avec ce qui est admis par de nombreux auteurs: environ 80 % des PCB de l'atmosphère en zone urbaine sont transportés en phase vapeur (Granier *et al.*, 1991).

Nos résultats sont comparables à ceux de Loganathan *et al.* (1997) concernant les eaux usées de New-York : teneurs élevées en PCB peu chlorés (notamment le 28 et le 52) à rapprocher de la composition de l'Aroclor 1242. Les composés les moins chlorés ont une solubilité dans l'eau et une pression vapeur plus élevées alors que les PCB plus chlorés ont une affinité plus forte pour les particules (Harner et Bidleman, 1998).

Dans les conditions de cette étude, les valeurs maximales des HAP sont observées en septembre, tandis que celles des PCB sont rencontrées en mars, ce qui suggère l'existence de sources et/ou de modes d'apport différents pour ces deux types de polluants.

2.2.3. Contribution des retombées atmosphériques totales à la contamination par les HAP et les PCB des eaux usées arrivant à Achères.

Nous avons cherché à évaluer la contribution des retombées atmosphériques humides à la contamination des eaux usées. A partir des données fournies par le SIAAP, nous avons estimé que l'augmentation du débit d'entrée, due à la pluie du 13 au 14 septembre, tous émissaires confondus était d'environ $0,8 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. Connaissant par ailleurs la concentration en HAP et en PCB dans les retombées atmosphériques humides du même jour, nous avons pu estimer que l'apport en HAP par la pluie ne représentait environ que 1,3% du surplus d'apports contre 50% pour les PCB (tableau 1).

Tableau 1. Flux journaliers de POP dans les eaux usées arrivant à Achères et contribution des retombées atmosphériques totales.

| | Episode sec | Episode pluvieux | Accroissement du flux par temps de pluie | Flux de la retombée humide | Contribution de la retombée humide (%) |
|---------------------------------------|---|--|--|--|--|
| HAP (Σ6 composés) | 469 g j ⁻¹ (90 à 900 ng L ⁻¹) | 2374 g j ⁻¹ (570 à 1180 ng L ⁻¹) | 1905 g j ⁻¹ | 31 g j ⁻¹ (39 ng.L ⁻¹) | 1.3 |
| PCB (Σ 7 congénères) | 37 g j ⁻¹ (15 à 26 ng L ⁻¹) | 96 g j ⁻¹ (31.5 à 53 ng L ⁻¹) | 59 g j ⁻¹ | 66 g j ⁻¹ (60 ng.L ⁻¹) | 50 |

Il est généralement admis qu'en zone urbaine la majeure partie des eaux de pluie ruissellent. Notre hypothèse est que l'apport aux eaux usées de HAP directement issus de la circulation automobile provient essentiellement du lessivage des chaussées par le ruissellement des eaux de pluie.

Au contraire, les PCB interdits depuis de nombreuses années ont actuellement pour origine principale, la pollution atmosphérique alimentée notamment par les usines d'incinération (Alcock *et al.*, 1999). Cependant, il faut également tenir compte de l'éventualité d'une remise en suspension de POP à partir de dépôts à l'intérieur des émissaires lorsque le débit augmente au cours des épisodes pluvieux.

2.2.4. Influence de l'activité industrielle et de la densité de population sur les niveaux de contamination

Nous avons tenté d'établir une corrélation entre les concentrations en PCB dans les différents émissaires et la consommation annuelle en eau des entreprises raccordées consommant plus de 60000 m³ par jour fournie par le SIAAP. La figure 10 montre que les concentrations rencontrées en mars et en septembre au cours des épisodes secs, ne permettent pas d'établir de corrélation entre activité industrielle et niveau de pollution.

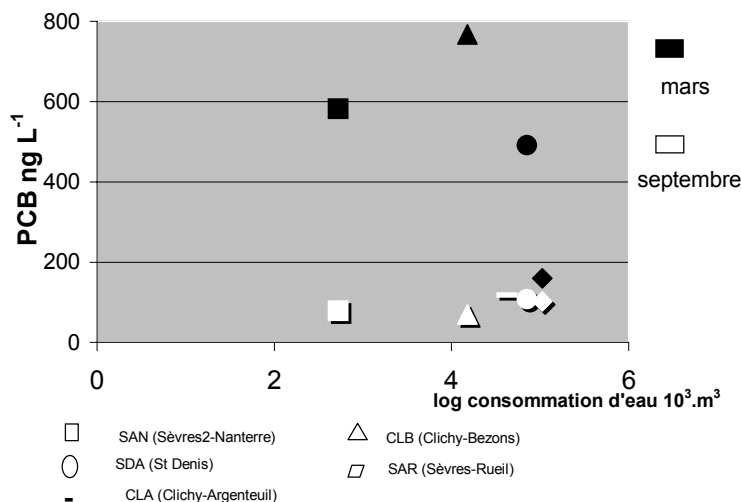


Figure 10. Concentrations en PCB (équivalents Aroclor) des eaux usées des 5 émissaires de Achères et consommation annuelle d'eau des usines raccordées.

Par ailleurs, nous avons tenté de relier le flux total dans les cinq émissaires d'Achères à la population de Paris et de la petite couronne (tableau 2). Les valeurs de mars sont 5 fois plus fortes par temps sec et 2 fois plus fortes par temps de pluie que celles de septembre. Il est intéressant de constater que globalement, les valeurs ont considérablement diminué depuis 1988 à Paris et sont très inférieures aux valeurs observées au Canada en 1977. Cependant, aucune relation n'a pu être établie entre le flux journalier de PCB et le nombre d'habitants

Tableau 2. Flux journalier de PCB (somme des 7 congénères) par habitant.

| | | | |
|-----------|---------|-----------------------|-----------------------|
| Printemps | Automne | Granier <i>et al.</i> | Shannon <i>et al.</i> |
|-----------|---------|-----------------------|-----------------------|

| Temps sec | Temps pluie | Temps sec | Temps pluie | 1988 | 1977 |
|-----------|-------------|-----------|-------------|------|------|
| 34 | 31 | 6 | 16 | 84 | 154 |

2.2.5. Contamination des boues des STEP

Les mesures individuelles de concentrations en HAP et en PCB dans les boues des différentes STEP sont présentées en annexe (5.1.5. et 5.2.4., respectivement). Les teneurs en HAP et en PCB ont été recherchées dans les boues provenant de la STEP d'Achères (en triplicat), de Valenton et de Colombes.

D'un point de vue prospectif, il était intéressant de remarquer que les boues issues d'Achères présentaient des teneurs en HAP et en PCB beaucoup plus élevées que celles provenant des autres stations (fig.11a et 11b).

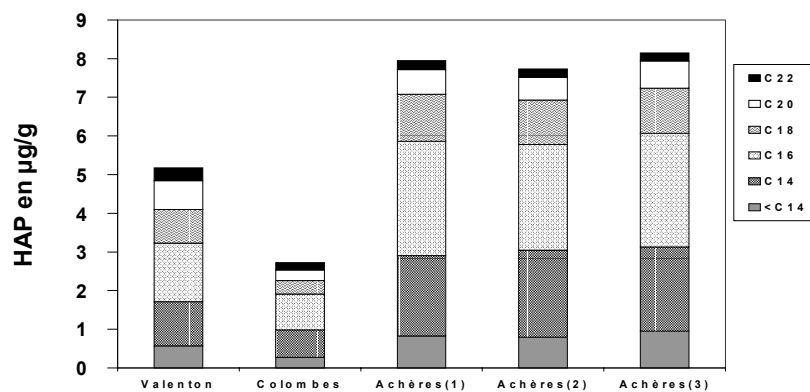


Figure 11a. Teneur en HAP de boues issues de différentes stations d'épuration de la région parisienne.

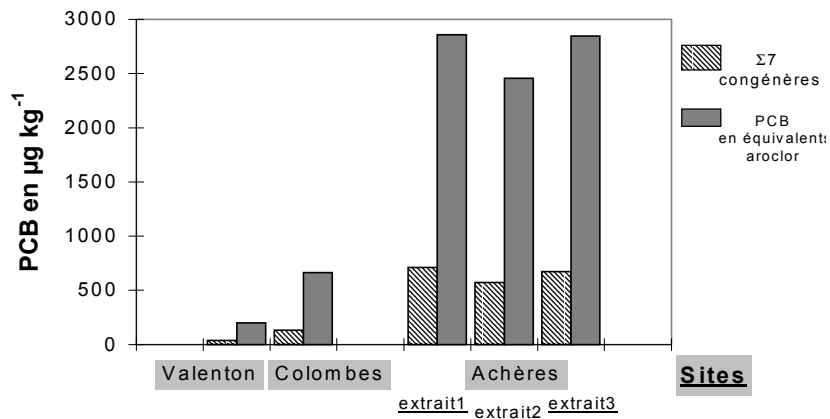


Figure 11b. Teneur en PCB de boues issues de différentes stations d'épuration de la région parisienne.

Les teneurs en HAP étaient dans l'ensemble très inférieures à la norme CEE ($flu < 5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $bbf < 2.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $bap < 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Au contraire, les teneurs en PCB dans les boues d'Achères ($0.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) sont proches de la teneur limite de la CEE pour la valorisation des boues qui est de $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Nos résultats sont en accord avec du SIAAP pour les boues de l'année 1998-99 : sur 34 semaines consécutives, 17 mesures avoisinaient la limite tolérée. En conséquence, il serait intéressant de suivre l'évolution de la qualité des boues aux différentes étapes de traitement.

3. Conclusion

Le niveau de contamination par les HAP a été généralement 6 fois supérieur à celui des PCB dans les eaux usées arrivant à Achères. Les HAP et les PCB ont présenté des comportements différents. Contrairement aux HAP, les concentrations des PCB ont peu varié entre temps sec et temps pluvieux, en mars. En septembre, la différence de concentration entre les deux types de temps était 30 fois plus marquée pour les HAP que pour les PCB. L'étude des apports journaliers a confirmé ces tendances. Cela confirme que les voies d'apport de ces deux polluants sont différentes. En effet, l'estimation de la proportion de PCB provenant des eaux de pluie montre une prépondérance de leur apport par la phase aqueuse des retombées atmosphériques, tandis que les HAP sont vraisemblablement apportés par le ruissellement qui lessive les chaussées en entraînant les dépôts secs et les résidus de produits pétroliers issus de la circulation urbaine.

La pollution par les PCB étant essentiellement atmosphérique, le contrôle des apports aux stations est problématique : il faudrait confirmer la relation entre pics de pollution et fortes précipitations.

Dans la continuité de cette étude, il serait intéressant de :

préciser les modes de transport des HAP et des PCB dans deux émissaires choisis comme sites ateliers.

rechercher quelles sont les proportions de ces polluants transportés en phase dissoute ou adsorbés sur les matières en suspension et quelle est l'incidence de la nature des particules concernées, notamment leur contenu en composés organiques lipophiles.

étudier le devenir des HAP et des PCB apportés par les émissaires d'entrée, au cours des processus mis en œuvre dans la station d'épuration.

4. Références

- de Alencastro LF et Tarradelas J (1983). Etude de concentration en PCB des eaux usées dans les stations d'épuration. *Gaz. Eaux Usées*, **3**, 113-122.
- Alcock RE, Gemmill R, Jones KC. Improvement to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme. *Chemosphere*, **38**, 759-770.
- Blanchard M, Teil MJ, Carru AM, Chesterikoff A, Chevreuil M (1997). Organochlorine distribution and monoorthosubstituted PCB pattern in the roach (*Rutilus rutilus*) from the river Seine. *Wat. Res.*, **31**, 1455-1461.
- Blanchard M, Teil MJ, Carru AM, Ollivon D, Garban B, Chesterikoff A, Chevreuil M (1999). PCB and PAH impacts on cytochrome P-450-dependent oxidases in roach (*Rutilus rutilus*) from the river Seine. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **37**, 242-250.
- Chevreuil M, Chesterikoff A et Létolle R (1988). Première estimation de la pollution atmosphérique par les PCB (polychlorobiphényles) à Paris. *C.R. Acad. Sci.*, **306**, 1081-1086.
- Chevreuil M, Thévenot D, Scribe P, Blanchard M, Duclos Y, Garmouma M, Gonzalez Calderon A, Irace S, Teil MJ: Micropolluants organiques: une boîte de Pandore. In *La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé* (Meybeck M, de Marsily G & Fustec E, eds). Elsevier, Paris, 1998. 439-481.
- Granier L, Chesterikoff A, Chevreuil M et Létolle A (1988). Essai de bilan des polychlorobiphényles (PCB) à la station d'épuration de l'agglomération parisienne (Achères). *C.R. Acad. Sci.*, **306**, 1175-1178.
- Harner T et Bidleman TF (1998). Octanol-air partition for describing particle/gas partitioning of aromatic compound in urban air. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1494-1502.
- Loganathan BG, Irvine KN, Kannan K, Pragatheeswaran V, Sajwan KS (1997). Distribution of selected PCB congeners in the babcock street sewer district : a multimedia approach to identify PCB sources in combined sewer overflows (CSOs) discharging to the buffalo river, New York. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **33**, 130-140.

Ollivon D, Garban B et Chesterikoff A (1995). Analysis of the distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air and Soil Pollution*, **81**, 135-152.

Shannon EE, Ludwig FS et Valdmanis I. Conseil national de Recherches, Canada, rapport n°49, 1977, 38 p.

Zacharewsky TR, Berhane K, Gillesby E (1995). Detection of estrogen- and dioxin-like activity in pulp and paper mill black liquor and effluent using in vitro recombinant/reporter gene assays. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2140-2146.

5. Annexes

5.1. Résultats HAP

5.1.1. Concentrations des différents composés de HAP dans les eaux usées des émissaires arrivant à Noisy, Clichy, La Briche et Colombes au cours d'un épisode sec en mars 1999.

| | 16-17/03/1999 | | | | |
|---------------------------|---------------|------------|------------|------------|-------------|
| | Noisy RG | Noisy RD | Colombes | Clichy | La Briche |
| (ng/L) | | | | | |
| Nap | 354 | 205 | 287 | 128 | 598 |
| Ace | 0 | 0 | 24 | 17 | 0 |
| Fl | 70 | 45 | 57 | 40 | 189 |
| Phe | 181 | 223 | 101 | 134 | 430 |
| Ant | 11 | 22 | 4 | 11 | 11 |
| Flu | 80 | 110 | 36 | 101 | 58 |
| Pyr | 73 | 113 | 40 | 81 | 134 |
| Baa | 21 | 36 | 14 | 32 | 56 |
| Chr | 23 | 41 | 30 | 48 | 97 |
| Bbf | 19 | 32 | 11 | 27 | 31 |
| Bkf | 9 | 15 | 5 | 14 | 14 |
| Bap | 8 | 19 | 7 | 9 | 10 |
| Dbá | 1 | 0 | 0 | 2 | 1 |
| Bgp | 9 | 6 | 2 | 7 | 8 |
| Ind | 0 | 19 | 0 | 17 | 16 |
| Total des composés | 859 | 886 | 618 | 669 | 1653 |

5.1.2. Concentrations en HAP des eaux brutes entrant aux différents émissaires d'Achères au cours d'un épisode sec et d'un épisode pluvieux en mars 1999.

| | 16-17/03 | | | | 22-23/03 | | | |
|---------------------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-------------|------------|------------------|-------------|
| | Sèvres 1 | Sèvres 2 | Clichy Bezons | St Denis | Sèvres 1 | Sèvres 2 | Clichy Bezons | St Denis |
| | SAR | SAN | CLB | SDA | SAR | SAN | CLB | SDA |
| ng L⁻¹ | | | | | | | | |
| nap | 0 | 6 | 10 | 0 | 232 | 201 | 82 | 631 |
| ace | 0 | 0 | 0 | 12 | 22 | 42 | 15 | 28 |
| fl | 3 | 2 | 2 | 7 | 64 | 57 | 30 | 258 |
| phe | 6 | 3 | 8 | 6 | 197 | 149 | 104 | 582 |
| ant | 1 | 0 | 1 | 1 | 16 | 11 | 12 | 15 |
| flu | 4 | 3 | 7 | 19 | 167 | 121 | 105 | 148 |
| pyr | 3 | 3 | 6 | 8 | 165 | 113 | 98 | 202 |
| baa | 1 | 1 | 3 | 11 | 57 | 40 | 36 | 72 |
| chr | 0 | 2 | 5 | 13 | 73 | 41 | 50 | 11 |
| bbf | 5 | 1 | 3 | 9 | 48 | 32 | 32 | 28 |
| bkf | 0 | 1 | 1 | 1 | 29 | 21 | 18 | 21 |
| bap | 0 | 1 | 2 | 2 | 49 | 32 | 28 | 38 |
| dba | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 1 | 3 | 1 |
| bgp | 0 | 0 | 0 | 0 | 23 | 15 | 17 | 13 |
| ind | 0 | 0 | 0 | 0 | 33 | 21 | 22 | 24 |
| Total des composés | 24 | 24 | 48 | 89 | 1180 | 897 | 652 | 2072 |

5.1.3. Concentrations en HAP des eaux brutes entrant aux différents émissaires d'Achères au cours d'un épisode sec et d'un épisode pluvieux en septembre 1999.

12-13/09

13-14/09

| | Sèvres 1 Rueil | Sèvres2 Nanterre | Clichy Argenteuil | Clichy Bezons | Saint Denis | Sèvres Rueil | Sèvres Nanterre | Clichy Argenteuil | Clichy Bezons | Saint Denis |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|------------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------------|------------------|----------------|
| | SAR | SAN | CLA | CLB | SDA | SAR | SAN | CLA | CLB | SDA |
| ng/L | | | | | | | | | | |
| nap | 111 | 62 | 111 | 59 | 137 | 109 | 236 | 344 | 394 | 426 |
| ace | 0 | 0 | 0 | 13 | 17 | 341 | 532 | 0 | 54 | 27 |
| fl | 0 | 0 | 50 | 13 | 31 | 145 | 257 | 602 | 249 | 196 |
| phe | 232 | 129 | 131 | 43 | 97 | 244 | 557 | 912 | 829 | 610 |
| ant | 12 | 6 | 4 | 4 | 7 | 28 | 62 | 19 | 42 | 21 |
| flu | 471 | 170 | 62 | 49 | 75 | 302 | 533 | 877 | 462 | 271 |
| pyr | 404 | 147 | 70 | 37 | 69 | 239 | 509 | 1527 | 691 | 327 |
| baa | 137 | 32 | 31 | 17 | 24 | 103 | 185 | 319 | 187 | 123 |
| chr | 269 | 97 | 48 | 23 | 39 | 158 | 290 | 332 | 221 | 211 |
| bbf | 161 | 62 | 28 | 20 | 31 | 123 | 206 | 135 | 181 | 113 |
| bkf | 78 | 28 | 10 | 8 | 10 | 58 | 85 | 53 | 50 | 52 |
| bap | 114 | 26 | 8 | 7 | 11 | 93 | 145 | 78 | 58 | 59 |
| dba | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 6 | 0 | 0 | 4 |
| bgp | 16 | 5 | 0 | 5 | 0 | 31 | 51 | 38 | 65 | 30 |
| ind | 58 | 20 | 0 | 0 | 0 | 50 | 70 | 0 | 67 | 49 |
| Total des composés | 2063 | 784 | 552 | 299 | 546 | 2025 | 3724 | 5235 | 3550 | 2517 |

5.1.4. Flux de HAP (en $g.j^{-1}$) dans les différents émissaires en mars et en septembre

| | Sèvres 1 | Sèvres 2 | Clichy Argenteuil | Clichy Bezons | St Denis | Sèvres 1 | Sèvres 2 | Clichy Argenteuil | Clichy Bezons | St Denis |
|--------------------------|-------------|-------------|----------------------|------------------|----------|----------|----------|----------------------|------------------|----------|
| mars-99 | 16-17/03 | | chomage | 16-17/03 | | 22-23/03 | | chomage | 22-23/03 | |
| flux Total | 13 | 6 | | 39 | 37 | 540 | 262 | | 491 | 939 |
| flux 6 norme | 6 | 2 | | 10 | 13 | 161 | 71 | | 167 | 123 |
| septembre -99 | | | 12-13/09 | | | | | 13-14/09 | | |
| flux Total | 618 | 186 | 348 | 92 | 130 | 822 | 1380 | 4698 | 1833 | 833 |
| flux 6 norme | 269 | 74 | 68 | 28 | 30 | 266 | 404 | 1059 | 456 | 190 |

5.1.5. Concentrations des différents de HAP en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dans les boues des stations de Valenton, Colombes et Achères

| BOUES $\mu\text{g g}^{-1}$ | Valenton | Colombes | Achères(1) | Achères(2) | Achères(3) |
|--|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| nap | 0,22 | 0,11 | 0,11 | 0,10 | 0,16 |
| ace | 0,04 | 0,03 | 0,19 | 0,21 | 0,25 |
| fl | 0,31 | 0,12 | 0,52 | 0,48 | 0,53 |
| phe | 1,05 | 0,70 | 1,95 | 2,14 | 2,06 |
| ant | 0,09 | 0,02 | 0,13 | 0,11 | 0,12 |
| flu | 0,72 | 0,48 | 1,43 | 1,35 | 1,41 |
| pyr | 0,79 | 0,44 | 1,52 | 1,38 | 1,53 |
| baa | 0,32 | 0,17 | 0,46 | 0,41 | 0,44 |
| chr | 0,55 | 0,18 | 0,76 | 0,74 | 0,72 |
| bbf | 0,32 | 0,16 | 0,28 | 0,26 | 0,30 |
| bkf | 0,16 | 0,09 | 0,15 | 0,14 | 0,16 |
| bap | 0,27 | 0,03 | 0,21 | 0,19 | 0,24 |
| dba | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| bgp | 0,15 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |
| ind | 0,17 | 0,10 | 0,15 | 0,13 | 0,12 |
| Total des composés | 5,18 | 2,72 | 7,95 | 7,74 | 8,15 |

Les 3 résultats d'Achères concernent 3 extractions différentes du même échantillon

5.2. Résultats PCB

5.2.1. Concentrations des différents congénères de PCB dans les eaux usées des émissaires arrivant à Noisy, Clichy, La Briche et Colombes au cours d'un épisode sec en mars 1999.

| Concentration ng.L ⁻¹ | 16-17 mars | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| | Noisy RG | Noisy RD | Clichy | La Briche | Colombes |
| Composés | | | | | |
| 18 | 4,3 | 8,8 | 9,7 | 53 | 8,9 |
| 28 | 23 | 7,2 | 18 | 55 | 4,7 |
| 44 | 9,7 | 6,4 | 5,9 | 13 | 4,7 |
| 52 | 14 | 14 | 9,8 | 44 | 12 |
| 66 | 7,1 | 2,2 | 3,7 | 31 | 14 |
| 70 | 2,6 | 3,5 | 7,8 | 35 | 22 |
| 101 | 3,7 | 2,6 | 4,0 | 47 | 9,5 |
| 105 | 1,3 | 2,9 | 3,6 | 3,1 | 5,5 |
| 110 | 9,4 | 9,2 | 5,9 | 39 | 7,1 |
| 118 | 1,1 | 3,8 | 1,2 | 3,6 | 12 |
| 128 | 1,0 | 3,7 | 1,0 | 2,1 | 1,4 |
| 138 | 1,6 | 9,6 | 3,9 | 0,6 | 12 |
| 153 | 3,3 | 2,4 | 2,3 | 8,7 | 13 |
| 156 | 1,4 | 1,9 | 0,2 | 5,0 | 3,5 |
| 170 | 1,2 | 1,1 | 0,2 | 1,5 | 5,2 |
| 180 | 1,2 | 0,7 | 0,3 | 3,0 | 14 |
| 187 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | 1,9 | 1,5 |
| 195 | 0,0 | 3,0 | 0,2 | 0,4 | 1,6 |
| 206 | 0,0 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 209 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Σ7 congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) | 48 | 41 | 39 | 162 | 77 |
| PCB en équivalents aroclor | 210 | 206 | 189 | 846 | 368 |

5.2.2. Concentrations des différents congénères de PCB dans les eaux usées des émissaires arrivant à Achères au cours d'un épisode sec et d'un épisode pluvieux en mars 1999.

| Concentration <i>ngL⁻¹</i> | <u>Episode sec</u> 16-17 mars | | | | <u>Episode pluvieux</u> 22-23 mars | | | |
|--|----------------------------------|----------------|------------|----------------|---------------------------------------|----------------|------------|----------------|
| | Sèvres1 SAR | Sèvres2 SAN | ACB CLB | StDenis SDA | Sèvres1 SAR | Sèvres2 SAN | ACB CLB | StDenis SDA |
| Composés | | | | | | | | |
| αHCH | 1,4 | 0,8 | 2,1 | 0,2 | 2,1 | 1,3 | 1,9 | 0,3 |
| HCB | 2,4 | 2,8 | 1,4 | 0,6 | 2,5 | 3,4 | 4,5 | 2,5 |
| γHCH | 3,0 | 1,2 | 28 | 50 | 31 | 41 | 36 | 31 |
| pp'DDE | 2,1 | 3,4 | 1,7 | 4,2 | 2,4 | 2,0 | 4,2 | 2,0 |
| 18 | 7,6 | 8,3 | 21 | 2,6 | 7,1 | 2,5 | 8,9 | 10 |
| 28 | 2,8 | 3,2 | 27 | 5,3 | 2,4 | 12 | 51 | 5,3 |
| 44 | 8,6 | 16 | 19 | 8,1 | 5,0 | 4,6 | 41 | 16 |
| 52 | 6,9 | 15 | 48 | 15 | 4,1 | 4,0 | 52 | 23 |
| 66 | 1,8 | 8,3 | 19 | 26 | 3,4 | 3,9 | 13 | 1,4 |
| 70 | 3,2 | 13 | 25 | 13 | 8,9 | 9,2 | 35 | 4,2 |
| 101 | 2,5 | 6,9 | 15 | 14 | 3,3 | 8,9 | 17 | 5,5 |
| 105 | 5,9 | 8,1 | 31 | 24 | 6,8 | 7,6 | 18 | 13 |
| 110 | 7,9 | 13 | 12 | 20 | 5,4 | 9,1 | 18 | 11 |
| 118 | 1,6 | 2,1 | 16 | 19 | 6,1 | 1,7 | 18 | 2,1 |
| 128 | 0,7 | 1,4 | 1,3 | 0,9 | 0,3 | 0,3 | 4,1 | 1,6 |
| 138 | 3,5 | 7,1 | 17 | 3,3 | 4,9 | 5,4 | 12 | 10 |
| 153 | 6,1 | 8,1 | 43 | 23 | 6,1 | 6,4 | 17 | 9,3 |
| 156 | 0,4 | 0,9 | 4,6 | 4,1 | 0,5 | 0,2 | 1,2 | 0,5 |
| 170 | 0,8 | 1,0 | 3,8 | 6,3 | 1,2 | 1,1 | 4,2 | 2,3 |
| 180 | 4,5 | 2,1 | 3,4 | 13 | 0,1 | 2,8 | 15 | 4,7 |
| 187 | 0,3 | 1,0 | 4,8 | 1,4 | 1,1 | 1,2 | 3,1 | 2,0 |
| 195 | 0,1 | 0,7 | 2,8 | 3,7 | 0,6 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| 206 | 0,1 | 0,0 | 0,9 | 0,0 | 0,2 | 0,2 | 1,9 | 0,6 |
| 209 | 0,2 | 0,0 | 0,4 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,3 | 0,1 |
| Σ7 congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) | 28 | 44 | 169 | 93 | 27 | 41 | 182 | 60 |
| PCB en équivalents aroclor | 160 | 283 | 767 | 491 | 153 | 189 | 786 | 292 |

5.2.3. Concentrations des différents congénères de PCB dans les eaux usées des émissaires arrivant à Achères au cours d'un épisode sec et d'un épisode pluvieux en septembre 1999.

| Concentration ngL ⁻¹ | Episode sec 12-13 septembre | | | | | Episode pluvieux 13-14 septembre | | | | |
|--|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | Sèvres1 Rueil SAR | Sèvres2 Nanterre SAN | Clichy Argenteuil CLA | Clichy Bezons CLB | Saint Denis SDA | Sèvres1 Rueil SAR | Sèvres2 Nanterre SAN | Clichy Argenteuil CLA | Clichy Bezons CLB | Saint Denis SDA |
| Composés | | | | | | | | | | |
| 18 | 0,9 | 2,3 | 2,8 | 2,3 | 3,4 | 2,8 | 1,4 | 4,8 | 1,2 | 1,6 |
| 31 | 1,1 | 1,7 | 2,8 | 1,0 | 1,3 | 3,5 | 2,1 | 1,1 | 3,9 | 3,8 |
| 28 | 1,5 | 2,0 | 3,5 | 1,1 | 4,2 | 7,1 | 1,9 | 1,4 | 6,5 | 0,0 |
| 33 | 1,8 | 1,8 | 3,3 | 3,0 | 3,0 | 3,9 | 2,4 | 1,7 | 5,0 | 2,6 |
| 22 | 0,7 | 1,1 | 1,6 | 2,5 | 1,7 | 8,2 | 1,7 | 1,1 | 3,8 | 2,3 |
| 52 | 1,8 | 3,5 | 2,9 | 2,4 | 3,0 | 9,7 | 1,9 | 3,4 | 1,6 | 3,4 |
| 44 | 1,7 | 0,9 | 1,7 | 1,2 | 1,9 | 4,0 | 2,6 | 1,7 | 1,0 | 2,8 |
| 70 | 2,4 | 1,5 | 3,6 | 1,3 | 2,7 | 3,9 | 4,3 | 3,5 | 3,5 | 0,8 |
| 66 | 0,9 | 0,4 | 1,0 | 0,4 | 0,7 | 1,1 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 1,9 |
| 101 | 4,1 | 3,0 | 5,1 | 3,1 | 4,4 | 5,5 | 5,4 | 4,0 | 4,6 | 5,6 |
| 110 | 6,4 | 6,2 | 5,4 | 2,4 | 6,6 | 11,2 | 10,5 | 3,2 | 12,8 | 11,5 |
| 151 | 0,7 | 1,1 | 1,6 | 0,6 | 1,3 | 2,3 | 4,2 | 0,6 | 3,4 | 4,1 |
| 149 | 1,8 | 1,9 | 3,5 | 2,0 | 3,0 | 4,7 | 7,7 | 4,7 | 5,4 | 7,9 |
| 118 | 1,9 | 2,0 | 3,3 | 1,8 | 2,7 | 4,1 | 3,7 | 3,8 | 3,0 | 5,2 |
| 153 | 3,8 | 3,4 | 5,8 | 3,2 | 4,7 | 9,1 | 12,1 | 9,3 | 10,0 | 12,3 |
| 105 | 1,0 | 1,1 | 1,8 | 1,0 | 1,5 | 2,2 | 2,2 | 3,7 | 1,6 | 2,8 |
| 138 | 3,2 | 2,0 | 3,3 | 1,8 | 3,0 | 6,7 | 10,0 | 5,6 | 5,4 | 9,8 |
| 187 | 1,3 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 1,0 | 2,8 | 3,1 | 2,2 | 2,6 | 2,7 |
| 128 | 0,8 | 0,2 | 1,4 | 0,2 | 0,3 | 1,8 | 2,4 | 0,9 | 1,3 | 1,8 |
| 156 | 0,9 | 0,6 | 1,0 | 0,3 | 0,6 | 2,2 | 0,3 | 1,4 | 0,7 | 1,0 |
| 180 | 5,9 | 1,6 | 2,1 | 1,5 | 2,0 | 10,9 | 4,6 | 3,9 | 5,0 | 4,6 |
| 170 | 4,6 | 0,9 | 1,6 | 0,9 | 1,1 | 8,4 | 4,3 | 2,8 | 3,0 | 2,8 |
| 199 | 0,9 | 0,3 | 0,7 | 0,4 | 0,5 | 1,8 | 1,2 | 0,6 | 0,7 | 0,6 |
| 196-203 | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 1,1 | 0,7 | 0,3 | 0,4 | 4,3 |
| 195 | 0,6 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 1,2 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 3,7 |
| 194 | 1,5 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,5 | 3,5 | 1,2 | 0,7 | 0,1 | 0,8 |
| Σ7 congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) | 22 | 17,5 | 26 | 15 | 24 | 53 | 40 | 31,5 | 36 | 41 |
| PCB en équivalents aroclor | 102 | 79 | 119 | 70 | 107 | 239 | 180 | 130 | 169 | 195 |

5.2.4. Concentrations des différents congénères de PCB en μgkg^{-1} dans les boues des stations de Valenton, Colombes et Achères

| Concentration μgkg^{-1} Composés | Valenton | Colombes | Achères | | |
|---|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | Extrait 1 | Extrait 2 | Extrait 3 |
| 18 | 5,6 | 2,2 | 32 | 25 | 23 |
| 28 | 3,0 | 5,3 | 39 | 17 | 37 |
| 44 | 3,6 | 38 | 17 | 24 | 75 |
| 52 | 3,5 | 47 | 39 | 38 | 50 |
| 66 | 1,4 | 28 | 17 | 22 | 10 |
| 70 | 3,0 | 43 | 23 | 18 | 23 |
| 101 | 5,4 | 11 | 20 | 19 | 26 |
| 105 | 4,4 | 8,2 | 3,3 | 7,3 | 17 |
| 110 | 12 | 13 | 78 | 100 | 48 |
| 118 | 10 | 19 | 36 | 32 | 64 |
| 128 | 3,5 | 2,1 | 42 | 29 | 48 |
| 138 | 6,5 | 19 | 134 | 60 | 145 |
| 153 | 7,3 | 20 | 277 | 303 | 231 |
| 156 | 8,0 | 3,0 | 80 | 79 | 86 |
| 170 | 0,1 | 0,3 | 65 | 28 | 55 |
| 180 | 8,9 | 1,1 | 167 | 107 | 120 |
| 187 | 3,1 | 3,5 | 100 | 99 | 73 |
| 195 | 0,1 | 0,9 | 3,2 | 2,9 | 0,9 |
| 206 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 209 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| $\Sigma 7$ congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) | 37 | 130 | 712 | 575 | 674 |
| PCB en équivalents aroclor | 201 | 664 | 2855 | 2458 | 2848 |