



eau
seine
NORMANDIE

PROGRAMME PIREN-SEINE

Programme Interdisciplinaire de Recherche
sur l'Environnement de la Seine



La micropollution organique

dans le bassin de la Seine

Maîtriser l'impact
des molécules créées
par l'homme

Sous la direction de Marc Chevreuil

ENSEMBLE
DONNONS
vie à l'eau

Agence de l'eau

#9

L'Agence de l'eau Seine-Normandie a pour mission, conjointement avec les acteurs de l'eau, de conduire les eaux du bassin de la Seine vers le bon état écologique.

Depuis 1989, le Programme de Recherche Interdisciplinaire sur l'Environnement de la Seine (PIREN-Seine) nous aide à mieux comprendre le fonctionnement du bassin et contribue aux décisions de l'Agence.

Ce programme de recherche a apporté un éclairage décisif sur la manière dont les rivières et les zones humides participent à l'épuration de nos effluents, sur la nécessité de réduire nos rejets en phosphore pour limiter l'eutrophisation, sur l'impact attendu du changement de pratiques culturelles afin de réduire la contamination des eaux par les nitrates, etc.

Partenaire du PIREN-Seine, l'Agence de l'eau souhaite valoriser l'important travail accompli et soutenir les recherches futures en contribuant à la publication de ces travaux.

C'est l'objet de cette collection que de faire partager au plus grand nombre ces connaissances longuement mûries.

Guy Fradin

Directeur de l'Agence de l'eau Seine-Normandie

Le programme de recherche PIREN-Seine est né en 1989 de la volonté du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) de faire se rencontrer les chercheurs de diverses disciplines (une centaine de personnes appartenant à une vingtaine d'équipes) et les acteurs qui ont en charge la gestion des ressources en eau (une dizaine d'organismes publics et privés) dans cet espace de 75 000 km² constituant le bassin hydrographique de la Seine. En s'inscrivant dans la durée, tout en redéfinissant périodiquement ses objectifs et ses orientations, le programme, basé sur la confiance et le dialogue, a permis l'émergence d'une culture scientifique partagée entre gestionnaires et scientifiques. Les recherches à caractère appliqué sont menées dans un cadre coordonné privilégiant le développement de notre capacité à analyser, à comprendre et à prévoir le fonctionnement de cet ensemble régional d'écosystèmes qu'est le bassin de la Seine : comment ce territoire, avec sa géologie, son climat, sa végétation, mais aussi avec ses activités agricoles, domestiques et industrielles, fabrique-t-il à la fois le milieu aquatique lui-même et la qualité de l'eau de nos rivières et de nos nappes ?

Par un pilotage souple et participatif, le programme a su concilier, au sein d'une même démarche, les exigences d'une recherche fondamentale qui vise à fournir les clés pour comprendre, avec celles de la demande sociale qui attend des outils pour guider l'action.

Mais la demande sociale ne s'exprime pas seulement par le questionnement technique des gestionnaires. Elle passe aussi par le débat public avec les élus, les associations, les citoyens. L'état présent du milieu aquatique résulte de l'action millénaire de l'homme sur son environnement. Sa qualité future dépendra de ce que nous en ferons ; ce qui appelle un débat sur la manière dont nous voulons vivre sur le territoire qui produit l'eau que nous buvons, compte tenu des contraintes que nous imposent la nature et la société. L'ambition du PIREN-Seine, en tant que programme de recherche publique engagé, est aussi d'éclairer un tel débat. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris la publication de cette collection de travaux. Elle veut offrir aux lecteurs, sur les sujets porteurs d'enjeux en matière de gestion de l'eau, les clés de la compréhension du fonctionnement de notre environnement.



Jean-Marie Mouchel et Gilles Billen

Direction du Programme PIREN-SEINE

La collection du programme PIREN-SEINE

Cette collection analyse différents aspects du **fonctionnement du bassin de la Seine** et de ses grands affluents, soit 75 % du territoire d'intervention de l'Agence de l'eau Seine-Normandie. D'autres programmes, en liaison avec le PIREN-Seine, s'intéressent à des régions ou des problématiques différentes. Ainsi Seine-Aval se focalise sur l'estuaire de la Seine et édite une collection similaire depuis 1999.



#1 - Le bassin de la Seine



#2 - L'hydrogéologie



#3 - La pollution par les nitrates



#4 - Le peuplement de poissons



#5 - L'agriculture



#6 - L'eutrophisation des cours d'eau



#7 - Les métaux



#8 - La contamination microbienne



#9 - La micropollution organique

D'autres fascicules sont à paraître dans les domaines suivants : les zones humides, les pesticides, l'histoire de Paris, les petites rivières urbaines et les risques écotoxicologiques.

La couleur de chaque fascicule renvoie à l'un des quatre objectifs principaux de l'Agence de l'eau :

- Développer la gouvernance, informer et sensibiliser sur la thématique de l'eau
- Satisfaire les besoins en eau, protéger les captages et notre santé
- Reconquérir les milieux aquatiques et humides, favoriser la vie de la faune et de la flore
- Dépolluer, lutter contre les pollutions de l'eau et des milieux aquatiques

La micropollution organique

dans le bassin de la Seine

Auteurs :

CHEVREUIL M.¹, BLANCHARD M.¹, DARGNAT C.¹, GASPERI J.², GOURLAY C.³, LORGEUX C.², MOILLERON R.²,
MOREAU-GUIGON E.¹, OLLIVON D.¹, TEIL M.-J.¹, MOUCHEL J.-M.⁴



RÉSUMÉ

Représentant 14 % de la superficie du territoire, le bassin versant de la Seine supporte 26 % de la population française et 40% des activités industrielles. Il concentre ainsi une proportion importante de sources de contamination en micropolluants organiques, notamment en région Île-de-France. Il est donc particulièrement important de s'intéresser au devenir des nombreux contaminants organiques dans cette région. Etant donné le grand nombre de ces molécules, ce document est focalisé sur trois groupes d'importance majeure.

Le premier groupe étudié concerne des molécules dont l'emploi est aujourd'hui interdit mais qui sont très rémanentes et constituent une pollution qualifiée « d'historique ». L'exemple type est la famille des polychlorobiphényles (PCB) synthétisés à partir des années 1930 et essentiellement utilisés pour leurs propriétés isolantes dans tous les matériaux et équipements électriques. Bien qu'interdits d'usage, ils sont toujours présents dans l'environnement et peuvent encore contaminer les êtres vivants. Ils sont inscrits sur la liste des polluants organiques persistants (POP*), établie dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Celle-ci rassemble des composés caractérisés par trois critères : persistance, bioaccumulation, toxicité (critères PBT*).

Le second groupe est celui de molécules de synthèse ayant actuellement des usages très diversifiés dans l'industrie et dans nos activités les plus courantes. Cette vaste catégorie inclut des produits comme les nonylphénols, agents tensio-actifs entrant dans la composition des lessives et des produits moussants. D'autres, tels les polybromés, sont essentiellement utilisés dans les appareils électroniques et matériaux pour leurs propriétés ignifugeantes. Nous nous concentrerons sur la famille des phtalates, des plastifiants utilisés dans l'industrie des matières plastiques et des résines.

Le dernier groupe est constitué d'autres composés produits involontairement, comme les dioxines lors de la fabrication du trichlorophénol, un agent de protection du bois, ou encore l'hexachlorobenzène par la production des solvants chlorés, de caoutchouc et par l'incinération de déchets. Dans cette catégorie, nous présenterons en détail le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) produits par tous les processus de combustion (industrie, chauffage, transport...), y compris les combustions naturelles comme les feux de forêt. Certains de ces composés ont été inscrits par le Parlement Européen sur la liste des 33 substances dangereuses prioritaires dans le domaine de l'eau.

Pour appréhender la vulnérabilité des écosystèmes soumis aux pressions anthropiques et en particulier définir des seuils de rejets de micropolluants dans les écosystèmes, il est nécessaire de mieux comprendre les relations entre les différentes variables chimiques et biologiques qui caractérisent le milieu récepteur, qui influent sur le transport des molécules, leur stabilité dans l'environnement, que les processus de dégradation soient physiques (photolyse, dégradation thermique), chimiques ou biologiques.

SOMMAIRE

7 Introduction

9 RÉGLEMENTATION RELATIVE AUX SUBSTANCES DANGEREUSES

LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB)

10 **PCB : une nuisance du passé toujours présente**

11  Des composés persistants, bio-accumulables et toxiques

11  Une restriction progressive de leur emploi

12 COMMENT SE CARACTÉRISENT LES PCB ?

13  Evolution de la contamination par les PCB : des résultats contrastés

15  Le cycle des PCB dans l'environnement contrôlé par leurs caractéristiques physico-chimiques

16 TOXICITÉ DES PCB ET SEUILS DE TOLÉRANCE

18  Les émissions de PCB dans le bassin de la Seine

19  Comportement des PCB dans une station d'épuration urbaine

21  Contamination des compartiments environnementaux

26  Pour conclure sur les PCB

LES PHTALATES

28 **Les phtalates dans le bassin de la Seine**

29  Des contaminants longtemps ignorés

30 COMMENT SE CARACTÉRISENT LES PHTALATES ?

31  Où les trouve t'on ?

32  De nombreux effets toxiques

33  Valeurs de référence pour la toxicité

34  Modes de dispersion dans l'environnement

35  Emissions vers le milieu aquatique

 Contamination du compartiment atmosphérique sur le bassin de la Seine

38  Contamination des eaux de surface du bassin de la Seine

41  Pour conclure sur les phtalates

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES* POLYCYCLIQUES (HAP)

42 **Les HAP : une pollution omniprésente inévitable**

43  Origine des HAP et évolution des émissions à l'échelle globale

45 COMMENT SE CARACTÉRISENT LES HAP ?

48  Toxicité des HAP

49  Les HAP dans le bassin de la Seine

54  Contamination des rivières

58  Bilan de la circulation des HAP

59  Pour conclure sur les HAP

60 Conclusion

62 Bibliographie

INTRODUCTION

Les activités humaines sont à l'origine de la diffusion d'une multitude de micropolluants organiques dans l'environnement. Au cours de chacune des dernières années, plus d'un millier de nouvelles molécules a été mis sur le marché. Leurs usages sont extrêmement diversifiés (solvants, surfactants, médicaments, pesticides, plastifiants, cosmétiques, retardateurs de flammes, etc.) et parfois multiples pour une molécule donnée.

En fonction de leurs types d'utilisation et de leurs propriétés (dégradabilité, volatilité, solubilité...), ces molécules vont se disperser dans les différents compartiments de l'environnement. Même si des séries de mesures n'existent pas dans tous les environnements de la planète, on est en droit de suspecter que ces molécules, ainsi que leurs métabolites, envahissent petit à petit notre environnement, à l'échelle locale comme à l'échelle globale. Le fait est avéré pour certaines d'entre elles. Les pesticides chlorés se sont notamment répandus sur toute la planète, affectant particulièrement la faune arctique.

Ces composés sont généralement décelés dans l'environnement à des concentrations très faibles, très inférieures à celles qui génèrent des effets toxiques ou indésirables immédiats sur les êtres vivants. Il existe cependant une suspicion d'effets cancérigènes, mutagènes, tératogènes et perturbateurs endocriniens chez les organismes aquatiques qui sont soumis tout au long de leur vie à des cocktails de ces substances. Dans l'environnement aquatique, y compris le bassin de la Seine, des dégradations de l'ADN ont été mises en évidence sur des mollusques ou des poissons, et des perturbations endocriniennes sont également avérées aujourd'hui dans des milieux perturbés par les activités humaines.

L'homme lui-même n'est pas épargné. Des études réalisées au Danemark en milieu urbanisé, concernant l'influence de perturbateurs endocriniens potentiels sur la qualité du sperme humain, ont montré que la moyenne des concentrations de spermatozoïdes dans le sperme humain est passée de 133 millions par ml en 1938 à 66 millions par ml en 1990. Ceci est très préoccupant dans la mesure où la fertilité commence à être affectée en dessous de 40 millions par ml. L'augmentation des fréquences de cancer dans notre société, notamment les cancers mammaires et les cancers des testicules, est un fait. Bien qu'il soit rare de pouvoir faire le lien avec l'exposition à un contaminant particulier, la dissémination de substances chimiques dans l'environnement constitue un facteur de risque, qui justifie pleinement qu'une attention particulière soit portée au devenir de ces substances xénobiotiques*, et que des interdictions ou restrictions d'emploi soient décrétées dans certains cas.

Plusieurs protocoles internationaux portant sur les pollutions transfrontalières ont été ratifiés au cours des dernières décennies telle la convention de Bâle sur les pollutions par voie aérienne ou des conventions destinées à la protection d'un milieu donné comme la convention OSPAR (convention pour la protection de l'Atlantique du Nord-Est) qui concerne directement le bassin de la Seine. Ces conventions intègrent des obligations relatives aux micropolluants organiques: suivi des usages et de la contamination du milieu, diminution des émissions.

L'adoption de la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE) renforce les orientations communautaires relatives au bon état des écosystèmes aquatiques. En particulier, l'article 16 de cette directive vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement, voire arrêter totalement les rejets et émissions de substances prioritaires en fonction de leur dangerosité. Une action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées*, a été lancée dans chaque région française en 2002. Les substances polluantes recherchées incluent notamment les 33 substances prioritaires définies par la DCE et ses textes complémentaires. Des normes de qualité environnementale ont été établies ou sont en cours d'établissement pour ces substances.

Le règlement européen REACH (enRegistrement, Evaluation et Autorisation des substances CHimiques) a pour but une meilleure protection vis-à-vis des substances intentionnellement produites. Il impose de nouvelles obligations aux industriels producteurs et utilisateurs de substances chimiques qui doivent dorénavant fournir les informations permettant d'évaluer les risques liés à ces substances et à leur utilisation dans un cadre plus strict permettant l'échange d'informations. Ce règlement ne peut s'appliquer aux substances qui ne sont plus produites ni aux substances produites involontairement.

Un grand nombre de ces molécules volontairement ou involontairement produites par l'homme sont peu volatiles, à l'exception des solvants. On parle généralement de molécules organiques semi-volatiles, elles peuvent se volatiliser progressivement dans l'atmosphère à partir de produits finis, de surfaces liquides ou lors de combustions. Les plus stables d'entre elles peuvent donc diffuser dans l'atmosphère, sous forme gazeuse ou particulaire, puis atteindre les masses nuageuses avant d'être entraînées vers la surface terrestre ou les milieux aquatiques par les retombées atmosphériques. Des cycles de volatilisation et de dépôt au niveau du sol peuvent ainsi être entretenus pour les composés les plus persistants, ce qui explique que certains d'entre eux vont se propager sur de très longues distances, loin de leurs points d'émission. En conséquence, les sols et les masses d'eau océaniques constituent des réservoirs diffus secondaires très importants.

Dans le présent fascicule, nous avons retenu trois groupes basés sur les sources et usages des produits : les polychlorobiphényles (PCB), les phtalates et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Bien que leur présence soit préoccupante, nous n'avons pas retenu le groupe des substances médicamenteuses car trop peu de données existent aujourd'hui à l'échelle du bassin de la Seine pour qu'une synthèse puisse être produite.



Réglementation relative aux substances dangereuses

A L'ÉCHELLE EUROPÉENNE

La directive européenne 76/464/CEE du 4 mai 1976 détermine une réglementation générale pour la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la communauté. Il y a plus de 150 substances, lesquelles sont réparties en deux listes :

- liste I : substances dont la pollution est à supprimer ;
- liste II : substances dont la pollution est à réduire.

La Directive Cadre européenne sur l'Eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000 renforce ces textes en axant l'action prioritaire des états membres sur une liste de 33 substances prioritaires. Leurs rejets, pertes et émissions sont à réduire d'ici 2015, et à supprimer dans un délai de 20 ans à compter de la parution de la directive fille, pour les substances classées prioritaires et dangereuses.

A L'ÉCHELLE NATIONALE

Le cadre national est défini par le programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses. Il est décrit dans plusieurs textes comme le décret n° 2005-378 du 20 avril 2005. Ce programme décline une action nationale de recherche (dite RSDE) et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau essentiellement par les installations classées. Il vise à dresser un diagnostic des rejets de substances dangereuses à l'échelle nationale et à en réduire les émissions.

À cela, s'ajoute le plan national santé-environnement qui vise la prévention des risques sanitaires dus aux pollutions des milieux de vie. Ainsi, l'usage de nombreuses substances est interdit ou restreint par des réglementations spécifiques.





PCB : une nuisance du passé toujours présente

Les polychlorobiphényles (PCB), produits largement utilisés dans l'industrie dès la première moitié du XX^e siècle, ont vu leur utilisation progressivement restreinte puis stoppée en raison de leur nocivité. Toutefois, leur présence restant une réalité dans le bassin de la Seine, il est important de comprendre leurs flux de circulation et leur rémanence, et d'en étudier les impacts sur le milieu.



Des composés persistants, bio-accumulables et toxiques

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des produits organiques* de synthèse, aromatiques* et chlorés, produits en masse à partir des années 1930 pour être utilisés principalement comme isolants dans les équipements électriques mais aussi comme solvants, plastifiants et additifs de fluides hydrauliques ou caloporteurs. Ils ont été synthétisés sous forme de mélanges industriels, sous lesquels ces produits sont les plus connus du public : Aroclor et Askarel (Etats-Unis) -les mélanges Aroclor sont les plus répandus dans le monde-, Chlophen (Allemagne), Phénochlor et Pyralène (France). Ces mélanges n'ont pas une composition unique, ils comportent de 20 à 70 % de chlore. Bien qu'ils ne soient plus fabriqués, ces composés sont encore présents dans l'environnement car leur rémanence est grande.

Les PCB sont inscrits sur la liste des polluants organiques persistants (POP) établie dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Cette liste rassemble 12 composés ou familles de composés dont les critères PBT sont préoccupants. La Communauté Economique Européenne (CEE) a ajouté à cette liste le chlordécone*, l'hexachlorocyclohexane*, l'hexabromobiphényle* et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont il sera question plus loin dans ce document.

Une restriction progressive de leur emploi

Les PCB ont surtout été utilisés comme isolants dans les fluides diélectriques, pour les transformateurs et les condensateurs ainsi que dans les fluides hydrauliques ou caloporteurs. Leurs emplois comme plastifiants ont été très variés : résines plastiques, encres, adhésifs et même le chewing-gum dans les années 1950.

Les risques que génèrent les PCB ont été mis en lumière moins de dix années après le début de leur production industrielle massive. Les symptômes de type chloracnée et dommages au foie pouvant entraîner la mort avaient été mis en évidence auprès de travailleurs, mais aucune suite n'avait été donnée à cette première alerte.

C'est à la fin des années 1960 qu'une deuxième alerte est lancée par un chercheur suédois qui, s'intéressant à la contamination des organismes vivants de la Baltique par des pesticides organochlorés, découvre la présence de PCB. Dans les années qui suivent, la présence de ces composés dans des environnements éloignés de sources industrielles est confirmée dans plusieurs pays du nord comme le Canada ou l'Ecosse. En 1968, se produit une intoxication massive au Japon, dite maladie «Yusho», suite à la consommation d'huile contaminée par des PCB.

Ces éléments inquiétants et confirmés à l'échelle planétaire ont amené l'OCDE à prendre une décision en 1973. Elle demandait à ses états membres de limiter les usages des PCB aux seuls usages en circuit fermé, comme fluides diélectriques et pour quelques applications industrielles de transport de chaleur et de pression, d'arrêter tout usage dispersif*, de contrôler la production, l'importation et l'exportation de ces produits. La production de PCB sera définitivement arrêtée dans les années 1970 ou 1980 selon les pays. Par la suite, en 1987, considérant que les diminutions de concentrations dans l'environnement n'étaient pas suffisamment marquées, sauf dans certains cas particuliers, et que les PCB peuvent se transformer en dioxines et furannes lors d'incendies, l'OCDE décide l'abandon de tous les usages de PCB.

En 1985, le PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) se saisit du problème des POP (polluants organiques persistants). Dans la convention de Stockholm de 2001, ratifiée par plus de 150 pays, le PNUE définit le cadre réglementaire et diffuse de nombreux conseils par lesquels tous les états signataires doivent inventorier tous leurs stocks de POP et les éliminer d'une manière écologiquement rationnelle. Une exception est faite pour le DDT dont les propriétés insecticides ont été reconnues comme indispensables dans certaines circonstances, mais le plan prévoit notamment que tous les PCB encore en stock ou en usage soient éliminés avant 2028.

En France, les décisions concernant l'utilisation de PCB ont été prises en cohérence avec les décisions de l'OCDE et la réglementation européenne, avec quelques délais parfois. Les usages dispersifs ont été interdits par l'arrêté du 8 juillet 1975. Un décret ministériel en février 1986 a restreint l'utilisation des PCB aux équipements déjà en service. Enfin, en février 2003, en application d'une directive européenne de 1996 (CEE-1996/59), est publié un arrêté planifiant l'élimination de tous les appareils contenant des PCB avant fin 2010, compte tenu des capacités des usines capables de détruire ces composés en toute sécurité. Le bilan de cette vaste opération de décontamination du territoire n'est pas encore disponible.

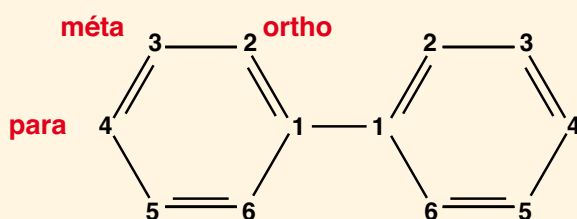
Comment se caractérisent les PCB ?

Les PCB sont constitués d'un noyau biphenyle sur lequel sont fixés 1 à 10 atomes de chlore en position variable. Leur formule générale est $C_{12}H_{10-x}Cl_x$. Selon le nombre et la position des atomes de chlore, il existe en théorie 209 congénères qui se distinguent entre eux par des caractéristiques particulières. Chaque PCB est ainsi usuellement défini par un numéro entre 1 et 209, selon la nomenclature de l'IUPAC*.

Bien que dessinés à plat sur le schéma figure 1, pour la plupart des PCB les deux cycles ne sont pas dans le même plan, car la présence d'atomes de chlore autour de la liaison centrale tend à la rigidifier dans une position non-coplanaire. Cependant, certains des PCB sont susceptibles de pivoter autour de la liaison centrale pour adopter une conformation plane. On constate que ces molécules sont les plus toxiques avec des effets analogues à ceux des tétrachloro-dibenzo-para-dioxines* qui ont également une structure plane. Ces congénères figurent heureusement parmi les moins abondants dans les mélanges industriels comme dans les matrices environnementales, milieux et organismes vivants. L'usage actuel est d'exprimer les concentrations en congénères individuels ou comme la somme des concentrations de 7 congénères, dits PCB indicateurs, qui sont les plus concentrés dans la plupart des échantillons environnementaux (eau, sédiment, échantillons biologiques).

Les 7 congénères considérés sont le PCB-28 (2 atomes de chlore), le PCB-52 (4 atomes de chlore), les PCB-101 et 118 (5 atomes de chlore), les PCB-138 et 153 (6 atomes de chlore), et le PCB 180 (7 atomes de chlore). Ils ne constituent qu'une fraction de la totalité des PCB présents. Par exemple, les 7 congénères ne représentent que 15% en masse de l'aroclor 1242 (mélange industriel à 42% de chlore), 28% de l'aroclor 1254 (mélange à 54% de chlore) ou 30% de l'aroclor 1260 (mélange à 60% de chlore). Les mélanges industriels produits par différentes firmes dans le monde ont des compositions très proches à pourcentage total de chlore identique.

Les concentrations environnementales ont longtemps été exprimées en PCB totaux définis par référence à des mélanges industriels de composition déterminée (en général un aroclor ou un mélange d'aroclor). Si ce dernier mode d'expression ne donnait qu'une vague représentation de la composition, il avait l'avantage d'être plus représentatif du niveau de contamination réel dont les 7 congénères indicateurs ne représentent en général que 20 à 25 % de la quantité totale. Ces méthodologies variables au cours des dernières décennies compliquent singulièrement l'étude de l'histoire de la contamination de l'environnement ainsi que la mise en évidence de tendances sur le long terme.



Formule générale : $C_{12}H_{10-x}Cl_x$

Figure 1 : Structure chimique des PCB. Il existe 209 façons différentes de placer des atomes de chlore sur les 10 positions possibles, de type «para», «meta» ou «ortho».

Evolution de la contamination par les PCB : des résultats contrastés

La production mondiale de PCB a été estimée à 1,7 million de tonnes entre 1929 et 1989, date à laquelle la plupart des industries des pays occidentaux ont arrêté la synthèse de ces molécules. Aujourd'hui, le PNUE estime que moins de 20% des PCB susceptibles d'être éliminés ont été détruits dans des installations habilitées.

Le volume stocké représente encore de nos jours une source potentielle de contamination de l'environnement. C'est pourquoi il fait l'objet d'un inventaire à l'échelle mondiale et doit être ensuite éliminé.

Cependant, dès la fin des années 1980, plus du tiers de la production était déjà dispersé dans l'environnement [Tanabe et al., 1983] tandis que le reste était stocké dans des équipements en service mais aussi en décharge, constituant ainsi un réservoir potentiel d'apport et de maintien du niveau de pollution de fond.

Quelques cas remarquables de diminution des teneurs en PCB dans l'environnement sont connus.

En mer Baltique, où l'alerte initiale avait été donnée, le suivi de plusieurs populations animales a permis de démontrer une très forte diminution des concentrations dans différents poissons ou des œufs de guillemots, d'un facteur 4 entre 1970 et 1982, puis une diminution plus lente mais régulière pour atteindre un facteur environ 8 en l'an 2000. En particulier, les trois espèces de phoques de la Baltique se sont progressivement développées de nouveau, suite à l'effort accompli.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'autres séries de données aussi fournies sur de longues durées.

La convention d'Helsinki pour la protection de la Baltique date de 1974. C'est l'une des plus anciennes conventions internationales visant à la protection d'un environnement régional menacé. Il est clair que ce type de convention internationale est très favorable au développement de politiques environnementales et contribue fortement à l'organisation de leur suivi.

Les PCB sont assez volatils. De ce fait, les transferts de contamination par voie gazeuse sont tout à la fois un mécanisme majeur de la contamination de la planète et un problème pour la conservation des banques d'échantillons, qui n'ont pas toujours été maintenues à l'abri de l'air à l'époque de leur constitution. Des

analyses d'échantillons de sols collectés au long du XX^e siècle [données anglaises, Lead et al., 1997] montrent les plus fortes teneurs dans les années 1960, puis une diminution de tous les PCB, plus rapide pour les PCB les plus volatils. Ces éléments confirment le rôle du transport atmosphérique sur le devenir des PCB et l'hypothèse de la réémission à partir des sols des PCB les moins chlorés et les plus volatils.

Les archives sédimentaires naturelles (sédiments lacustres, tourbières, carottes* de glace) sont un autre moyen pour obtenir des signaux venant du passé.

Un travail récent sur le lac Greifensee [Zennegg et al., 2007], dans la région de Zürich, confirme les tendances que les analyses de sols anglaises avaient commencé à mettre en évidence, à savoir un très fort accroissement du niveau de contamination en PCB entre 1950 et 1975 (atteignant plus de 150 µg/kg de 7-PCB) suivi d'une rapide diminution des teneurs (4 à 8 µg/kg de 7-PCB seulement dans les années 1990).

Des données issues du lac Arbersee en forêt bavaroise indiquent également un maximum dans les années 1960, mais il est suivi d'une plus faible diminution [Brückmeier et al., 1997].

Dans le Nord-Ouest de l'Angleterre également, à 30-40 km de grands centres urbains, une carotte de tourbe montre un fort accroissement culminant dans les années 1960 et suivi d'une faible diminution au cours de la période plus récente. Mais dans une carotte de glace collectée dans le grand nord canadien, (Agassiz ice cap, 80° de latitude nord) loin de toute source de contamination, le flux d'accumulation est presque constant depuis 1965, de l'ordre de 0,3 µg/m²/an en PCB totaux, le signal de la fin des années 60 étant à peine perceptible (programme AMAP, Arctic Assessment and Monitoring Programme).

S'il paraît donc clair que la contamination par les PCB a culminé dans les années 1960 en Europe, il n'est pas partout évident que les politiques mises en œuvre à partir des années 1970 aient eu les effets escomptés dans tous les milieux et dans toutes les régions.

Le suivi de la contamination atmosphérique a été mis en place à l'échelle européenne à la suite de la convention de Genève (1979) sur les pollutions atmosphériques

LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB)

transfrontières. Cette convention a donné naissance au programme de suivi EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme). Bien que motivés au départ par la question des pluies acides, les travaux induits par cette convention s'ouvriront à d'autres composés, notamment les POP, ce qui sera acté par le protocole d'Aarhus en 1998. Ainsi, des séries de données de retombée atmosphérique ou de concentrations dans l'air dans des stations positionnées pour être «exemptes de sources de contamination proches» sont disponibles à partir de 1995, soit bien après la période de contamination supposée la plus élevée.

De fait, peu de tendances temporelles peuvent être mises en évidence. Dans une station donnée, les

concentrations dans la pluie ont diminué, en teneur de fond, de 0,5 à 0,3 ng/L de 7-PCB en 10 ans (1996-2006). Mais dans une autre, la retombée de PCB est particulièrement intense au cours de quelques courtes périodes de quelques mois réparties aléatoirement au cours des 10 années de suivi (source : banque de données EMEP). Quelle que soit l'échelle, planétaire ou réduite au nord de l'Europe, à laquelle on observe l'évolution, il est difficile aujourd'hui de tirer des tendances complètement généralisables.

On note que toutes les stations EMEP produisant régulièrement des données de PCB sont situées en Europe du nord. Il n'existe aucune station active en France ou en Europe du sud.

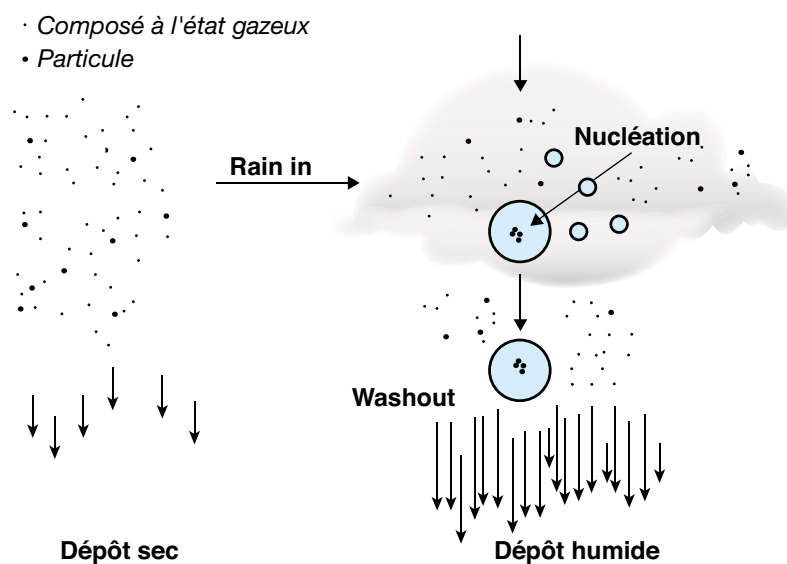


Figure 2 : Modes de dépôt atmosphérique.

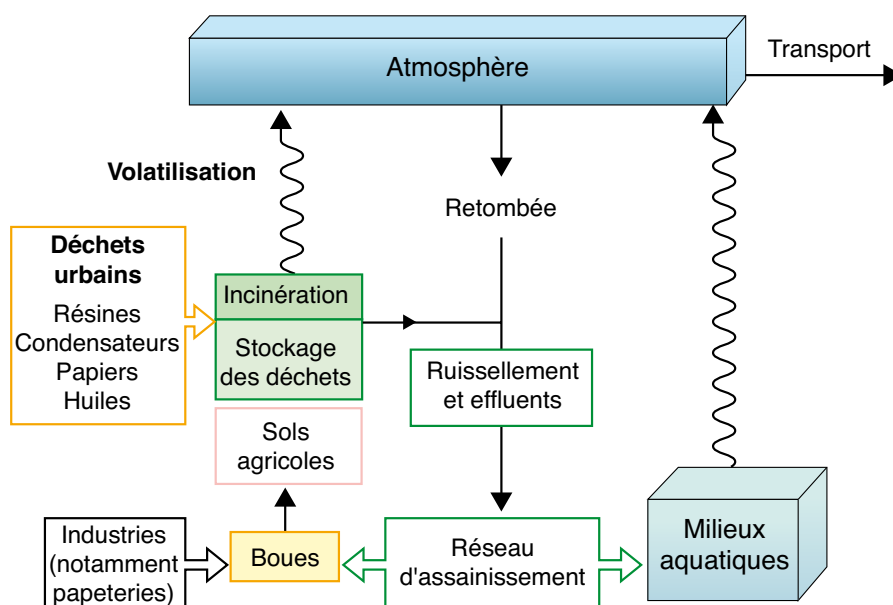


Figure 3 : Cycle des PCB dans l'environnement.

Le cycle des PCB dans l'environnement contrôlé par leurs caractéristiques physico-chimiques

Ces composés sont persistants. Comme explicité page 12, les propriétés physico-chimiques des PCB varient selon le nombre et la position des atomes de chlore.

En règle générale, ces propriétés évoluent avec le degré de chloration, qui augmente leur stabilité. Ainsi, les molécules les plus chlorées sont les plus stables physico-chimiquement et ne sont pas biodégradables.

Le PCB à 10 atomes de chlore résiste à des températures de l'ordre de 1000°C. Les PCB résistent à la biodégradation à partir de 4 atomes de chlore. Leur solubilité aqueuse qui est généralement faible, diminue avec le nombre d'atomes substitués (de 6 à 10^{-6} mg/L). Le logarithme du coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$) varie de 4,84 pour les congénères les moins chlorés à 7,55 pour les plus chlorés, en relation avec leur caractère fortement lipophile. Plus ce coefficient est élevé plus le composé aura tendance à s'accumuler dans les corps gras ainsi qu'à se fixer sur les sédiments.

Comme la plupart des polluants organiques persistants, les PCB sont peu volatils mais leur pression de vapeur saturante* varie de 0,031 à 14,7 mPa, les plus volatils étant les moins chlorés, ce qui leur permet de se volatiliser vers l'atmosphère. Les PCB peuvent ainsi être introduits dans l'environnement par volatilisation passive à partir d'anciens équipements électriques, de déchets urbains, de matières plastiques mises en décharge mais aussi par l'incinération de déchets. La mise aux normes du parc des incinérateurs ces dernières années a fortement contribué à une réduction des émissions atmosphériques.

Une partie du dépôt des PCB se produit également par temps sec sous forme de particules, par gravité ou piégeage des aérosols sur les sols ou la végétation.

En milieu urbain, les précipitations se contaminent de nouveau au contact des surfaces imperméables (chaussées, toitures), en entraînant les dépôts atmosphériques de temps sec vers les eaux de surface.

Des cycles de volatilisation suivis de dépôt dits effet «sauterelle» se produisent de façon répétée entre la surface terrestre et l'atmosphère et peuvent ainsi contribuer au transport de ces contaminants sur de très longues distances. Un phénomène de condensation d'échelle planétaire favorise le piégeage des PCB dans les milieux les plus froids (pôles, hautes montagnes). Des concentrations de l'ordre de 0,5 ng/L ont été mesurées dans les glaces de l'océan Arctique (Melnikov et al., 2003) alors même que le niveau de contamination de certains mammifères de l'Arctique est très préoccupant.



Toxicité des PCB et seuils de tolérance

ANALYSE DE LA TOXICITÉ DES PCB

Les êtres vivants peuvent être contaminés par contact cutané, par voie respiratoire ou par voie digestive. Les PCB sont pour une part métabolisés par certains systèmes enzymatiques, notamment celui du cytochrome P-450 (Blanchard et al., 1999) mais du fait de leur grande affinité pour les lipides, ils tendent à s'accumuler dans le tissu adipeux où ils constituent une réserve potentiellement dangereuse.

La toxicité des PCB varie suivant le nombre et la position des atomes de chlore. En règle générale, les congénères à configuration plane comportant au moins quatre chlore en position 2, 3, 7 et 8, sont les plus toxiques. Des effets de toxicité cutanée, en particulier la chloracnée ont été décrits (Piérard et al., 2005). Quelques cas d'empoisonnement de plusieurs centaines de personnes sont bien connus (exposition industrielle en Virginie, catastrophe de Seveso en Italie, consommation d'huiles frelatées au Japon et à Taiwan). La chloracnée peut être due aux PCB ou aux dioxines.

Les PCB peuvent également perturber les activités hormonales. Ils ont des effets œstrogéniques démontrés chez les mammifères (Sharpe et Irvine, 2004). Ils sont également impliqués dans certains cas d'hypothyroïdie (oiseaux, mammifères). D'autre part, comme ils sont inducteurs de l'activité des monooxygénases à cytochrome P-450, les PCB sont suspectés de provoquer des altérations du métabolisme conduisant à des effets mutagènes ou cancérogènes.

Pour évaluer la toxicité de ces produits, les doses létales* (DL) ont longtemps été utilisées. Ainsi, la DL 100 du PCB 169, l'un des PCB plans les plus toxiques, est de 500 µg/kg de poids corporel chez la souris.

On utilise maintenant des études basées sur des taux d'ingestion journaliers appliqués dans la durée, qui s'entendent pour une espèce, un mode d'administration et un effet donnés. Citons par exemple le No Adverse Effect Level (NOAEL) chez le rat du congénère 153, le PCB le plus abondant dans les organismes vivants, pour des effets neurotoxiques : 34 µg ingérés par kg de poids corporel et par jour (Chu et al., 1996).

La toxicité peut aussi être exprimée par comparaison avec celle de la 2,3,7,8-tetrachloro dibenzo-p-dioxine (TCDD) qui est le composé organique chloré le plus toxique connu et dont les effets sont proches de ceux de certains PCB. Les équivalents toxiques (TEF) à la 2,3,7,8-TCDD représentent le rapport entre la toxicité d'un composé et celle de la 2,3,7,8-TCDD. Selon l'OMS, les TEF s'échelonnent de 0,1 à 0,0003 pour les PCB sans chlore en position ortho et sont estimés à 0,00003 pour les PCB avec un chlore en position ortho. Les deux PCB ayant les TEF les plus élevés (PCB-126 et PCB-169) peuvent constituer jusqu'à 0,5% de certains mélanges industriels. Un ordre de grandeur de TEF global pour un mélange industriel est de 10^{-5} .

Cependant, le risque sanitaire représenté par les PCB qui sont beaucoup plus concentrés, est comparable à celui des dioxines qui sont rencontrées dans l'environnement à des niveaux très faibles : quelques dizaines de fg/m³ dans l'atmosphère en Europe, sauf accident.

PRINCIPES GÉNÉRAUX D'ÉVALUATION DES RISQUES

L'évaluation des risques a permis de fixer des valeurs limites dans les différents compartiments de l'environnement : air, eau, sols et également dans les aliments. Deux cas différents peuvent se présenter selon que l'effet est de type déterministe (effet systémique avec seuil) ou probabiliste (effet cancérogène sans seuil).

Dans le premier cas, le seuil est déterminé à partir de données expérimentales chez l'animal qui fournissent la plus haute dose sans effet toxique (NOAEL en anglais). Cette dose est ramenée au poids corporel de l'être humain. Puis, l'OMS préconise d'appliquer des facteurs de sécurité :

- un premier facteur 10, pour extrapoler de l'animal à l'homme ;
- un second facteur 10, pour tenir compte de la variabilité de la sensibilité des individus au sein de l'espèce humaine ;
- un facteur supplémentaire 10, pour certains effets tels la tératogenèse ;
- enfin, un facteur de 1 à 10, si les données expérimentales sont insuffisantes.

On aboutit ainsi à un facteur de sécurité de 1 000 à 10 000.

Dans le second cas, on détermine un excès de risque qui correspond au supplément de décès dans une population après une exposition donnée, par rapport à la mortalité usuelle. On introduit ainsi directement dans le calcul de la norme la notion de risque acceptable, ce qui implique des considérations sociétales et politiques.

SEUILS DÉFINIS POUR LES PCB

Différents seuils de tolérance en 7-PCB ont été édictés concernant la consommation courante :

- eau potable : $< 0.5 \mu\text{g/L}$ (J.O. du 03/08/1989) ;
- muscle de poisson : $< 2 \text{ mg/kg}$ de poids frais (J.O. du 26/02/1988) ;
- produits alimentaires gras : $< 200 \text{ ng/g}$ (J.O. du 26/02/1988).

Il existe également un seuil pour les boues d'épuration destinées à l'épandage agricole : $0,8 \text{ mg/kg}$ de poids sec (J.O. du 31/01/1998). La quantité maximale de 7-PCB qui peut être appliquée sur un sol pour une période de 10 ans est de $1,2 \text{ mg} / \text{m}^2$.

Les émissions de PCB dans le bassin de la Seine

EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Dans le cadre des engagements internationaux de la France, le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) est chargé de fournir des estimations atmosphériques annuelles des émissions de PCB, comme d'autres contaminants. Le CITEPA établit les émissions à partir de l'utilisation des différents combustibles dans les différents secteurs de l'économie. La forte diminution du secteur «transformation d'énergie» est due aux progrès réalisés dans l'équipement des incinérateurs d'ordures ménagères, les facteurs d'émission utilisés ayant diminué de plus de 99% au cours des 20 dernières années (source OMINEA). Aujourd'hui c'est, selon le CITEPA, le secteur résidentiel qui constitue la plus forte source d'émissions de PCB par combustion : la combustion du bois produirait à elle seule 18 kg de PCB par an. On attribue à ce combustible un facteur d'émission 50 fois plus élevé qu'aux combustibles les moins émetteurs.

A partir des émissions régionalisées proposées par le CITEPA pour l'année 2000, et des rapports annuels d'émissions nationales, l'évolution des émissions estimées sur le bassin de la Seine a pu être reconstituée.

Cependant, d'autres sources d'émission vers l'atmosphère ne sont pas prises en compte dans ces inventaires, en particulier les émissions directes par volatilisation à partir de matériaux et équipements contenant des PCB. Pourtant, une étude du TNO (Pays-Bas) en 1997 estimait que les émissions à partir des fuites d'équipements électriques comptaient pour 94% des émissions en Europe, avec des facteurs d'émissions très variables suivant les pays. En appliquant le facteur d'émission par habitant le plus faible de la fourchette fournie par TNO, les émissions en France seraient au minimum de 360 kg et domineraient complètement les autres émissions répertoriées. Il est probable que les émissions à partir de décharges devraient être spécifiquement considérées.

Les estimations d'émission vers l'atmosphère contiennent donc un facteur d'erreur très important. D'une part, les émissions spécifiques sont assez mal connues, surtout lorsqu'elles évoluent rapidement en fonction de l'équipement des implantations industrielles, et c'est le cas pour les incinérateurs

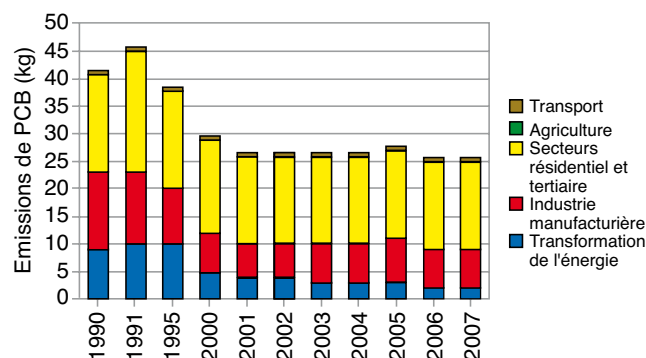


Figure 4 : Emissions annuelles de PCB (en kg) dans l'atmosphère. France (source CITEPA).

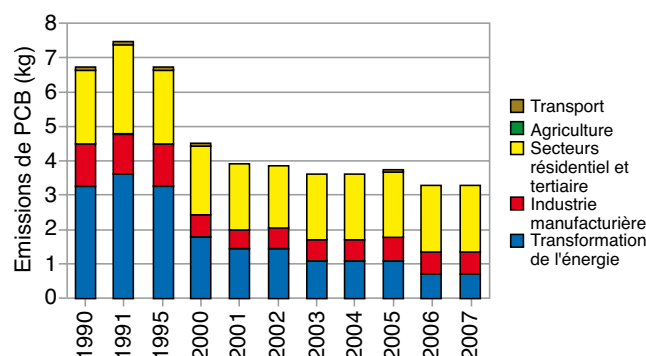


Figure 5 : Emissions annuelles de PCB (en kg) dans l'atmosphère. Bassin de la Seine (source CITEPA). Les estimations pour le bassin de la Seine ont été recalculées à partir de la distribution régionale des émissions par secteur établie par le CITEPA pour l'année 2000.

d'ordures ménagères. D'autre part, les émissions par volatilisation à partir de fuites de PCB, de décharges et des sols eux-mêmes sont extrêmement mal estimées. Enfin, il convient de rappeler que ces estimations concernent les PCB totaux. Comme le devenir atmosphérique de ces produits, y compris leurs facteurs d'émissions, dépend beaucoup de leurs propriétés physico-chimiques il serait important de pouvoir distinguer les émissions par grands types de PCB.

EMISSIONS INDUSTRIELLES VERS LE MILIEU AQUATIQUE

Un inventaire national des émissions vers le milieu aquatique à partir des installations classées a été réalisé en 2003 et 2005 pour établir l'état des lieux demandé par la Directive Cadre européenne sur l'Eau. Les émissions de toutes les installations classées ont été mesurées sur un cycle de 24 heures. Bien que limité à une seule visite par établissement cet inventaire est une source de données unique pour estimer les apports au milieu.

Pour des raisons de confidentialité, seules les données régionales agrégées sont publiques. Les flux industriels émis directement vers le milieu après traitement ont été cumulés pour les 4 régions couvrant l'essentiel du bassin à l'amont de son estuaire (Île-de-France, Picardie, Champagne-Ardenne et Haute-Normandie) et corrigés pour tenir compte de la représentativité des sites inventoriés au sein de chaque secteur industriel. Le résultat de cette estimation est un flux apporté au milieu de 0,7 kg/an pour les 7-PCB. On doit noter que le nombre d'établissements classés ayant donné un signal positif pour les PCB est très limité (quelques pourcents), le flux calculé est donc minimal.

Avec une hypothèse très forte qui consisterait à dire que tous les flux non mesurables étaient en réalité juste en dessous de la limite de détection, l'ordre de grandeur des émissions serait sensiblement doublé.

En ajoutant les établissements industriels raccordés aux réseaux d'assainissement des collectivités territoriales, le flux serait porté à 3 kg/an. Une très grande partie des émissions industrielles, en Île-de-France en particulier, transite par les réseaux d'assainissement.

Comportement des PCB dans une station d'épuration urbaine

De nombreuses séries de données permettent de dresser une vision d'ensemble des flux de PCB au cours de l'année 1999 au sein de la station d'épuration Seine-Aval. La date est importante, car le fonctionnement de la station d'épuration, aussi bien que du réseau, ainsi que les quantités de polluants apportées, ont varié au cours des dernières décennies.

Les concentrations moyennes en 7-PCB mesurées à Paris dans la pluie étaient environ trois fois supérieures

aux concentrations mesurées dans les eaux usées en temps sec et du même ordre que les eaux du réseau unitaire parisien en temps de pluie. Un réseau d'assainissement est un système complexe dans lequel des processus de rétention et de transformation physique et microbiologique sont à l'œuvre. L'influence de ces processus sur le transit des PCB n'a pas été spécifiquement étudiée, mais il est probable que les mécanismes déposition / érosion de particules dans les canalisations en temps sec et en temps de pluie jouent un rôle actif à l'échelle d'un événement pluvieux, comme on l'a établi pour d'autres contaminants. Des suivis de concentrations dans les émissaires alimentant la station Seine-Aval ont été réalisés en 1999-2000. Tenant compte des volumes respectifs d'eau de pluie et d'eau usée transitant dans le réseau, on peut grossièrement estimer que, au sein de l'agglomération parisienne à l'échelle annuelle, les apports par la pluie elle-même compteraient, en 1999, pour un tiers environ des PCB arrivant à la station d'épuration, ce qui n'est pas négligeable.

La station d'épuration «Seine-Aval» à Achères qui draine la plus grande partie des eaux usées de la région parisienne avait une capacité journalière de traitement de l'ordre de 2,1 millions de m³ en 1999. Elle fonctionnait suivant le principe d'épuration biologique par boues activées à moyenne et forte charges.

À leur entrée, les eaux usées subissaient un pré-traitement par dégrillage, dessablage et déshuilage. Les eaux accédaient ensuite à un décanteur primaire où les matières en suspension sédimentent pour former des boues fraîches. Puis elles parvenaient au bassin d'aération contenant des boues activées où par dégradation bactérienne aérobie et décantation secondaire des bactéries formées, une partie importante de la matière organique était éliminée.

Les boues sont stabilisées par une digestion anaérobie dans un digesteur à 35°C (avec production de biogaz) pendant 21 jours, puis, après conditionnement thermique, déshydratées sur un filtre-presse. Elles sont valorisées en agriculture sous forme d'amendement organique.

Le rendement global d'épuration des PCB des eaux usées dans cette station était d'environ 75%, les concentrations chutant de 30 ng/L dans les eaux d'arrivée à 7 ng/L dans l'effluent final. La moitié de l'épuration des PCB est réalisée par le décanteur primaire. Ce rendement est comparable à ceux observés dans des stations d'épuration similaires en Europe. Dans la situation actuelle de la station Seine-Aval, le rendement d'élimination des particules a augmenté,

LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB)

et on suppose que l'élimination des PCB a également augmenté, mais l'étude du devenir des PCB dans la configuration actuelle de la station n'a pas encore été complétée.

Les boues contiennent proportionnellement plus de composés très chlorés, parce que la décantation des particules entraîne préférentiellement les congénères les plus hydrophobes et les plus adsorbés*.

Par la suite, les processus de dégradation anaérobie mis en œuvre dans le digesteur sont à l'origine d'une diminution importante de la masse de matière organique et en conséquence, une élévation de sa teneur en PCB, car les PCB sont peu dégradables.

Au bilan, les deux tiers environ des PCB étaient évacués par la filière de traitement des boues, qui constitue donc un bon point de collecte d'information pour connaître les flux de PCB émis par l'agglomération vers ses égouts.

La détermination des teneurs en PCB des boues déshydratées et des flux de PCB dans les eaux usées sur les 2 années 1999 et 2000 a montré une corrélation hautement significative (figure 6). Elles confirment la relation directe qu'on peut faire entre les apports par le bassin versant et les sorties dans les boues. Les teneurs des boues en moyenne de 0,48 mg/kg de poids sec se situent en dessous de la limite de tolérance réglementaire : 0,8 mg/kg de poids sec pour l'épandage agricole.

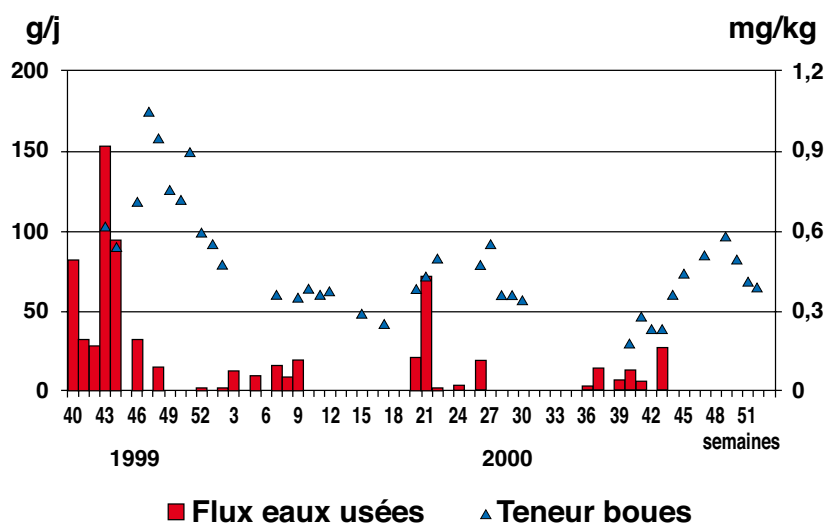


Figure 6 : Evolution des teneurs en 7-PCB dans les boues en relation avec les flux dans les eaux usées (source : SIAAP).

Des données plus récentes ont été aimablement fournies par le SIAAP (figure 7). Il s'agit du suivi hebdomadaire des teneurs en PCB dans les boues depuis 1998.

Cette figure très intéressante montre l'existence de deux phénomènes simultanés qui illustrent bien la problématique des PCB. D'une part, à l'échelle d'une décennie, on observe une tendance à la baisse des teneurs de fond. Elle résulte de l'abaissement progressif du niveau de contamination environnementale, notamment des retombées, mais aussi de l'épuisement lent du stock de PCB contenu dans l'environnement urbain. D'autre part, on constate des phénomènes à caractère accidentel dont l'origine n'est pas déterminée, qui contaminent les eaux usées en entrée de la station puis les boues en sortie du digesteur. Bien entendu, les

boues hors normes générées au cours de ces périodes n'ont pas été épandues sur des terres agricoles mais envoyées en centre spécialisé d'enfouissement des déchets. L'existence d'un stock de PCB encore insuffisamment maîtrisé dans l'environnement peut réduire à néant pour quelques temps le résultat des politiques environnementales à long terme, mises en place au niveau national et international.

Dans le bassin de la Seine, les quantités de PCB provenant de l'épandage agricole des boues urbaines sont estimées à 40 kg en moyenne dans les années 2000. Cette valeur est sujette à de fortes variations en fonction des stratégies de disposition finale des boues choisies par les opérateurs (épandage, incinération ou mise en décharge).

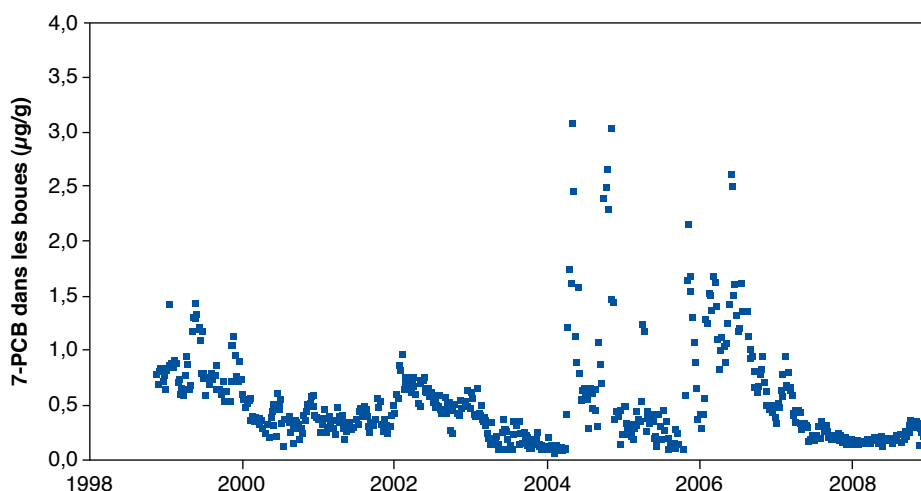


Figure 7 : Evolution des teneurs en 7-PCB dans les boues de la station de traitement des eaux usées Seine-Aval (Source SIAAP).

Contamination des compartiments environnementaux

COMPARTIMENT ATMOSPHERIQUE

Les PCB dans l'atmosphère sont en majorité sous forme gazeuse : seulement 7 à 32% des congénères sont fixés sur les aérosols particuliers, cette fraction augmentant avec le nombre de chlore des molécules.

Au cours d'une pluie, les composés volatils sous forme gazeuse peuvent contaminer les masses nuageuses en se dissolvant dans les gouttelettes d'aérosol liquide (phénomène du rain-in). Des gouttes de pluie peuvent aussi se condenser autour des particules et incorporer les composés fixés sur les aérosols particuliers (figure 2). La pluie lessive ensuite l'atmosphère située sous les nuages (phénomène du washout), entraînant d'autres particules d'aérosols contaminés. Les composés apportés par la pluie sont ainsi pour partie dissous dans l'eau de pluie, et pour partie fixés sur des aérosols.

Pour les PCB ce sont des composés fixés sur les particules d'aérosols qui constituent l'essentiel du flux de déposition en période de pluie. En conséquence, le rapport de lessivage entre les concentrations dans la pluie et les concentrations dans l'air augmente fortement, des PCB les moins chlorés jusqu'aux PCB les plus chlorés. Dans l'atmosphère parisienne, on a mesuré un accroissement d'un facteur 10 de ce rapport entre le PCB-28 et le PCB-180.

La volatilisation des PCB à partir de sources diffuses augmente fortement en été, pour autant que ces composés ne soient pas déjà épuisés dans la source

de volatilisation. En conséquence, les concentrations dans l'air augmentent fortement, notamment pour les composés les plus volatils. Cependant, une température plus élevée favorise également la phase gazeuse par rapport aux aérosols et aux gouttes de pluie, et le cycle saisonnier marqué des concentrations dans l'air n'est plus guère observable dans les concentrations dans la pluie, ni dans la retombée totale.

Les concentrations de PCB dans l'air ont considérablement diminué à Paris depuis 1986, date des premières mesures disponibles, en 2003 les niveaux n'étaient que de 5% de ce qu'ils étaient en 1986 (figure 9). Le facteur de diminution entre 1990 et 2000, de l'ordre de 4, est supérieur aux diminutions d'émissions estimées par le CITEPA. Sans données précises sur les sources principales dans l'agglomération parisienne il est difficile d'aller au delà de ce constat. On rappellera cependant que le CITEPA n'inclut pas dans ses estimations les sources liées à la volatilisation diffuse des PCB. Les concentrations mesurées en 2002 et 2003 sont tout à fait comparables aux ordres de grandeur mesurés au cours des dernières années dans d'autres grandes agglomérations européennes (Birmingham, Barcelone), (Harrad et Mao, 2004, Mari et al., 2008) soit 60 à 120 pg/m³.

Les concentrations dans les retombées ont diminué également, mais nettement moins rapidement que les concentrations dans l'air (figure 8). L'évolution du rapport de lessivage correspond probablement à un

LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB)

changement de la composition des PCB en faveur de composés plus lourds dans l'air au cours du temps, mais ce point reste peu documenté. En raison de l'évolution du mode de rendu des résultats au cours du temps (PCB mesurés totaux, équivalents-aroclor, 7-PCB), il n'est hélas pas possible de développer ce point plus avant.

Les concentrations dans les retombées peuvent aujourd'hui être comparées à celles obtenues par le programme EMEP. Deux stations allemandes, situées en bordure de la Baltique et de la mer du Nord, loin de sources de contamination, fournissent à la fois des concentrations en retombées humides et totales pour les années 2001 et 2002. Les valeurs moyennes sont de 2,19 et 1,88 ng/L pour les retombées humides et 6,64 et 7,19 ng/L pour les retombées totales. Au cours de ces deux dernières années, les retombées à Paris sont donc venues rejoindre ce qu'on peut qualifier de bruit de fond européen.

A l'échelle du bassin de la Seine, une étude des dépôts atmosphériques de PCB de février 2001 à mars 2002, a permis de préciser les mécanismes de transfert et de dépôt. D'ouest en est, différents sites ont été étudiés : côtier rural (Pleumeur), urbain (Evreux, Paris), périurbain agricole intensif (Coulommiers) et

continental rural (Eclaron).

Sous conditions de pluviométrie comparables, les valeurs observées ont mis en évidence une contamination initiale sur la frange océanique 3 fois plus faible qu'en milieu continental ainsi qu'une contamination maximale à Paris et Coulommiers. A partir de ces données spatialisées, il est possible de proposer une estimation du flux de retombée de PCB sur le bassin de la Seine à cette époque en extrapolant la moyenne des mesures de retombée à tout le bassin. On obtient des flux de retombée de 1700 et 450 kg pour les années 1999-2000 et 2001-2002.

Bien que cette méthode d'interpolation très simple donne un poids probablement trop important aux flux mesurés au centre du bassin, qui semblent un peu plus élevés que les autres, force est de constater que le flux de retombées sur le bassin est très largement supérieur aux émissions estimées à partir des données du CITEPA, alors que le bassin parisien, plutôt sous influence de vents d'ouest, n'est pas massivement impacté par d'autres sources de contamination européennes.

Ceci confirme l'importance tout à fait majeure d'une autre source d'émission, qu'on attribuera, sans plus de précisions, à la volatilisation diffuse.

Figure 8 : Evolution des concentrations en PCB, exprimées en 7-PCB, en moyennes annuelles, dans les retombées atmosphériques totales à Paris de 1986 à 2002.

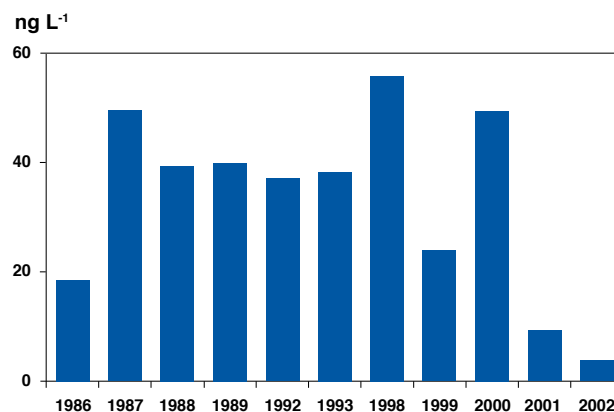
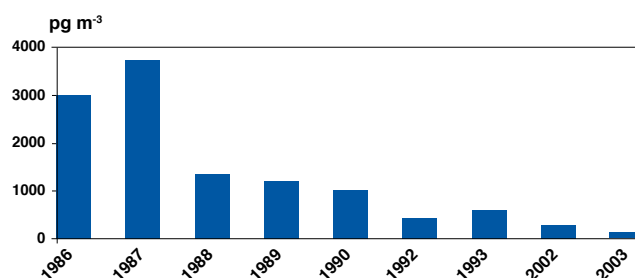


Figure 9 : Evolution des concentrations en PCB, exprimées en 7-PCB, dans l'air à Paris de 1986 à 2003, concentrations gazeuses et fixées sur les aérosols confondues.



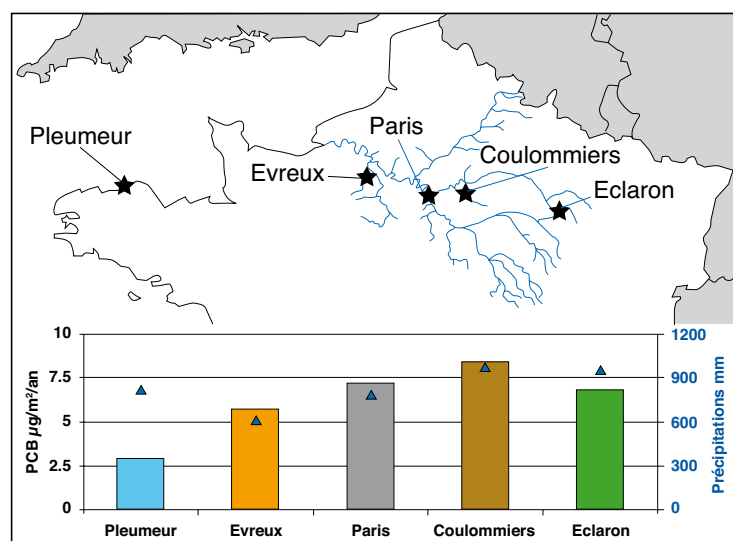


Figure 10 : Evolution spatiale des flux annuels de PCB, exprimés en 7-PCB, dans les retombées atmosphériques totales.

LA RIVIERE ET SON ECOSYSTEME

Les études les plus anciennes concernant les flux de PCB du bassin à l'estuaire font état de flux de 30 à 430 kg/an de PCB totaux mesurés, qu'il faudrait probablement multiplier par un facteur 3 environ pour obtenir des PCB totaux en équivalent Aroclor. Un suivi annuel réalisé au centre de Paris en 1986-1987 avait abouti à un flux de près de 900 kg d'équivalent Aroclor en Seine, dont plus de la moitié sous forme dissoute. De 1988 à 2005, un suivi mensuel des teneurs en 7-PCB à Poses par le SNS (Service de Navigation de la Seine) permet d'estimer les flux. Sur cette période, mises à part deux années à flux élevé, la tendance est à la diminution de 200 kg/an en 7-PCB à 100 kg/an environ, soit une baisse de 600 à 200 kg/an en équivalent Aroclor.

Le suivi systématique annuel des PCB dans les sédiments de nombreuses stations du bassin de la Seine a débuté en 1993. Quelques rares données préalables permettent d'étendre la série en quelques stations, dont celle de Poissy située sur la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne. La série des données disponibles s'étend de 1984 à 2006.

Après une valeur très élevée en 1984 (la première de la série), la tendance est nettement à la décroissance (figure 11) jusqu'à une augmentation brusque en 2000, suivie d'une nouvelle période de décroissance. On ignore la cause de cette brutale augmentation, mais il est très probable qu'un apport accidentel ait eu lieu. Cet apport annihile complètement pour plusieurs années la tendance à la baisse qui semblait pourtant

solidement installée en cette station. L'existence de sources localisées, variables dans le temps, et donc mal cernées, semble être une constante de la contamination du milieu par les PCB.

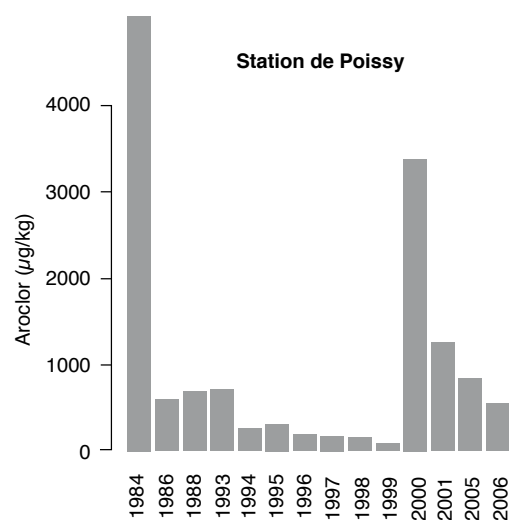


Figure 11 : Evolution temporelle des teneurs en PCB dans les sédiments collectés à la station de Poissy. Pour pouvoir intégrer des données plus anciennes à la série de mesures, des teneurs en équivalent-Aroclor ont été estimées à partir de 1993, à partir des données des 7-PCB et de la composition connue des mélanges industriels Aroclor. En 1984, une valeur extrême de 8880 µg/kg a été mesurée.

LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB)

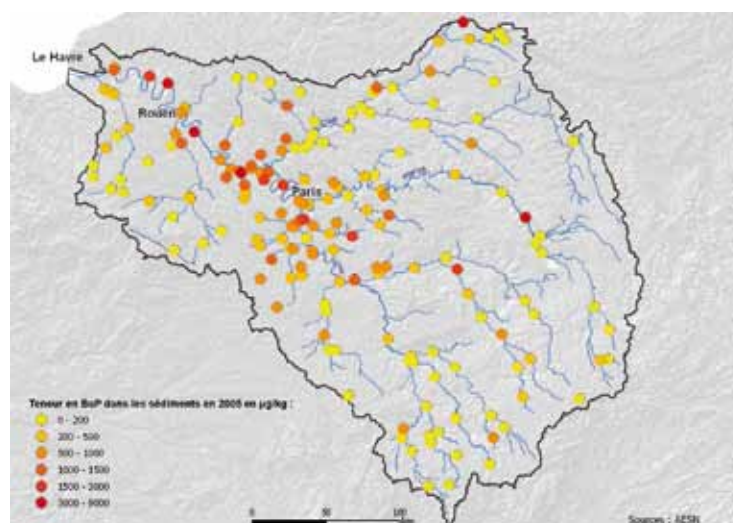


Figure 12 : Cartographie du PCB-153 dans les sédiments du bassin de la Seine, données de 2005.

Malgré l'importance des retombées atmosphériques et le transport à longue distance des PCB dans l'atmosphère, le niveau de contamination des sédiments du bassin par les PCB est très inégalement réparti, comme le montre la carte de la figure 12 qui reprend des données de l'année 2005. Le PCB-153 est le plus abondant, et donc le mieux mesuré. Choisir de dresser la carte du PCB-153 permet d'éviter la plus grande partie des biais de mesure liés à la mauvaise détection de composés présents en très faible concentration. La carte illustre très clairement l'importance de la zone centrale du bassin, la plus urbanisée, sur le niveau de contamination par les PCB. C'est autour de l'agglomération parisienne que se situent les secteurs les plus contaminés, et la contamination se propage vers l'aval le long de la Seine jusqu'à l'estuaire. L'estuaire est également fortement impacté par les PCB.

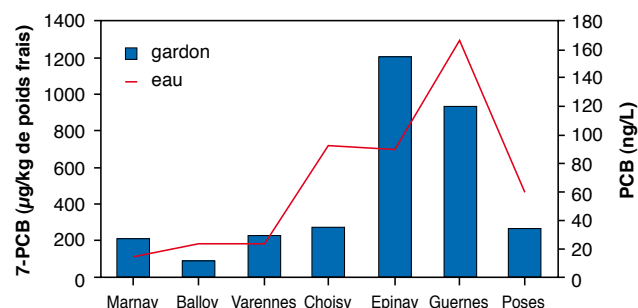
L'évolution de la contamination par les PCB sur l'axe fluvial de la Seine reflète celle des pressions polluantes engendrées par l'anthropisation et notamment l'urbanisation croissante en région Île-de-France (figure 13,

données de 1991). Les variations de la contamination par les PCB dans l'eau et dans une espèce de poisson sédentaire, le Gardon (*Rutilus rutilus*), ont été suivies dans la Seine de l'amont à l'aval de Paris.

En zone rurale (Marnay, Balloy, Varennes) la contamination du milieu et des poissons restait faible. Une augmentation était observée de l'amont (Choisy), à l'aval de l'agglomération parisienne (Epinay, Guernes). A Epinay, la contamination était maximale dans les poissons, à l'aval des points de rejet urbain de temps de pluie et dans un secteur très industrialisé de l'agglomération parisienne. A Guernes, les valeurs pour l'eau et les gardons restaient élevées et ce n'est que plus loin en aval, à Poses après 200 km, que les concentrations diminuaient.

Des données plus récentes sont disponibles dans les gardons en Seine à l'aval de l'agglomération parisienne. Au cours de la période récente (2001-2007), les teneurs en 7-PCB dans les gardons ne sont plus que de l'ordre de 100 µg/kg de poids frais à l'aval de l'agglomération parisienne (données acquises par le SIAAP à Triel et Poissy).

Figure 13 : Variation de la contamination en 7-PCB de l'eau et du gardon en Seine de l'amont à l'aval de Paris avril-mai 1991. Les teneurs dans les poissons sont données en µg/kg de poids frais de poisson.



Les PCB, composés organiques peu solubles, présentent une grande affinité pour les matières en suspension, d'autant plus élevée que leur teneur en carbone organique est grande. Les sédiments de la rivière intègrent et traduisent en partie, la contamination de la colonne d'eau par les PCB.

Sur 3 sites aux niveaux d'urbanisation contrastés (Marnay, Epinay et Poses), une corrélation hautement significative entre les teneurs dans les gardons et les sédiments a été observée (figure 14).

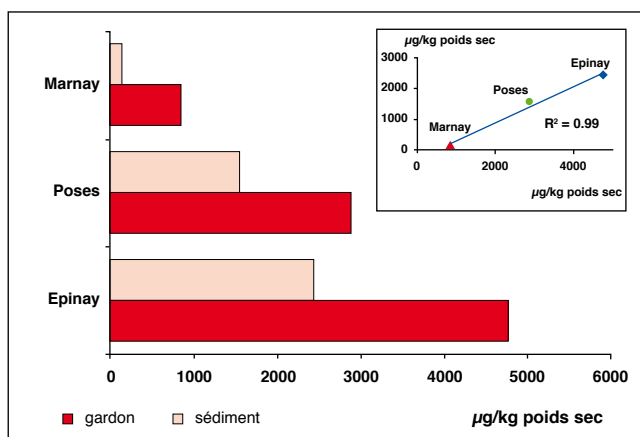


Figure 14 : Intégration de la contamination en 7-PCB par le sédiment et le gardon, en poids sec (à diviser par 4 environ pour des teneurs en poids frais). Données de 1996.

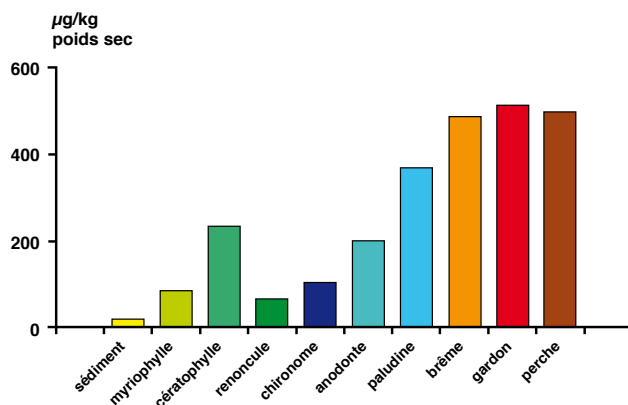
La contamination de l'écosystème Seine par les PCB est manifeste, bien que nettement plus faible, dans des secteurs de référence a priori moins affectés par les pollutions d'origine urbaine comme Marnay, 124 km en amont de Paris (figure 15).

Trois espèces végétales (myriophylle, cératophylle et renoncule) étaient 100 à 500 fois plus contaminées que le sédiment. La larve d'insecte (chironome) a présenté des teneurs plus élevées que les deux ordres de mollusques représentés (anodonte, paludine). Enfin

les teneurs maximales ont été observées chez les poissons. Cependant, la perche (piscivore) n'était pas plus contaminée que le gardon (omnivore) ou la brème (herbivore).

La notion générale de bioamplification des niveaux de contamination en relation avec le niveau trophique doit être modulée par d'autres facteurs tels que la durée de vie, le métabolisme, ou le taux de lipides de l'organisme, qui sont propres à chaque espèce, voire à chaque individu.

Figure 15 : Contamination de l'écosystème de la Seine par les 7-PCB à Marnay. Données de 1993.



Pour conclure sur les PCB

Ce chapitre a permis de reconstituer les différentes parties du schéma général de circulation des PCB dans le bassin de la Seine [figure 16]. Le schéma comprend hélas de nombreuses incertitudes principalement liées à la forte contamination diffuse. L'image de la circulation que nous proposons ici concerne le début de la décennie 2000, elle est donnée pour les 7-PCB.

Les retombées atmosphériques sur le bassin sont d'environ 450 kg par an. Les émissions vers l'atmosphère par les différentes combustions (domestiques, industrielles, liées au transport) ne sont que de 25 kg par an. Les transferts trans-régionaux de contaminants atmosphériques ne semblent pas pouvoir expliquer une si forte différence. A partir d'estimations établies à l'échelle de toute l'Europe par le TNO, nous proposons un flux d'émission diffuse dans le bassin de la Seine d'environ 200 kg par an, cette valeur étant très incertaine. Des travaux sur le devenir des retombées atmosphériques sur le bassin de la Seine ont montré qu'environ 1% des retombées pénétrait directement le système hydrologique, soit environ 5 kg par an. Le reste

des retombées atteint les sols, s'accumule année après année, et n'est que très lentement transporté vers le système hydrologique (moins de 0,01% des stocks des sols superficiels est exporté annuellement). Sur cette base, et en tenant compte des plus fortes retombées du passé, qui se sont accumulées dans les sols, nous proposons un flux additionnel vers les cours d'eau de 5 kg par an également.

Les émissions industrielles vers les cours d'eau seraient de 0,7 kg par an (après traitement dans les dispositifs d'épuration de chaque usine concernée, données RSDE), alors que 2,3 kg seraient apportés par les industries aux réseaux municipaux. Cependant, les flux apportés par les villes à leur station d'épuration dépassent largement ces valeurs. Un ordre de grandeur plausible serait de 75 kg par an, dont 40 seraient finalement épuisés, 20 éliminés par incinération, quelques kg par an dégradés ou volatilisés, et 12 kg par an rejetés vers les cours d'eau.

A l'aval du bassin, à l'entrée de l'estuaire, l'estimation

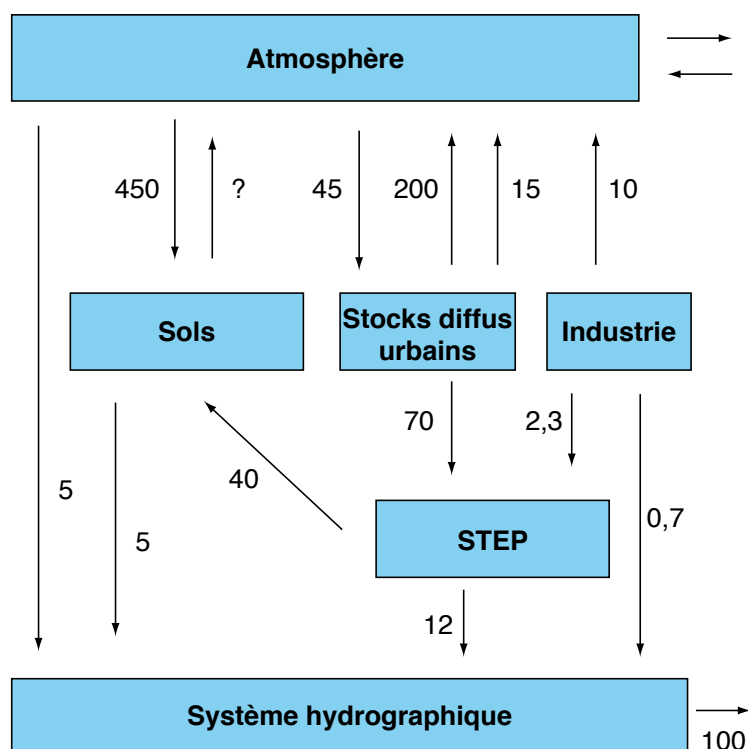


Figure 16 : Une proposition de schéma de circulation des flux de PCB dans le bassin de la Seine pour le début des années 2000, en kg par an de 7-PCB. Les processus de dégradation des PCB, comme l'incinération des boues de STEP ou les processus de dégradation actifs dans les sols et sédiments, ne sont pas figurés sur ce schéma.

s'appuie sur les suivis du SNS pour aboutir à un ordre de grandeur de 100 kg par an en 7-PCB. De toute évidence, le schéma n'est pas équilibré. Le terme de réémission par volatilisation à partir des sols pourrait être important et compenser pour partie les retombées atmosphériques. Mais surtout, le bilan n'est pas équilibré non plus pour le système hydrographique, les exportations estimées à l'aval vers l'estuaire étant plus élevées que les apports estimés au système.

Les tendances temporelles sont néanmoins encourageantes. Dans l'atmosphère, la tendance sur les quinze dernières années montre une diminution par un facteur 10 de la contamination par les PCB au même site de Paris. Elle n'est que d'un facteur 2 cependant dans les eaux de la Seine à leur entrée dans l'estuaire.

Dans les sédiments du bassin, il est plus difficile de discerner la tendance à la baisse des teneurs de fond en raison de nombreuses valeurs pics qui témoignent de sources ponctuelles ou localisées. La présence de ce type de sources peut être liée à des rejets accidentels ou à la resuspension de dépôts anciens contaminés. Ce problème de sources ponctuelles accidentelles est un des éléments de fond du problème actuel des PCB, un seul transformateur peut contenir plus de 10 kg de PCB, et un transformateur orphelin abandonné sur un ancien site industriel peut fuir ou être démantelé sans précautions. Il est donc très probable que des sources non encore correctement identifiées contribuent significativement au bilan.

Les rejets urbains de temps pluie, étant donnée

l'importance en flux des retombées atmosphériques, pourraient être l'une des sources additionnelles importantes, en plus de rejets accidentels.

A l'échelle du bassin de la Seine, les apports en PCB par les retombées atmosphériques sur les sols sont plus importants que ceux qui proviennent de l'épandage agricole de boues de STEP. L'épandage des boues urbaines constitue pour partie le report des retombées atmosphériques urbaines vers le milieu rural. En effet, en plus d'autres sources diffuses, les PCB qui atteignent les stations de traitement des eaux usées proviennent en grande partie des dépôts atmosphériques, sauf pollution accidentelle.

En raison de ces sources diffuses persistantes, et malgré les efforts entrepris pour éliminer les stocks identifiés, les PCB posent toujours des problèmes environnementaux et sanitaires, en particulier dans la bassin de la Seine.

Des travaux récents (Munsch et al., 2008), réalisés sur une banque d'échantillons de moules soigneusement préservée à IFREMER montrent que les teneurs en PCB dans les moules collectées en aval de l'estuaire de la Seine n'ont pas diminué depuis 1980, alors que d'autres sites sur le littoral national montrent à la fois des teneurs moyennes nettement plus faibles et une très nette tendance à la baisse. De ce fait, les teneurs dans ces mollusques, qui jouent ici le rôle d'organismes sentinelles, sont aujourd'hui 30 fois plus faibles sur la côte Atlantique (~ 50 µg/kg de moule en poids sec) qu'en estuaire de Seine (~1500 µg/kg de moule en poids sec).





les phtalates

dans le bassin de la Seine

Faisant l'objet d'une production en constante progression, les phtalates sont omniprésents dans l'environnement. Or, leurs effets toxiques sont multiples et complexes. Il importe donc d'améliorer l'étude des risques d'exposition à ces molécules.



Des contaminants longtemps ignorés

Les phthalates sont des molécules organiques (diesters de l'acide ortho-phthalique) synthétisées volontairement pour leurs propriétés plastifiantes depuis les années 1930.

La production mondiale de phtalates est passée de 1,8 million de tonnes en 1975 à 4,3 millions de tonnes en 2006 (Peijnenburg et Struijs, 2006), le quart étant représenté par le di-(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP) qui entre dans la composition finale du chlorure de polyvinyle (PVC) (Hervé-Bazin et al., 2001). En France, ce composé est produit à raison de 60 000 tonnes par an à Chauny dans l'Aisne, soit 10 % de la production européenne (INERIS). L'exposition humaine à ce composé est importante du fait de l'augmentation de la fabrication au cours des 30 dernières années (figure 17).

Alors que les HAP et PCB ont été suivis depuis les années 70, la prise en considération des phtalates est beaucoup plus récente et date des années 90. Seules quelques rares données de phtalates totaux, difficilement exploitables, sont disponibles pour les années antérieures.

Certains phtalates peuvent avoir des effets néfastes sur la santé tels que des perturbations endocriniennes (poissons, mammifères) ou des effets carcinogènes* et mutagènes (rongeurs).

Ainsi, le DEHP est inscrit par la Communauté Européenne sur la liste des 33 substances dangereuses à surveiller dans les rivières.

L'interdiction d'emploi du DEHP dans les films alimentaires à usage unique a été précisée par la directive européenne 2007/19/CE. Cependant, le di-butyl et le butylbenzyl phtalate y sont autorisés dans les objets à usage unique en contact avec des aliments non gras. Par ailleurs, le DEHP (directive 2004/93/CE) ainsi que les n-pentyl, di-n-pentyl, l'iso-pentyl, le di iso-pentyl et le butylbenzyl phtalates (directive 2005/80/CE) ont été interdits dans les cosmétiques. Pour les eaux de consommation, une valeur limite pour le DEHP de 8 µg/L a été édictée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et de 6 µg/L par l'Environmental Protection Agency américaine (EPA, 2002).

De plus, dans le cadre de la nouvelle réglementation chimique européenne REACH, le DnBP, le BBP et le DEHP figurent actuellement sur une première liste de substances classées comme extrêmement préoccupantes pour l'Homme et l'environnement et seront inscrits dans l'annexe XV du programme. Les substances figurant sur cette liste devront être abandonnées et remplacées par d'autres plus appropriées et plus sûres.

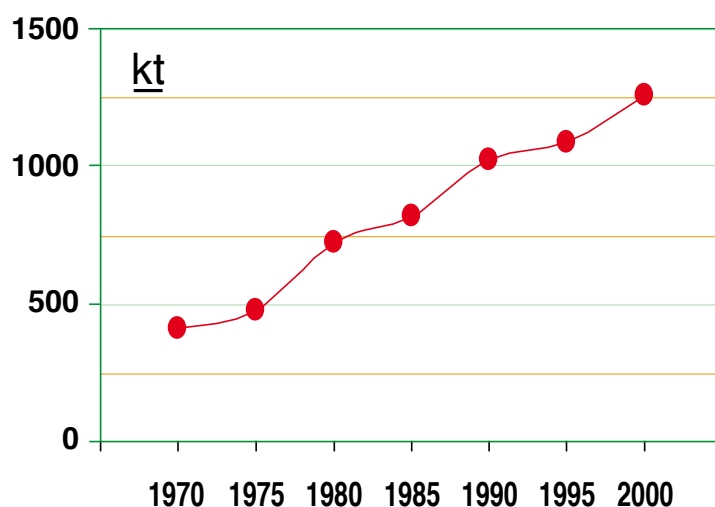


Figure 17 : Evolution de la production de PVC en France au cours des 30 dernières années.

Comment se caractérisent les phtalates ?

Les phtalates sont un ensemble de di-esters entre l'acide orthophtalique et des alcools comportant des radicaux aliphatiques ou aromatiques, symétriques ou non, et dont le nombre d'atomes de carbone pour chacun varie de 1 à 13 [figure 18]. Leur dénomination dépend des radicaux substitués.

A température ambiante, les phtalates se présentent sous forme de fluides visqueux et transparents dont la solubilité dans l'eau est inversement proportionnelle à la longueur des chaînes carbonées.

La pression de vapeur saturante varie de 0,066 mPa à 266 mPa : ce sont des composés semi-volatils. Leur coefficient de partage octanol / eau qui augmente avec la longueur des chaînes carbonées, permet de prévoir une certaine affinité envers les sédiments, la matière organique ou les lipides.

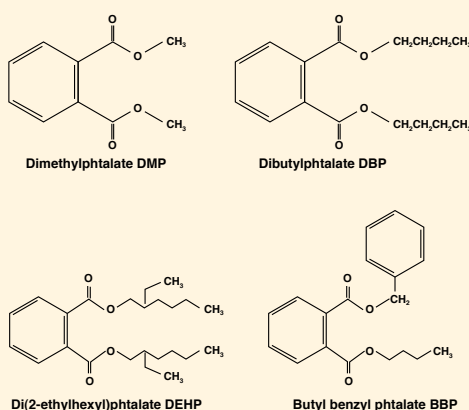


Figure 18 : Identité de 4 phtalates.

Comme pour les autres contaminants organiques semi-volatils, le devenir des phtalates est piloté par les propriétés qui caractérisent leur fractionnement dans l'environnement : la pression de vapeur saturante, la solubilité dans l'eau, la constante de loi de Henry ainsi que les affinités particulières pour les lipides et le carbone organique définis par le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). Tous ces paramètres sont sous le contrôle de la température et les conditions hydroclimatiques jouent un rôle majeur dans la dispersion des phtalates (Tableau 1).

Composé	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L) à 25°C	Pression de Vapeur saturante (mmHg)1 à 25 °C	Log K_{ow} (eau douce)
DMP (di-methyl-phtalate)	194	$4,2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	1,61
DEP (di-ethyl-phtalate)	222	$1,1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	2,38
DnBP (di-n-butyl-phtalate)	278	11,2	$2,7 \cdot 10^{-5}$	4,45
BBP (butyl-benzyl-phtalate)	312	2,7	$5 \cdot 10^{-6}$	4,59
DEHP (di-2-ethylhexyl-phtalate)	391	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	7,50
DnOP (di-n-octyl-phtalate)	391	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	8,06

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des phtalates.

Où les trouve t'on ?

Le DEHP est principalement utilisé dans le PVC. Ce polymère est omniprésent dans notre environnement immédiat du fait de ses principales applications : bâtiment et construction, emballages, dispositifs à usage médical, véhicules et pneus. La majorité des articles en matières plastique rigides, semi-rigides ou souples contiennent des phtalates (la proportion pouvant atteindre 50 % dans certains produits).

De ce fait, on les retrouve dans de nombreux domaines d'application : construction (revêtements pour toiture) et aménagement intérieur (revêtements pour sols et murs en vinyle, tissus enduits, câbles, joints d'étanchéité souples, rideaux de douche...), santé (poche de sang, drains pour dialyse et pour perfusion sanguine, gants,

enrobage de médicaments...), automobile (composants et protection de carrosserie), textiles et chaussures (cuir synthétique, toiles imperméables, semelles), bâches, tuyaux d'arrosage, etc. (INERIS). Les autres phtalates ont également de très nombreuses applications dans le secteur de l'automobile (plastifiant des laques et peintures), le secteur textile (assouplissant de la viscose, additif aux encres d'impression) et divers emballages médicaux ou alimentaires.

Les phtalates ne sont pas chimiquement liés aux polymères des matières plastiques mais incorporés dans leur masse, ils peuvent donc migrer relativement facilement, les plus légers étant les plus mobiles (Marcilla et al., 2004).



De nombreux effets toxiques

Les effets toxiques avérés des phtalates sont nombreux. Ils dépendent des doses appliquées ainsi que de leurs modalités.

EFFETS TERATOGENES*

Chez les rongeurs, l'exposition aux phtalates pendant la vie intra-utérine, par administration de BBP dans l'eau de boisson des femelles gestantes (1 mg/L), provoque des malformations de l'appareil génital des fœtus mâles. Le BBP administré par intubation gastrique à la dose de 600 mg/kg pendant les premiers jours de la gestation chez le rat provoque des anomalies osseuses : côtes surnuméraires, déformations vertébrales ou malformations de la voûte palatine.

EFFETS CANCERIGENES

Chez les rongeurs, le DEHP induit une prolifération des peroxysomes* dans le tissu hépatique initiant des processus de cancérogenèse (Moore et al., 2002). Cependant, cette observation n'a pas été transposée à l'Homme.

EFFETS PERTURBATEURS ENDOCRINIENS

Les phtalates sont soupçonnés, au même titre que d'autres produits tels que certains pesticides (DDT, atrazine), détergents (nonylphénols), plastifiants (polystyrènes) ou PCB, d'être des perturbateurs de l'équilibre endocrinien*, susceptibles d'entraîner des troubles de la reproduction, du développement et de l'immunité (Lund, 2000). Les effets des perturbateurs endocriniens les plus décrits concernent l'activité des hormones sexuelles, les activités oestrogènes et androgènes pouvant être exacerbées ou réprimées.

EFFETS ANTI-ANDROGENES

Dans les testicules, les phtalates sont toxiques sur les cellules de Sertoli qui sont indispensables à la maturation des spermatozoïdes. Une diminution de la concentration spermatique a été rapportée chez les mammifères, notamment chez le rat pour le BBP à 1g/kg/j (Moore et al., 2002), et chez l'homme (Jegou, 2006).

EFFETS ANTI-OESTROGENES

Le DEHP peut provoquer chez le rat femelle, une rupture du cycle ovarien ainsi qu'une diminution de la taille des follicules pré-ovulatoires. Une réduction de la fécondité chez le rat a été rapportée : défaut d'implantation des ovocytes fécondés pour 750 mg/kg de BBP et de DBP ; augmentation du nombre d'avortements à moyen terme pour 250 mg/kg (Ema et al., 1995).

EFFETS OESTROGENES

Des individus juvéniles de saumons de l'Atlantique (*Salmo salar*), nourris à raison de 1500 mg de DEHP par kg de nourriture donnent 64 % de phénotypes femelles (Norrgren et al., 1999) contre 49 % chez des témoins. Cependant, 15 à 30 mg de 17 β -œstradiol, une hormone oestrogène commune aux vertébrés, par kg de nourriture ont suffi à obtenir 88 à 100 % de phénotypes femelles.

Des activités oestrogènes sur des fœtus mâles de rat telles que l'hypotrophie du tractus génital ont été rapportées. Elles sont cependant environ 100 fois moindres que celles du 17 β -œstradiol, lorsque les mères recevaient du BBP dans l'eau de boisson à 1 mg/L. Les activités du DBP, du DEP et du DiNP (diisononyl-phtalate) étaient moindres. Chez des rats mâles dont la mère avait reçu jusqu'à 750 mg/kg de DnBP pendant la gestation, on note des hypotrophies du tractus génital affectant les testicules, l'épididyme, la prostate ou les canaux déférents (Mylchreest et al., 1998).

COMPLEXITE DES MECANISMES D'ACTION DES PERTURBATEURS ENDOCRINIENS SUR LES HORMONES STEROÏDES

A l'intérieur des cellules, les mécanismes de la toxicité sont extrêmement complexes, en particulier parce que certaines enzymes, récepteurs ou gènes peuvent être actifs au sein de plusieurs mécanismes. Les composés perturbateurs endocriniens ont de nombreux modes d'action. Ils peuvent entrer en compétition avec l'hormone au niveau du récepteur, modifier sa conformation, bloquer son transfert dans le noyau, modifier la transcription du signal au niveau de l'ADN, par action directe de la molécule xénobiotique, ou via un intermédiaire. La complexité des modes d'action explique la multiplicité des réponses observées selon les composés et les espèces animales.

On prendra l'exemple des cytochromes P450 qui sont une large famille d'enzymes présentes dans la plupart des organismes, et qui jouent notamment un rôle majeur dans la détoxification de nombreux contaminants xénobiotiques (PCB, HAP...). Ils sont induits par la présence de plusieurs classes de polluants, et ils peuvent donc être utilisés en tant que biomarqueurs d'une exposition à ces molécules.

Les récepteurs, tels que le AhR (Aryl hydrocarbon Receptor), permettent de moduler la réaction des gènes qui sont leur cible. Une des fonctions importantes du complexe AhR-contaminant formé, est de migrer dans

le noyau où il se lie aux gènes codant notamment pour la synthèse de monooxygénases à cytochrome P450 et induit la synthèse de ces protéines au sein de la cellule. Ces monooxygénases participent aux processus d'élimination des contaminants, tout en induisant un stress oxydant dans la cellule.

Mais ce mécanisme d'activation des cytochromes P450 peut également induire des perturbations endocriniennes. Par exemple, le complexe AhR-contaminant est aussi capable de s'associer au récepteur ER (récepteur nucléaire à l'œstrogène). De nombreux POP (dioxine, PCB, HAP, phtalates) ont ainsi des effets perturbateurs endocriniens au niveau d'hormones androgènes, œstrogènes, progestérone, glucocorticoïdes et thyroïdiennes via les récepteurs AhR.

Les cytochromes P450 participent également au métabolisme des stéroïdes. Ils hydrolysent le cholestérol en prégnénolone, précurseur des hormones stéroïdes naturellement synthétisées dans notre corps, dont font partie notamment les hormones œstrogènes

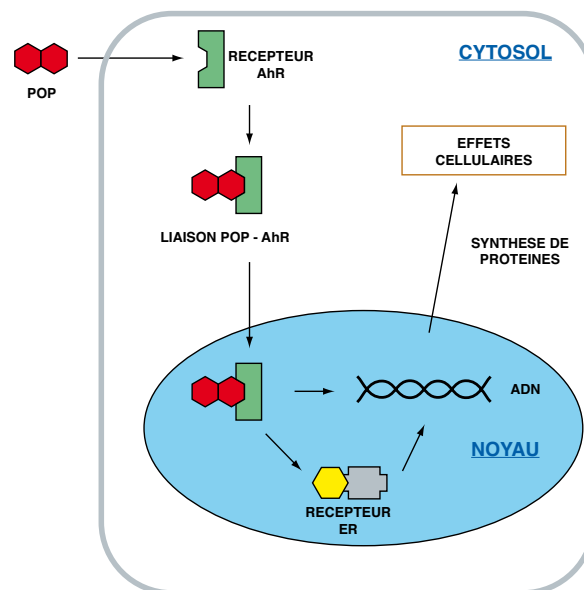


Figure 19 : Schéma simplifié des mécanismes d'action de certains POP sur la synthèse de protéines et la perturbation du récepteur de l'œstrogène.

Valeurs de référence pour la toxicité

NIVEAUX DE CONCENTRATION

La dose létale 50 (DL 50) par voie intra-péritonéale chez les rongeurs, est de 1,4 g/kg pour le DMP, de 3,6 g/kg pour le DnBP et de 14 g/kg pour le DEHP. Par voie orale, les DL 50 sont 2 à 4 fois plus fortes.

A côté des expressions classiques de la toxicité par les doses létales, on a réalisé une approche plus précise par détermination de doses seuils en critères continus de concentrations d'un produit donné, dans des circonstances expérimentales particulières (espèce, mode d'administration, effet recherché).

Les plus fortes concentrations sans effet ont été définies telles que la « no observed effect concentration » (NOEC) et la « predicted no effect concentration » ou PNEC utilisée aux Etats Unis dès les années 1994-1995. Les PNEC sont aujourd'hui largement utilisées en Europe. Elles représentent l'une des bases des procédures d'évaluation des risques développées dans le TGD* (Technical Guidance Document), servant progressivement à évaluer toutes les molécules mises sur le marché. Les PNEC définies dans les eaux de surface pour les organismes aquatiques vont de 4780 µg/L dans l'eau pour le DMP à 73 µg/L pour le DEP, 10

µg/L pour le DnBP et 7,5 µg/L pour le BBP 7,5 µg/L. L'Agence de l'Environnement suédoise, chargée du dossier pour la CEE, recommande de ne pas adopter de PNEC «eau» pour le DEHP car aucun effet chronique n'a pu être mis en évidence pour les concentrations dans l'eau inférieures à la solubilité du DEHP.

On a également déterminé les plus basses concentrations ayant un effet : citons le « lowest observed adverse effect level » (LOAEL) et la « lowest published toxic dose » (TDL0). Ainsi la TDL0 par injection intra-péritonéale, chez les rongeurs concernant les effets sur la reproduction, est de 338 mg/kg pour le DMP, de 1017 mg/kg pour le DBP et de 10 g/kg pour le DEHP. Ces doses sont beaucoup plus élevées que celles qui correspondent aux dioxines ou aux PCB.

ANALYSE DES EFFETS

Parmi les phtalates, les effets toxiques diffèrent : les effets sanitaires de 4 phtalates les plus abondants ont été examinés et le DEHP a été classé parmi les carcinogènes humains probables par l'Agence américaine de l'Environnement. Le DEHP est surtout cancérigène en particulier au niveau hépatique tandis que le BBP présente les plus puissants effets œstrogéniques. Des normes sont en préparation au niveau européen en ce qui concerne l'épandage des boues. Des normes de qualité environnementales pour l'eau ont été fixées également pour ces produits.

La contamination humaine survient selon 3 voies. La voie digestive est a priori la plus importante à partir d'aliments ou de boissons contaminés. Ensuite, vient la voie respiratoire par inhalation d'air contaminé, notamment à partir des revêtements de surfaces à l'intérieur des habitations. Enfin, la voie transcutanée, qui n'est pas réservée au milieu professionnel car les phtalates sont présents dans de nombreuses préparations cosmétiques et d'hygiène corporelle.

L'exposition humaine est généralement déterminée par la mesure de la concentration urinaire d'un métabolite du DEHP, le mono-ethylhexylphtalate (MEHP), mais d'autres métabolites du DEHP et d'autres phtalates peuvent être mesurés, en quantités éventuellement supérieures. Ces métabolites sont couramment mesurés dans l'urine à des concentrations de l'ordre de 10 ou 100 µg/L.

Des corrélations avec l'utilisation, dans les jours précédents, de produits de soins corporels comme des déodorants, ont été établies. Enfin, une étude sur l'exposition in utero chez l'homme, a montré la présence de DEHP et de MEHP dans le sang du cordon ombilical de nouveau-nés dans 77 % des cas, avec des concentrations moyennes de $1,19 \pm 1,15$ µg/mL pour le DEHP et de $0,52 \pm 0,61$ µg/mL pour le MEHP. Les auteurs confirment une corrélation significative entre la présence de ces composés in utero et un raccourcissement de la durée de la gestation (Latini et al., 2003). Une diminution de la distance ano-génitale a été rapportée par Swan et al. (2005) chez des nouveaux nés de sexe masculin, exposés aux métabolites des phtalates suivants : DnBP, BBP, DEP et DiBP.

phtalates peuvent être transférés vers l'atmosphère où ils peuvent être incorporés aux masses nuageuses. Par la suite, la pluie entraîne les contaminants jusqu'aux eaux de surface. De plus, des surverses de déversoirs d'orage ainsi que les rejets des stations d'épuration contribuent à l'apport aux rivières. Les sols agricoles peuvent être contaminés par des dépôts atmosphériques et par l'épandage de boues urbaines ou d'origine industrielle (figure 20).

La dégradation abiotique dans l'eau n'est pas un phénomène prépondérant car très lent, alors que la dégradation par photolyse dans l'atmosphère est beaucoup plus rapide (tableau 2). Par contre, les phtalates sont assez facilement biodégradés et sont donc a priori peu persistants dans les différents compartiments de l'environnement. Les composés les plus lourds comme le DEHP sont plus résistants que les plus légers.

Dans les eaux de surface, sous conditions aérobies et en excluant les basses températures (inférieures à 5°C) et les mauvaises conditions nutritionnelles, les demi-vies des produits parents vont de moins de 1 jour à quelques semaines. Ainsi, les demi-vies du DnBP et du BBP sont de une à deux semaines, alors que celle du DEHP atteint 50 jours. Dans des milieux marins peu chargés en micro-organismes, ces demi-vies sont à multiplier par 3 environ. Le DEHP est donc très proche du critère de persistance, d'autant que dans les sols la demi-vie du DEHP atteint 250 jours (Staples, 1997).

Modes de dispersion dans l'environnement

Les sources ponctuelles, lors de la production de phtalates, de PVC et de polymères et lors de l'usage industriel du PVC, ne représentent que 5 à 10 % des rejets à l'environnement suivant les phtalates considérés. Les sources diffuses sont beaucoup plus importantes (90 à 95 %) et comprennent les émissions de phtalates lors de l'utilisation de produits finis ainsi que la dégradation de déchets (décharges, démantèlement de véhicules) (Commission OSPAR, 2006). L'incinération de déchets ne peut être une source de phtalates qui sont détruits à haute température.

A partir de leurs différentes sources d'émission, les

Composé	Demi-vie (jours) par photolyse atmosphérique
DMP	9,3 – 93
DEP	1,8 – 18
DnBP	0,6 – 6
BBP	0,5 – 5
DEHP	0,2 – 2
DnOP	0,3 – 3

Tableau 2 : Dégradation des phtalates dans l'atmosphère.
La vitesse réelle de dégradation varie en fonction des conditions physico-chimiques (lumière, présence de radicaux oxydants...).

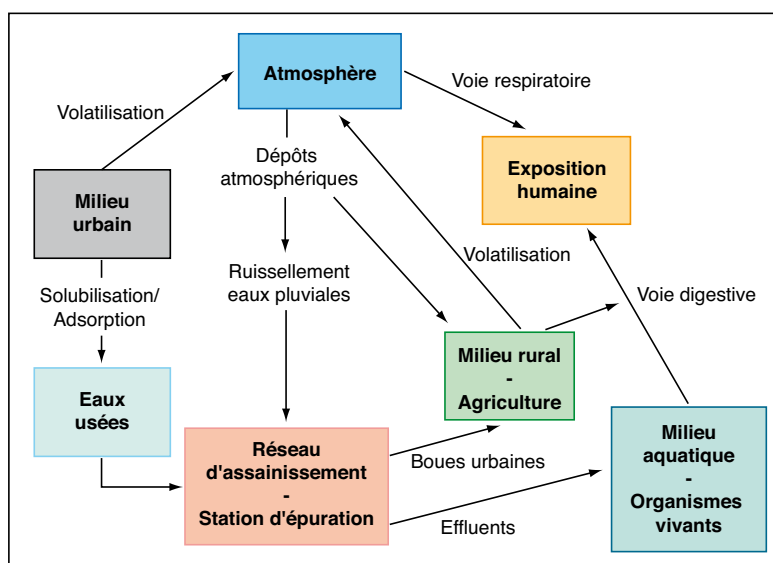


Figure 20 : Principales voies de dispersion des phtalates dans l'environnement.

Emissions vers le milieu aquatique

Peu de données de suivi sont disponibles sur les émissions de phtalates vers le milieu aquatique.

Le récent inventaire du RSDE, concernant un échantillon de nombreuses industries et de stations d'épuration urbaines en moindre nombre, a montré une très forte présence de DEHP, détecté dans plus du tiers des échantillons. A l'échelle nationale, le total des rejets inventoriés vers le milieu aquatique représente plus de 150 kg par jour. Cependant, les opérateurs de la campagne de mesure mettent en garde au sujet des risques de contamination des échantillons au moment des prélèvements.

Des échantillons collectés par nos soins en sortie de 6 stations de traitement des eaux usées urbaines du bassin de la Seine aboutissent à des flux 200 à 1000 µg de phtalates par habitant et par jour, en sortie de station, dont 40 à 80 % de DEHP, selon les stations et les échantillons, soit moins de 10 kg DEHP par jour à l'échelle du bassin, le double en phtalates totaux.

Pour l'Île-de-France, l'inventaire du RSDE aboutit à un flux journalier un peu inférieur à 4 kg par jour de DEHP par 6 grandes stations d'épuration de la région dont celles du SIAAP auxquels s'ajoutent des flux industriels directs équivalents, alors que la plus grande partie des industries sont raccordées au réseau en Île-de-France. Dans d'autres régions du bassin, moins densément peuplées, les flux industriels deviennent dominants.

Contamination du compartiment atmosphérique sur le bassin de la Seine

La répartition des concentrations de 6 phtalates a été déterminée dans l'air à Paris au cours des années 2002-2003 (figure 21).

Les niveaux moyens de contamination rencontrés ont été de 5,7 pour le DMP, 9,0 pour le DEP, 18,4 pour le DnBP, 5,4 pour le BBP, 17,5 pour le DEHP et 0,5 ng/m³ d'air pour le DnOP. Cela montre une prédominance du DnBP puis du DEHP (figure 21).

Bien que nous n'ayons pas de données dans l'air intérieur aux habitations dans le bassin de la Seine, nous suspectons, en référence à des mesures réalisées dans d'autres pays, que l'air intérieur puisse contenir des quantités beaucoup plus élevées de phtalates, en fonction des matériaux dont sont constitués les revêtements de sols ou le mobilier (plus de 1000 ng/m³ de DEP en moyenne dans des foyers américains, mais seulement 100 à 200 ng/m³ dans les bureaux de notre université où nous avons récemment acquis quelques valeurs).

LES PHTALATES

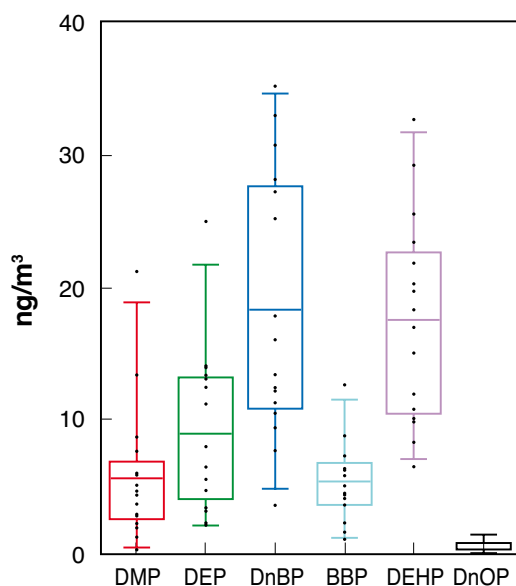


Figure 21 : Concentration des phtalates en ng/m³ d'air à Paris (les boîtes donnent les valeurs comprises entre le 25^{ème} et le 75^{ème} percentile, la ligne horizontale représente la concentration moyenne).

Ces composés sont principalement présents dans la phase gazeuse de l'air dans une proportion de 93,8 % pour le DMP à 64,9 % pour le DnOP, les valeurs les plus élevées étant observées pour les esters dont les chaînes substituées contenaient moins de 6 C (figure 22).

Il existe une évolution saisonnière de la concentration du DnBP et du DEHP avec des valeurs plus faibles en période froide (figure 23). Les processus de volatilisation sont a priori plus intenses quand la température est plus élevée. Mais la température influence aussi le partage entre la fraction gazeuse et la fraction solubilisée dans les gouttes d'eau, ce qui explique que des concentrations dans la pluie soient finalement moins élevées en été.

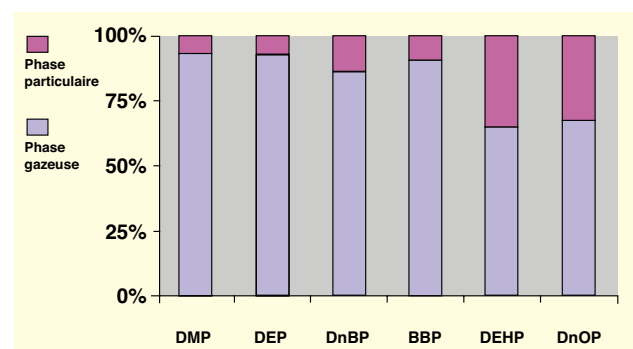


Figure 22 : Répartition des esters de phtalates entre la phase particulaire et la phase gazeuse de l'air.

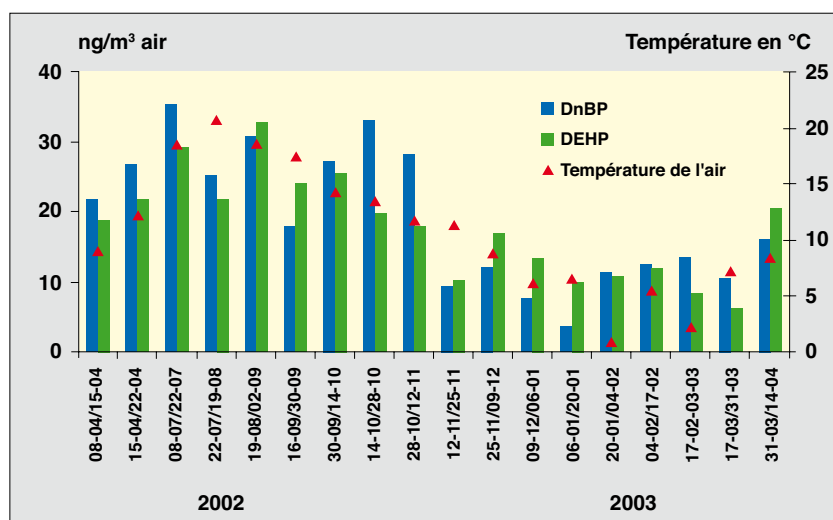


Figure 23 : Evolution des concentrations du DnBP et du DEHP dans l'air en relation avec la température à Paris.

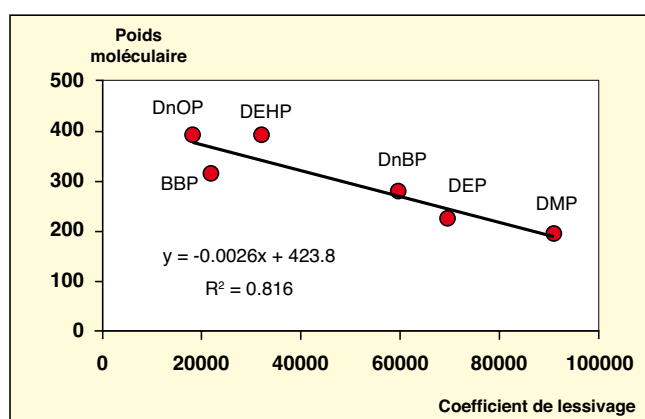


Figure 24 : Relation entre le coefficient de lessivage et le poids moléculaire des phtalates.

Un coefficient de lessivage, rapport entre les concentrations dans l'eau de pluie et dans l'air, rend compte des processus de transfert des composés depuis les masses nuageuses vers les gouttes de pluie. Il varie de 20 000 à 100 000, des phtalates les plus légers aux phtalates les plus lourds (figure 24).

Le DEHP est le composé le plus présent dans l'eau de pluie. Une partie importante du DEHP est adsorbée sur les particules contenues dans l'air. Les flux de retombée de différents phtalates ont pu être évalués

au cours de l'année 2005. Le tableau 3 compare les flux de retombée au centre de Paris avec ceux de Quévreville, une commune rurale normande soumise à une pluviosité bien supérieure. Pour tous les phtalates, les flux mesurés à Paris sont plus élevés. Les flux particuliers déposés par temps sec représentent jusqu'à 50 % des flux totaux. L'extrapolation des flux mesurés à Quévreville à l'ensemble du bassin donnerait un flux de retombée annuel d'environ 20 000 kg.

	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Pluie (mm)
Quévreville (2005) (n = 24)	46	37	50	4,8	186	3,3	732
Paris (2005) (n = 22)	53	115	74	27	394	12	449
Rapport	1,2	3,1	1,5	5,8	2,1	3,6	-
Paris/Quévreville (2005)							
Paris (2002-2003)	56	162	327	54	869	12	625
Dont dépôt sec [%]	42	19	4,5	55	69	68	

Tableau 3 : Flux de retombée entre 2002 et 2005 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$).

Contamination des eaux de surface du bassin de la Seine

La présence et le devenir des phtalates ont été étudiés dans la Seine en région parisienne durant différentes saisons et plus particulièrement au cours d'une crue. Sur tous les sites, le DEHP était le plus abondant (96 – 1200 ng/L), suivi du DnBP (51 – 640 ng/L), ce qui correspond aux proportions de la production européenne (figure 25).

Les variations saisonnières des concentrations de phtalates étudiées à Paris au cours d'une année montrent qu'elles sont étroitement liées aux hauteurs des précipitations et au régime hydrologique de la rivière, avec des pics de concentration précédents les pics de

débit (figure 26). Ce type de profil des concentrations au cours du temps témoigne d'apports locaux de contaminants. La re-suspension des sédiments contaminés, précédemment déposés au cours de la période de plus faible débit, peut contribuer très fortement à cette source locale et momentanée.

Ce mécanisme a déjà été mis en évidence pour les métaux. Il est très probablement combiné à un autre type d'apports locaux que constitue le ruissellement sur les surfaces urbaines et les déversements à partir des réseaux qui sont actifs au moment du début de la crue.

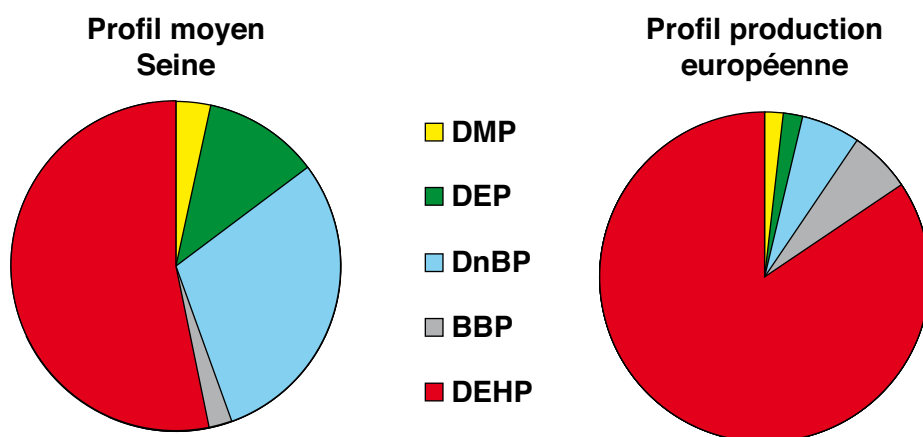


Figure 25 : Profil moyen de 6 phtalates dans l'eau de Seine et profil de la production européenne.

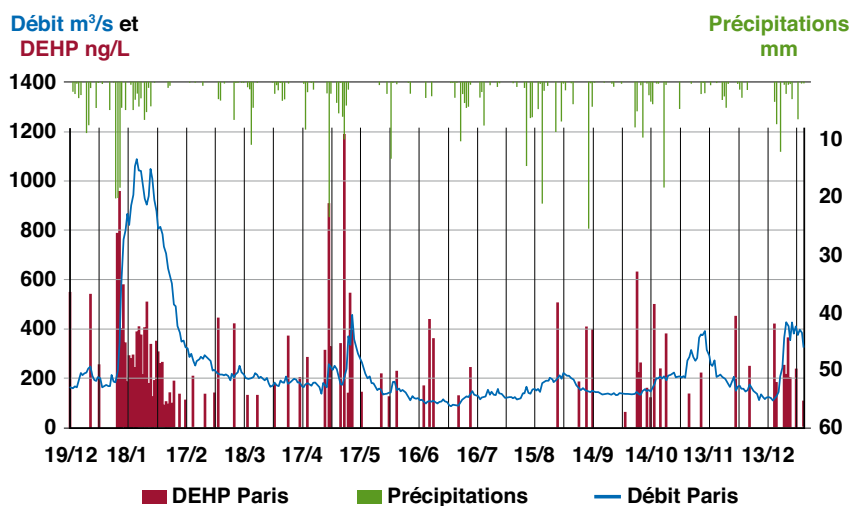


Figure 26 : Evolution annuelle des concentrations en DEHP dans la Seine à Paris en relation avec le débit et la hauteur des précipitations (année 2004).

	Débit moyen annuel (m³/s)	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Σ6
Paris V* (2004)	243	363	430	1613	139	2257	-	4802
Paris V* (2005)	203	106	153	248	33	788	-	1351
Poses (2005)	343	555	931	1044	226	1584	-	4344

Tableau 4 : Flux total des phtalates (kg par an) à Paris et Poses en 2004 et 2005. Le DnOP était en trop faibles concentrations pour être mesurable.

L'augmentation des flux annuels de phtalates de Paris à Poses doit être attribuée à l'ensemble des rejets dans l'agglomération parisienne et des industries se trouvant dans la vallée de la Seine. La contribution de l'Oise est probablement mineure, malgré des implantations industrielles produisant des phtalates sur son bassin versant. Nos mesures, bien qu'en nombre limité, n'ont pas permis d'identifier une contamination spécifique dans l'Oise à sa confluence avec la Seine (figure 27).

Comme l'indique le tableau 4, les flux de phtalates en Seine ont été fort différents en 2004 et en 2005. Les flux à Paris en 2004 dépassent les flux à Poses de 2005, alors que la superficie du bassin versant de la Seine à Paris est nettement inférieure à celle du bassin à Poses. C'est l'hydrologie de l'année qui explique ce phénomène. Les débits moyens ont été plus faibles en 2005, mais surtout, il n'y a pas eu de crue importante, donc beaucoup moins de transport de matières en suspension et des contaminants qu'elles peuvent transporter.

D'amont en aval de la Seine, les concentrations sont les plus élevées dans l'agglomération parisienne et tendent à légèrement diminuer vers l'aval en allant vers l'estuaire (figure 27). Au sein de l'agglomération parisienne, les concentrations peuvent être très faibles, mais elles tendent toujours à augmenter d'amont en aval, ce qui témoigne d'apports au sein de l'agglomération. A l'amont de Paris, les données sont très rares, mais les concentrations sont faibles. Il est remarquable que l'effet de dilution des rejets soit aussi peu marqué alors que les débits varient d'un facteur 4 entre les deux campagnes de mesures représentées sur la figure 27.

Apports par ruissellement et resuspensions de sédiments contaminés sont ici encore deux processus qui pourraient expliquer la quasi-absence d'effet de dilution. En effet, ces deux processus génèrent des apports supplémentaires à l'eau de la Seine en période pluvieuse et en période de crue, pouvant ainsi compenser l'effet de dilution des rejets dû au plus grand débit.

Des données complémentaires permettant de quantifier ces deux types d'apports sont indispensables pour confirmer ce qui reste des hypothèses.

LES PHTALATES

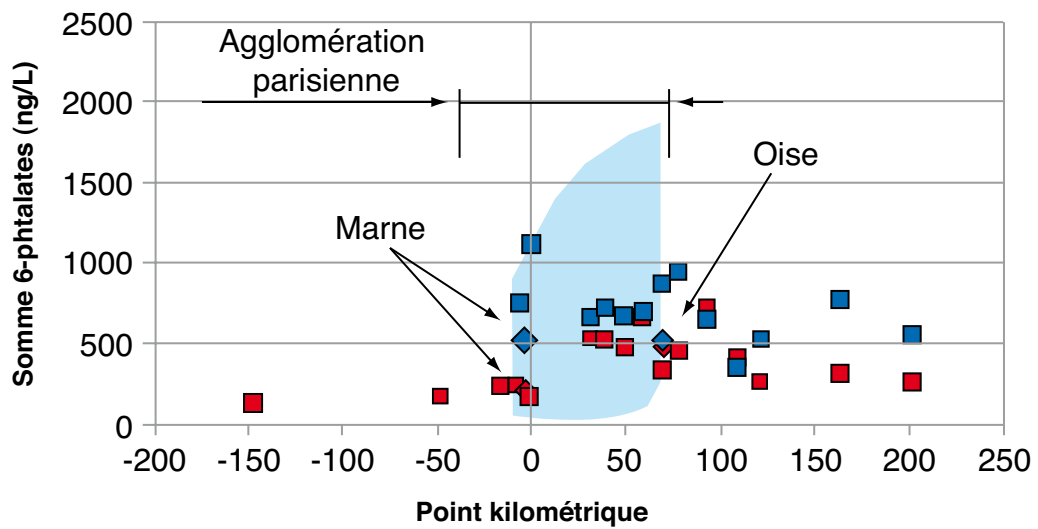
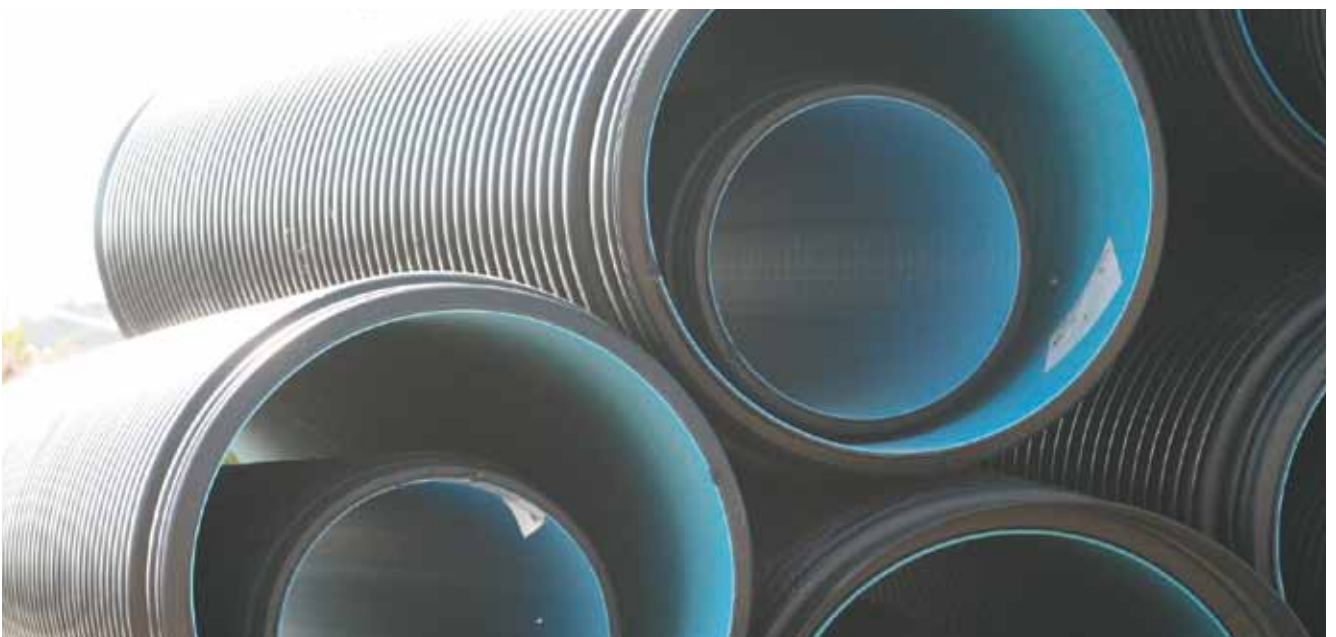


Figure 27 : Concentrations de phtalates dans les eaux de la Seine pour des débits contrastés : 1000 m³/s à Poses (en rouge) et 270 m³/s à Poses (points bleus). On rappelle que le débit moyen interannuel à Poses est d'environ 400 m³/s. Données acquises en 2006 et 2008. Les concentrations dans les principaux affluents (Marne et Oise) figurent, pour chaque série de mesures, par des losanges. La zone bleu pâle figure l'enveloppe des valeurs mesurées au sein de l'agglomération parisienne au cours de la période 2002-2004.



Pour conclure sur les phtalates

Comme de nombreux autres contaminants émergents, les phtalates sont omniprésents dans notre environnement immédiat.

Le niveau des concentrations rencontrées dans les eaux de surface, ainsi que des teneurs dans les aliments, reste très inférieur aux doses utilisées expérimentalement pour obtenir des effets toxiques aigus. Toutefois, la chronicité de l'exposition est un facteur aggravant de même que l'existence d'effets de potentialisation entre polluants de différentes familles chimiques. En particulier, l'INERIS a proposé une norme de qualité environnementale pour l'eau de 1,3 µg/L pour le DEHP. Cette valeur est rarement dépassée mais plus souvent approchée dans la partie aval du bassin de la Seine.

Aujourd'hui, le DEHP figurant parmi la liste des 33 substances prioritaires de l'Union Européenne établie en 2000, fait l'objet d'une surveillance accrue et de séries de mesures de limitation d'usage.

A la différence des PCB, le bilan des phtalates dans le système hydrographique semble à peu près bouclé, la somme des apports par les rejets industriels et les stations d'épuration municipales équilibrant l'ordre de grandeur des exportations vers l'estuaire.

Le rôle du compartiment atmosphérique dans le bilan des phtalates dans le système hydrographique de la Seine reste aujourd'hui à préciser.

La communauté scientifique a lancé plusieurs programmes multidisciplinaires (groupement CREDO et réseau Cascade au niveau européen, PNRPE au niveau national) qui concernent les perturbateurs endocriniens dont les phtalates.

Aujourd'hui, les principaux objectifs de la recherche dans ces domaines sont :

- mieux comprendre les relations entre exposition et effet, y compris pour l'homme, et en s'efforçant d'élucider les mécanismes sous-jacents ;
- développer des méthodes d'évaluation des risques ainsi que leurs applications ;
- améliorer les méthodes de test in vitro, afin d'être en mesure de tester toutes les nouvelles molécules (réseau Cascade, 2008).



les HAP : une **pollution** omniprésente **inévitable**



Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ont été assimilés aux Polluants Organiques Persistants (POP) dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance. Bien qu'ils ne répondent qu'en partie aux critères définissant les PBT*, ils sont classés dans la liste des 33 substances dangereuses prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau.



Origine des HAP et évolution des émissions à l'échelle globale

Dans l'environnement, les HAP sont majoritairement issus des activités humaines.

Les HAP d'origine pyrolytique sont formés et émis lors de la combustion incomplète de n'importe quelle matière organique dont le bois et les matières fossiles (essence, fuel, charbon). Au cours des processus de combustion, une grande partie des HAP se condense pour entrer dans la composition des particules de suie sur lesquelles sont adsorbés des HAP résiduels, non encore condensés. Ils peuvent être captés par les eaux de lavage de fumées, par exemple celles des incinérateurs urbains. Ils sont aussi émis naturellement par les feux de forêts (combustion du bois) et les éruptions volcaniques.

Les HAP d'origine pétrogénique sont introduits dans l'environnement à partir des produits pétroliers, sans combustion. Ils sont émis accidentellement par des fuites notamment à partir de véhicules, et dans certaines activités industrielles (pétrochimie) où des HAP de faible poids moléculaire interviennent comme intermédiaires de nombreuses fabrications. Le pétrole en effet contient des HAP, avant même sa combustion. Ils peuvent ainsi être présents dans des produits issus de la pétrochimie, comme les pneus, et être émis dans l'environnement au cours de leur usure normale.

Enfin, ils peuvent être d'origine diagénétique lorsqu'ils sont générés par la dégradation de matières organiques incorporées dans des sédiments, selon des processus proches de la fabrication du pétrole.

Les HAP pyrolytiques sont toujours émis vers l'atmosphère, alors que les hydrocarbures pétrogéniques seront également émis vers l'eau ou les sols d'où ils pourront rejoindre l'atmosphère par volatilisation.

En Europe, des travaux sur des carottes* de sédiments dans des lacs de montagne, a priori éloignés de sources locales, ont permis d'évaluer la contamination de fond du milieu (Fernandez et al., 2000). Quelle que soit la région d'Europe concernée, le début de la contamination par les HAP remonte au milieu du XIX^e siècle. En Europe de l'ouest, la période de contamination maximale correspond aux années 1960-1970. Les flux maximum de déposition dans les lacs de montagne étaient de l'ordre de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ pour les HAP totaux. Une diminution très significative apparaît à partir de 1990. D'autres données tirées

de sédiments lacustres ou de tourbières confirment la forme générale, mais le rapport entre la valeur maximale dans les années 1960 et le minimum avant la révolution industrielle peut être très variable d'un site à un autre, typiquement d'un facteur 3 à un facteur 15, certainement en fonction de l'exposition du site aux sources locales de HAP. Dans l'étang de Thau, un travail sur des carottes de sédiment a démontré une très forte relation entre la contamination des sédiments et l'utilisation de charbon en France. L'étang de Thau était bordé par une usine de transformation du charbon. Ce n'est que plus récemment que des programmes d'estimation des émissions ont été mis en place en Europe, notamment grâce à l'EMEP. La **figure 28** témoigne de la diminution progressive des émissions estimées au cours des dernières décennies.

A l'échelle mondiale, les émissions de HAP par les feux de forêts, accidentels ou non, et la combustion de bois sont largement dominants. Sur les 530 milliers de tonnes de HAP qui seraient émis chaque année (Zhang, 2009), 57 % sont dus à la combustion de biomasse (bois essentiellement) pour produire de l'énergie, 17 % sont dus à des feux de forêt. La plus grande partie des HAP émis sont des HAP légers, les plus volatils. Dans les pays industrialisés, ces deux sources ne comptent que pour moins de 15% des émissions totales, alors que les émissions de HAP par habitant y sont beaucoup plus élevées. A l'échelle du globe, il existe une relation forte entre la densité de population et la quantité de HAP contenue dans l'air comme l'ont montré Hafner et al. (2005) en comparant, pour des échantillons du monde entier, les concentrations dans l'air à la population vivant dans un rayon de 25 km. Ceci confirme l'importance des sources urbaines et suggère que le rayon d'action des sources de contamination est moindre que celui d'autres POP comme les PCB.

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

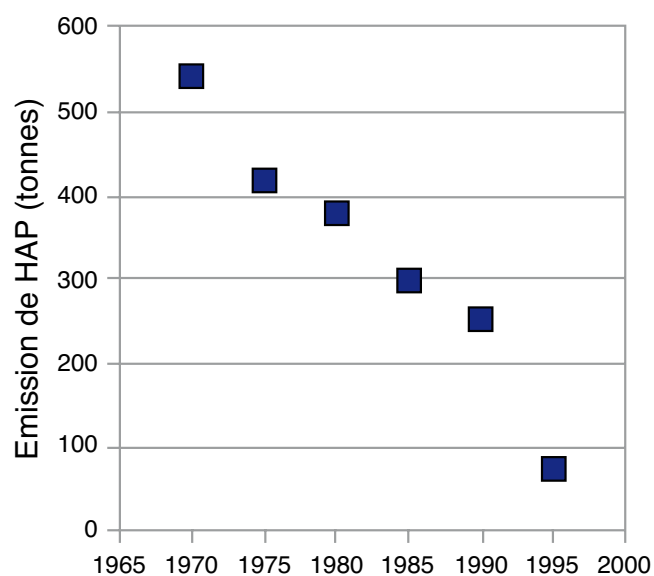


Figure 28 : Emissions estimées de HAP (16 HAP) dans les pays avoisinant le bassin de la Seine (FR, DE, NL, BE, LU, GB, CH) (Pacyna et al., 2003).



Comment se caractérisent les HAP ?

STRUCTURES ET PROPRIÉTÉS DES HAP

Le benzène est le composé aromatique* le plus simple : il est composé d'un seul cycle aromatique. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont constitués d'au moins 2 noyaux aromatiques : le naphthalène a la structure la plus simple avec deux noyaux aromatiques accolés. Pour un plus grand nombre de noyaux, on trouve des isomères* ayant des structures différentes malgré une composition exactement identiques (tableau 5). Ainsi le fluoranthène et le pyrène sont des molécules différentes, bien que toutes deux possèdent une même formule $C_{16}H_{10}$ et donc la même masse (tableau 5). Le nombre total de structures possibles de HAP possédant de 2 à 8 cycles s'élève à 1896, mais la plupart d'entre eux n'existent pas dans l'environnement. Certains HAP sont alkylés, des branches formées d'atomes de carbone et d'hydrogène pouvant être greffées en certains points des cycles.

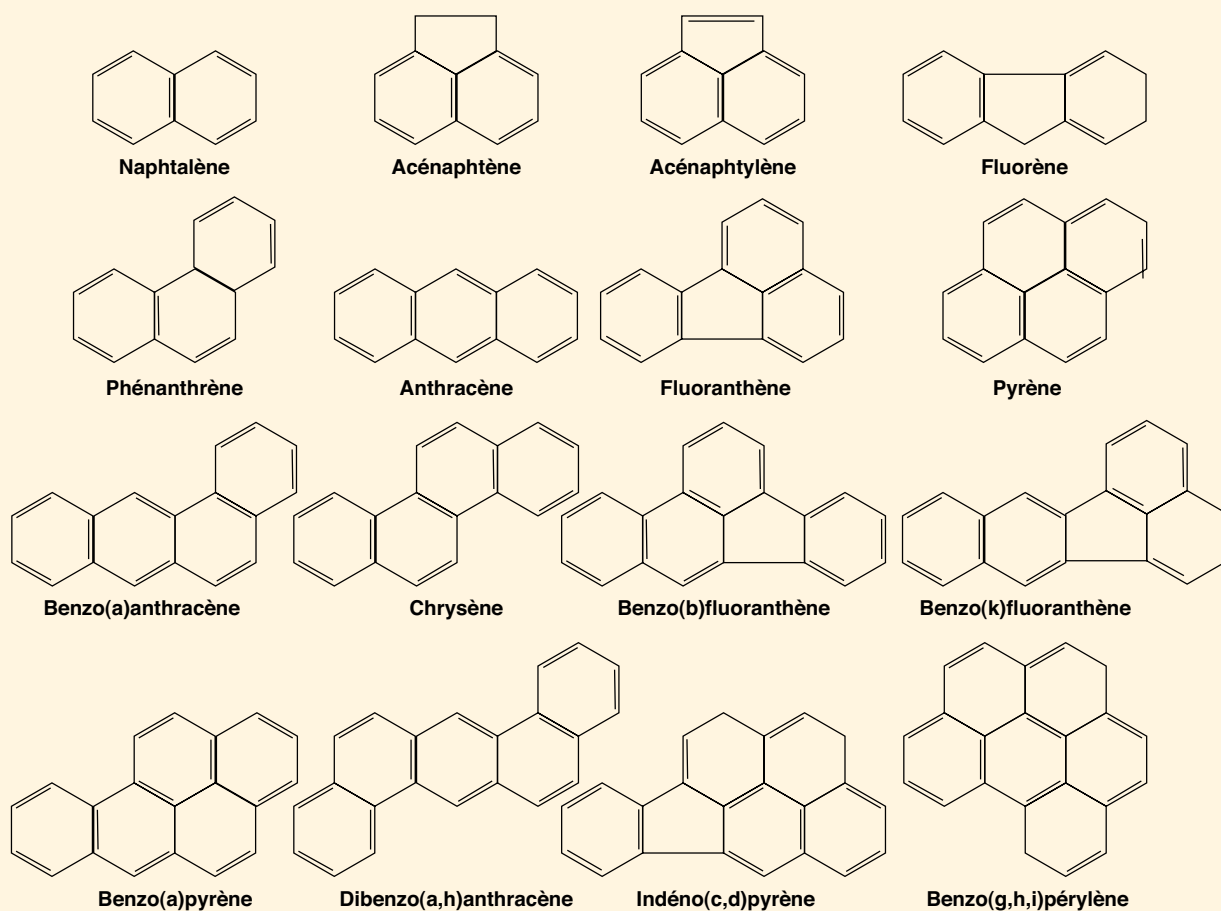


Figure 29 : Nom et structure de quelques HAP.

LES NOTIONS CLÉS

Les caractéristiques physicochimiques de ces composés conditionnent leur comportement dans l'environnement : les composés de faible poids moléculaire sont légèrement solubles dans l'eau, solubilité qui diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire des composés augmente. Par contre, leur coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) qui met en évidence l'affinité d'un produit pour la matière organique, varie en sens inverse, comme on le voit dans le **tableau 5**. Comme dans le cas des PCB, les composés les plus lourds sont aussi les moins solubles, les moins volatils et les plus hydrophobes.

Composé	Abréviation	Formule brute	Poids moléculaire	Pression de vapeur saturante (Pa)	Solubilité (mg/L)	K_{ow}
Naphtalène	NAP	$C_{10}H_8$	128.19	6.5 E+0	31	$2.34 \cdot 10^3$
Acénaphthylène	ACY	$C_{12}H_8$	152.21	3.9 E+0	3.8	$8.32 \cdot 10^3$
Acénaphène	ACE	$C_{12}H_{10}$	154.21	2.7 E+0	16.1	$1 \cdot 10^4$
Fluorène	FLU	$C_{13}H_{10}$	166.23	1.7 E+0	1.9	$1.51 \cdot 10^4$
Phénanthrène	PHE	$C_{14}H_{10}$	178.24	9.1 E-2	4.57	$1.7 \cdot 10^3$
Anthracène	ANT	$C_{14}H_{10}$	178.24	2.7 E-2	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^4$
Fluoranthène	FTH	$C_{16}H_{10}$	202.26	8.0 E-4	$2.6 \cdot 10^{-1}$	$1.7 \cdot 10^5$
Pyrène	PYR	$C_{16}H_{10}$	202.26	9.2 E-5	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^5$
Benzo(a)anthracène	BaA	$C_{18}H_{12}$	228.30	6.7 E-7	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$8.1 \cdot 10^5$
Chrysène	CHR	$C_{18}H_{12}$	228.30	8.4 E-5	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^5$
Benzo(b)fluoranthène	BbF	$C_{20}H_{12}$	252.32	6.7 E-5	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^5$
Benzo(k)fluoranthène	BkF	$C_{20}H_{12}$	252.32	6.7 E-5	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^6$
Benzo(a)pyrène	BaP	$C_{20}H_{12}$	252.32	6.7 E-5	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^6$
Dibenzo(a,h)anthracène	DahA	$C_{22}H_{14}$	278.36	1.3 E-8	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^6$
Benzo(g,h,i)pérylène	BghiP	$C_{22}H_{12}$	276.34	1.3 E-8	$2.6 \cdot 10^{-4}$	-
Indéno(1,2,3,c-d)pyrène	IcdP	$C_{22}H_{12}$	276.34	1.3 E-8	-	-

Tableau 5 : Caractéristiques physicochimiques des HAP.

Les HAP sont très sensibles à la photolyse*. Les vitesses de réaction des HAP sous forme gazeuse équivalent à un jour dans le cas de conditions oxydantes habituelles dans l'atmosphère, mais se comptent en heures pour les HAP légers. Elles dépendent cependant fortement de la quantité d'espèces oxydantes dans l'atmosphère (radicaux libres OH en particulier). Très peu de données existent pour les HAP les plus lourds, mais leur fraction gazeuse est très minoritaire.

MESURES ET SEUILS D'ACCEPTATION DANS L'ENVIRONNEMENT

L'Agence américaine pour l'Environnement (EPA) a retenu 16 molécules de HAP à rechercher en priorité dans les différents compartiments de l'environnement, dont 6 (notés * ci-après) seraient cancérogènes : naphtalène, acénaphthylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène°, pyrène,

benzo(a)anthracène*, chrysène, benzo(b)fluoranthène*°, benzo(k)fluoranthène*°‡, benzo(a)pyrène*°‡, dibenzo(a,h)anthracène*, benzo(ghi)peryène°, indéno(1,2,3,c-d)pyrène*°

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne ont défini des normes pour les eaux de distribution et dans les eaux de surface, pour 6 HAP représentatifs des composés décelés dans l'environnement (notés ° ci-dessus). Plusieurs séries de normes fixent des teneurs à ne pas dépasser. Depuis un décret du 20/12/2001, le total de ces 6 HAP ne doit pas dépasser 100 ng/L dans les eaux de distribution et 1 000 ng/L pour les eaux de surface destinées à la distribution après traitement de potabilisation. Les boues urbaines ou industrielles issues du traitement des eaux usées et destinées à l'épandage agricole doivent respecter des teneurs maximales pour 3 de ces HAP (notés ‡ ci-dessus) : pour le fluoranthène, moins de 5 mg/kg de poids sec; pour le benzo(b) fluoranthène, moins de 2,5 mg/kg ; pour le benzo(a)pyrène, moins de 2 mg/kg. Les émissions atmosphériques sont parfois rapportées, selon différentes normes, comme somme de 4 HAP (BbF, BkF, BaP, IcdP) pour les émissions rapportées dans le cadre de la CEE-NU (représentation de la CEE auprès des Nations Unies) et 8 HAP depuis 2003 dans le cadre du protocole d'Aarhus (FTH, BaA, DahA et BghiP on été ajoutés). Ces listes tendent heureusement à converger, les 8 HAP du protocole d'Aarhus (nouvelle norme d'évaluation des estimations atmosphériques) comprenant les 6 HAP de la norme française sur l'eau potable.

Dans le cadre de la CEE-NU (représentation de la CEE auprès des Nations Unies) et de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique longue distance, le protocole d'Aarhus (entré en application en 2003) vise une réduction des émissions de HAP en dessous des niveaux de 1990. En application d'une directive européenne, le décret 2008-1152 du 7 novembre 2008 fixe pour la France comme objectif de qualité de l'air à atteindre pour le 31 décembre 2012, une valeur cible moyenne calculée sur une année de 1 ng/m³ pour le benzo(a)pyrène, utilisé comme traceur du risque cancérigène lié aux HAP.

Beaucoup des résultats que nous présenterons ensuite ne concernent que 14 HAP (Σ14). En effet, la volatilité des 2 plus légers rend leur détermination peu précise. Aussi, avons-nous préféré ne pas utiliser ces données. Les «14 HAP» correspondent à l'information la plus complète qu'il nous paraît possible de donner. Par contre, selon les sources, et en fonction des normes, certaines données sont exprimées en somme de 6 HAP (Σ6), voire même en somme de 3 HAP (Σ3) quand il s'agit de boues urbaines. Ces multiples modes de présentation des données sont évidemment pénalisants quand il s'agit de comparer des teneurs ou des flux dans les différents compartiments de l'environnement. Même quand les données individuelles sont disponibles (et pas seulement une somme d'HAP), il n'est pas possible d'accéder à une information complète. Il est très rare par exemple de mesurer 14, voire 16 HAP dans des boues urbaines. Pour faciliter l'analyse globale, le tableau 6 permet de comparer les 3 principales expressions des HAP dans différents types d'échantillons du bassin de la Seine.

Tableau 6 : Correspondances entre expressions des concentrations pour quelques types d'échantillons du bassin de la Seine.

Type d'échantillon	Σ14	Σ6	Σ3
Seine - eau brute (ng/L)	117 - 1090	6-270	0,6 - 216
Seine - sédiment (µg/g)	1,8 - 7,8	0,6 - 3,5	0,5 - 2,4
Retombées atmosphériques totales à Paris (ng/L)	51 - 995	19 - 434	14 - 300
Eaux usées Île-de-France (µg/L)	0,24 - 4,89	0,09 - 1,18	0,08 - 1,1
Poissons de la Seine (µg/kg)	5,5 - 94	1,5 - 20	1,3 - 12,4

Toxicité des HAP

Les HAP sont des produits toxiques pour les organismes aquatiques.

La métabolisation et l'excrétion des HAP chez les poissons sont beaucoup plus efficaces que chez les invertébrés. De ce fait, les HAP ne s'accumulent pas le long des chaînes trophiques, comme le font les PCB. Les transformations des HAP se passent principalement dans le foie des poissons. Les HAP y sont d'abord oxydés et transformés en métabolites plus polaires grâce à différents systèmes enzymatiques oxydants dont celui du cytochrome P450, qui a été très étudié. Les systèmes enzymatiques de type P450 produisent des radicaux oxydants, qui peuvent s'attaquer à d'autres molécules dans la cellule, ce qui constitue un premier danger. Ensuite, les métabolites oxydés et polaires peuvent être évacués par différents mécanismes. Mais les métabolites polaires de certains HAP, dont le BaP, peuvent également interagir avec des molécules très importantes dans les cellules comme l'ADN. On observe alors la formation d'adduits* sur ces molécules, ce qui peut aboutir à des mutations et, à terme, au développement de cancers. C'est lorsque le système d'évacuation des métabolites est dépassé par trop de HAP et la formation de trop de métabolites, que les adduits commencent à se former. Ces HAP sont dits génotoxiques.

On utilise fréquemment le BaP comme référence de génotoxicité, car il est le plus souvent rencontré dans le milieu parmi les HAP à fort potentiel génotoxique. Les propriétés oncogènes* des métabolites des HAP ont aussi été mises en évidence chez le rat. Trois d'entre eux sont classés par l'International Agency for Research on Cancer (IARC, 1999) comme cancérigènes probables pour l'homme (benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène et dibenzo(a,h)anthracène). Trois autres sont identifiés comme cancérigènes possibles (benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et indéno(1,2,3-cd)pyrène).

D'autre part, des effets perturbateurs endocriniens ont été rapportés, principalement pour le benzo(a)pyrène. Un effet direct œstrogénique a été décrit, sur les cellules cibles aux hormones stéroïdes par recrutement du récepteur nucléaire E-R. Au contraire, un effet anti-androgène a été décrit chez les poissons et les mammifères (Vinggaard et al., 2000, Thomas, 2005). De plus, une inhibition de la sulfoconjugaison* limitant la dégradation du β -œstradiol, accroît les effets œstrogéniques.

En ce qui concerne l'homme, les modes d'intoxication potentiels incluent essentiellement la respiration d'air contaminé (phases gazeuse et particulaire), l'ingestion d'eau ou d'aliments pollués ou le contact direct par la peau (passage transcutané). Les risques sanitaires par inhalation et contact s'adressent plus particulièrement aux fumeurs et aux travailleurs exposés, mais le simple usage de barbecue conduit à l'ingestion d'aliments trop « grillés » et peut concerner toute la population. Les premiers cancers professionnels ont été identifiés en 1775 par un chirurgien anglais, Percival Pott, chez les ramoneurs exposés aux suies dès leur plus jeune âge.

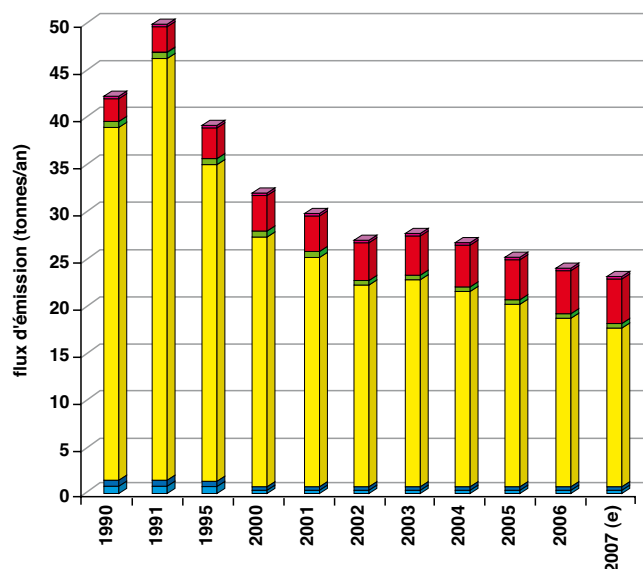


Figure 30 : Répartition des émissions des 4 HAP définis par la CEE-NU (BaP, BbF, BkF, IcdP) par secteurs en France métropolitaine, en tonnes par an (source CITEPA).
Jaune = résidentiel & tertiaire ; rouge = transport routier.

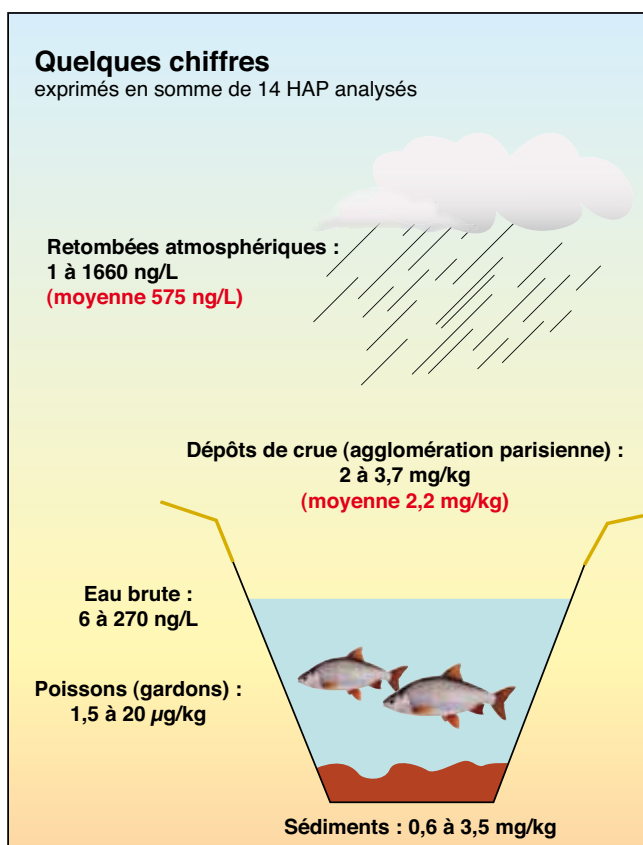


Figure 31 : Niveau de présence des HAP en Σ 14 dans différents compartiments de l'environnement en Île-de-France.

Les HAP dans le bassin de la Seine

ORIGINE DES HAP

Il ressort d'une étude récente du CITEPA que le principal secteur d'activité émetteur de ces HAP est le secteur dit «résidentiel/tertiaire».

Ce secteur comprend de multiples sources (foyers domestiques, bureaux, hôpitaux...) et d'une grande diversité d'équipements thermiques, depuis les chaudières de tous types jusqu'aux cheminées ou aux appareils de cuisson (figure 30). Le transport routier représente le second secteur émetteur. Bien que l'incertitude sur les quantités émises soit très élevée pour ce type de polluants (de 75 à 100 %), il est clair que ces 2 secteurs constituent actuellement en France métropolitaine les sources majoritaires de HAP, loin devant les industries manufacturières, l'agriculture et le secteur de la transformation d'énergie.

Les émissions nationales en 4 HAP définis par la CEE-NU atteignaient 24 tonnes en 2006, après avoir baissé de 43 % depuis 1990. L'objectif du protocole d'Aarhus de réduire les émissions sous le niveau de 1990 a été atteint dès 1994. Cette baisse est principalement à mettre à l'actif du secteur «résidentiel» et s'explique par une baisse sensible de la consommation de bois, associée à un renouvellement progressif des équipements utilisés.

A partir d'une estimation par département réalisée en 2000, et d'une estimation du rapport d'émission entre les 6 HAP et les 4 HAP rapportés par le CITEPA, nous estimons les émissions dans le bassin de la Seine, à l'amont de Poses, à 7,4 tonnes en 2000 et 5,8 tonnes en 2005 (en somme des 6 HAP).

Une fois émis dans l'atmosphère, les HAP peuvent être transportés à plus ou moins longue distance. Ils se distribuent entre les phases gazeuse et particulaire (aérosols) et sont alors soumis à divers processus de transformation, tels que des réactions d'oxydation ou de photolyse (dégradation par l'action de la lumière), et de transfert ou d'élimination par l'intermédiaire des dépôts secs (poussières) et humides (pluie, neige, brouillard). Le transport atmosphérique constitue une source importante d'apport et de dispersion des HAP vers les écosystèmes aussi bien dans les zones proches qu'éloignées des lieux de production, où ils sont la seule source de contamination. Cependant les HAP sont moins persistants dans l'atmosphère que d'autres POP.

Une fois déposés, les HAP peuvent s'accumuler dans les sols et s'y dégrader partiellement, ou être entraînés par ruissellement vers les eaux de surface. Les apports les plus importants ont lieu dans les zones urbaines : d'une part les émissions très importantes entraînent des concentrations élevées en HAP dans l'atmosphère et dans les pluies, d'autre part, le lessivage des poussières accumulées sur les surfaces imperméabilisées (trottoirs, chaussées, routes) engendre un transfert de pollution accru vers les rivières.

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

CONTAMINATION DE L'AIR ET DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES

Les concentrations en HAP des pluies à Paris sont significativement corrélées avec les teneurs en HAP de l'atmosphère suivies régulièrement par AIRPARIF. Elles varient suivant les saisons avec des concentrations maximales en janvier et février au moment où les émissions sont les plus importantes [figure 33]. D'autres facteurs cependant concourent à augmenter la contamination de l'air ambiant et des dépôts atmosphériques en hiver : l'ensoleillement est plus

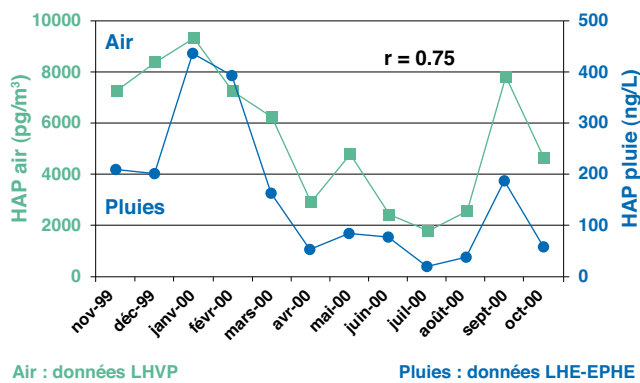
faible, ce qui entraîne moins de photo-dégradation. D'autre part, les plus basses températures favorisent la fixation des HAP gazeux sur les aérosols solides et liquides.

Au cours des deux dernières décennies, les concentrations de HAP dans l'air de Paris ont considérablement diminué, comme en témoignent les suivis réalisés par le LHVP (Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris) et AirParif [figure 34]. Elles sont bien entendu à mettre en regard de la diminution des émissions. Emissions et concentrations dans l'air ont diminué d'un facteur 2 ou légèrement supérieur à 2, au cours des deux dernières décennies.



Figure 32 : Préleveur séparatif de dépôt atmosphérique de temps sec et de temps de pluie. Le couvercle mobile, déclenché par un détecteur de pluie, permet de prélever séparément les dépôts particuliers de temps sec et les apports liés à la pluie.

Figure 33 : Evolution des concentrations en HAP ($\Sigma 6$) dans l'air et les pluies à Paris.



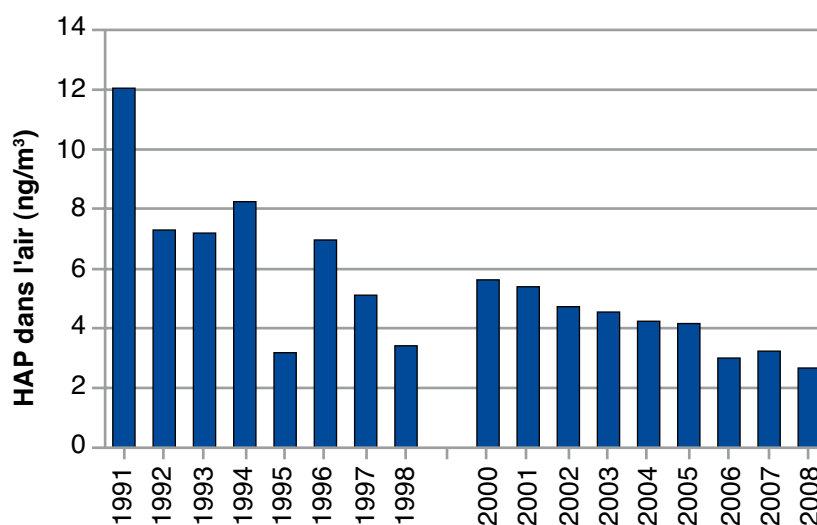


Figure 34 : Les HAP dans l'air à Paris. Ces données proviennent du LHVP et de AirParif. Ces deux organismes acquièrent des données pour 8 HAP, d'où ont été extraits les 6 HAP de référence. Les données présentées sont des moyennes de plusieurs stations. Ont été exclues les stations situées à proximité immédiate d'une grande voie de circulation. Les stations ont changé en 1999.

Les concentrations en HAP varient fortement dans le bassin de la Seine en fonction des positions géographiques, les zones densément peuplées émettant plus de HAP dans l'atmosphère. Ainsi, on a observé une variation spatiale nette de la contamination des pluies depuis la pointe de la Bretagne jusqu'aux Vosges [figure 35] avec un fort maximum en zone urbaine à Paris et une valeur encore élevée à Coulommiers sous l'influence des vents dominants de secteur ouest traversant la région parisienne.

La variabilité spatiale de la contamination des retombées est beaucoup plus marquée pour les HAP

que pour les PCB. Plusieurs facteurs y concourent : la plus forte concentration spatiale des émissions de HAP, leur photolyse dans l'atmosphère et l'existence d'une forte fraction particulaire pour les HAP les plus lourds et les plus persistants.

La relation entre les concentrations dans l'air et la densité de population humaine établie à plus grande échelle est ainsi validée dans le bassin de la Seine. Elle a pour conséquence un flux de retombée en HAP beaucoup plus fort en zone urbaine, à la différence de ce qui avait été observé pour les PCB.

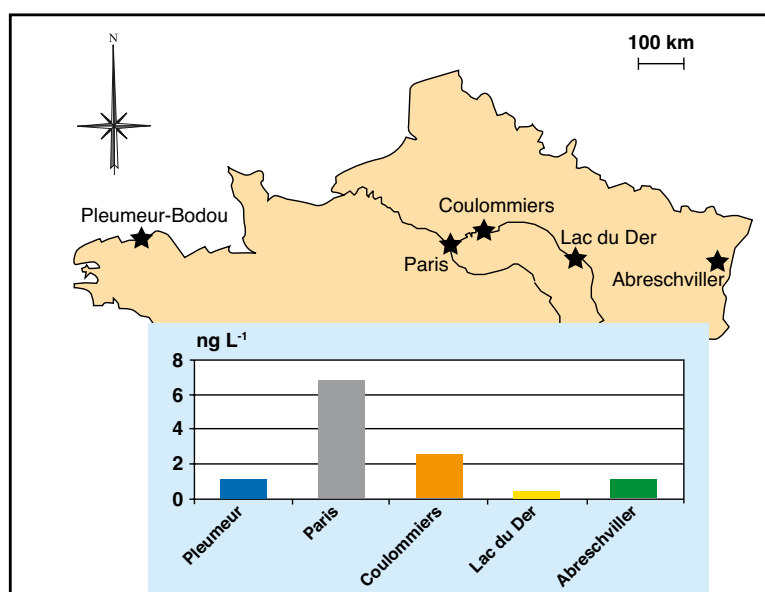


Figure 35 : Variation spatiale de la contamination des pluies en 14 HAP de Pleumeur à Abreschviller.

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

A Paris, le flux total annuel de retombée de HAP en $\Sigma 6$ pour l'année 1999-2000 a été de $91 \mu\text{g}/\text{m}^2$ avec une contribution plus élevée en période froide ($64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de novembre à avril) qu'en période plus douce ($27 \mu\text{g}/\text{m}^2$ de mai à octobre). Une des stations de référence de l'EMEP permet d'estimer également des flux totaux de HAP en $\Sigma 6$. Pour la période 2000-2003, ils étaient un peu inférieurs à $20 \mu\text{g}/\text{m}^2$. On observe également, dans cette station éloignée de sources proches, de très fortes fluctuations saisonnières. L'agglomération parisienne est donc caractérisée par un flux de retombée nettement supérieur au fond de contamination européen, dont le reste du bassin de la Seine est assez proche.

COMPORTEMENT DES HAP DANS LES SYSTÈMES D'ASSAINISSEMENT

Les teneurs dans les eaux de pluie variaient (année 2000) de $0,05$ à $1 \mu\text{g}/\text{L}$ en fonction de la saison, en HAP totaux. Les teneurs dans le réseau parisien pour les nombreux événements étudiés dans le cadre du programme OPUR* entre 2003 et 2006 s'échelonnent entre 1 et $5 \mu\text{g}/\text{L}$, avec des teneurs par temps sec inférieures à $1 \mu\text{g}/\text{L}$. Sur cette base, il est évident que des apports complémentaires doivent être envisagés en temps de pluie.

Plusieurs rapports de concentration peuvent être utilisés pour chercher à identifier la source des HAP mesurée. Par exemple, le rapport fluoranthène/pyrène (FTH/PYR) a été fréquemment utilisé en milieu côtier pour identifier des pollutions dues au pétrole (valeur faible du rapport) ou des résidus de combustion d'hydrocarbures (valeur proche de 1). Il est utile de recalculer cet indicateur dans le milieu urbain qui nous intéresse. Dans le bassin versant expérimental du Marais, les chercheurs du programme OPUR ont montré que le rapport FTH/PYR des eaux domestiques était d'environ $1,2$ à $1,3$, contre $0,6$ pour les eaux de lavage de voirie. Il est réduit à $0,4$ dans des produits pétroliers comme l'huile automobile ou les pneus, alors qu'il est en moyenne de $1,15$ dans l'air parisien (données LHVP et AirParif). L'étude des boues provenant de bassins de décantation qui reçoivent les eaux de voirie des principaux collecteurs dans Paris intra-muros a montré des différences significatives dans les teneurs en HAP, selon le type de voirie concerné, zones résidentielles avec un faible trafic automobile, boulevard périphérique ou voies express. Au voisinage des voies de circulation, le rapport FTH/PYR est plus faible (figure 36).

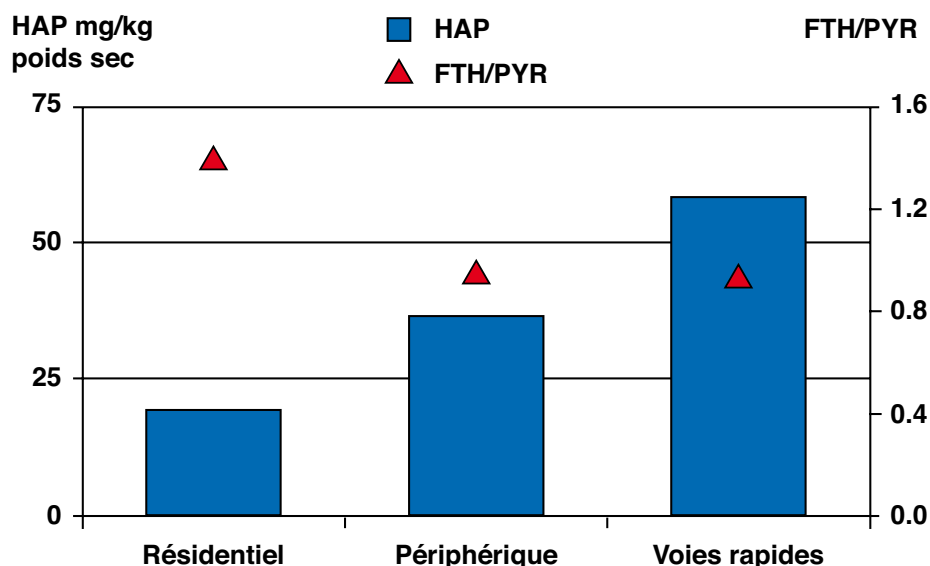


Figure 36 : Concentration en HAP ($\Sigma 16$) dans les boues des bassins de décantation du réseau parisien en relation avec le trafic automobile. Les échantillons provenant de bassins sous forte influence de voies à grande circulation (boulevard périphérique et voies express) ont été isolés.

Les travaux menés sur le réseau d'assainissement parisien par le programme OPUR ont permis de démontrer le rôle fondamental joué par les dépôts en réseau dans le réseau d'assainissement unitaire* de Paris et de sa proche banlieue, principalement au cours des épisodes pluvieux. En période de pluie, les concentrations en HAP dans les eaux transportées sont nettement supérieures aux concentrations de temps sec, d'un facteur 2 à 5 selon les sites de mesure (Kafi et al., 2008), où que l'on soit dans le réseau parisien. Comme les débits sont très supérieurs également, les flux transportés par temps de pluie sont largement supérieurs aux flux transportés par temps sec. La source des HAP transportés dans le réseau n'est pas la pluie elle-même car les concentrations en HAP dans les eaux de pluie sont nettement inférieures aux concentrations mesurées dans le réseau (à la différence des PCB). Elle est une combinaison des poussières et produits pétroliers accumulés dans la ville et entraînés par le ruissellement sur les toitures et voiries, et des dépôts accumulés dans le réseau dont les caractéristiques (rapport FTH/PYR) sont plus proches des sources domestiques que du ruissellement sur les voiries. Au sein du réseau parisien, le rapport FTH/PYR diminue en temps de pluie, passant de 1,5 en moyenne par temps sec à 1,15 par temps de pluie. Ces résultats sont confirmés à l'aval des grands émissaires qui alimentent la station d'épuration Seine-Aval, où les niveaux de contamination en HAP sont nettement plus élevés par temps de pluie que par temps sec, alors que le rapport FTH/PYR diminue également.

Dans une usine de traitement des eaux usées, le bilan

des HAP n'est pas très bien connu. Les exportations par les boues d'épuration le sont beaucoup mieux pour les 3 HAP réglementés en vue de l'épandage des boues. Des données, beaucoup moins nombreuses, indiquent que les HAP (en somme des 6 HAP de la norme française) sont inférieurs à 100 ng/L dans les eaux traitées, ce qui est en dessous des normes de potabilité. La comparaison de ces deux voies d'exportation avec une estimation des concentrations dans les eaux brutes aboutit à un bilan déficitaire qui suggère une très nette élimination des HAP par les usines de traitement des eaux usées.

DEVENIR DES BOUES

L'épuration des eaux usées des agglomérations qui élimine une grande partie des contaminants organiques provenant des activités domestiques, urbaines et industrielles, produit des quantités importantes de boues résiduelles. Ainsi, en France, 850 000 tonnes de boues sèches sont produites chaque année. La qualité des boues destinée aux sols agricoles est réglementée par l'arrêté du 8 janvier 1998 qui limite leur teneur en 3 HAP : le fluoranthène 5 mg/kg, le benzo(a)pyrène 2,5 mg/kg et le benzo(b)fluoranthène 2 mg/kg de matière sèche. L'arrêté définit également les quantités maximales de ces 3 HAP qu'il est possible d'apporter au sol sur une période de 10 ans.

Les apports par les boues urbaines ont été estimés par grands bassins versants de 1998 à 2002 à partir des données fournies par la SEDE-Environnement et par le SIAAP. Ces flux représentent une grande partie des apports de boues aux sols du bassin (figure 37).

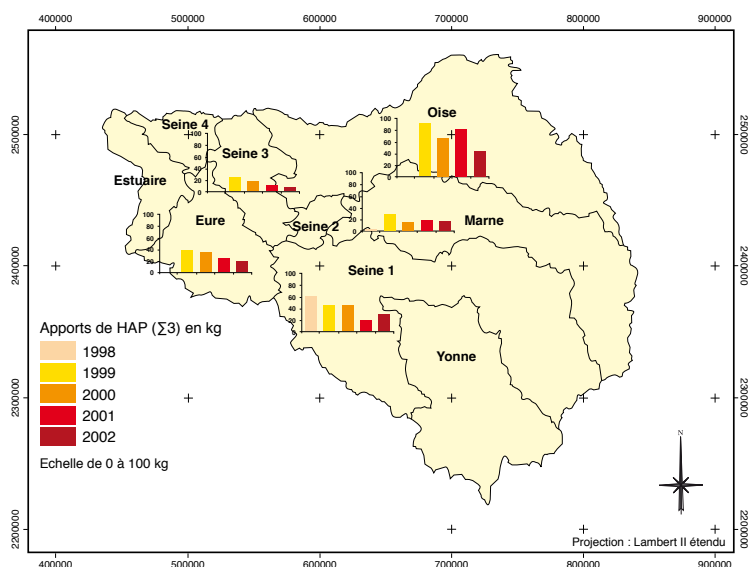


Figure 37 : Évaluation des apports de HAP ($\Sigma 3$) par les boues de STEP sur le bassin versant de la Seine de 1998 à 2002.

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

Les flux de HAP estimés en $\Sigma 3$ sur le bassin de la Seine de 1999 à 2002, résultant des boues urbaines et des retombées atmosphériques, ont été respectivement de 3 et 19 g/km²/an. Les flux totaux cumulés sur 10 ans sur les parcelles ayant reçu des boues urbaines en prenant en compte la charge apportée par les boues et par l'atmosphère ont été de 2,8 kg/km².

Cette valeur est restée très inférieure aux limites réglementaires sur 10 ans (décret ministériel du 08/01/1998) de 14,5 kg/km², ainsi qu'à l'ordre de grandeur des quantités de HAP contenues dans les sols du bassin, qui serait d'environ 30 kg/km² (cette dernière estimation est basée sur un très faible nombre de données).

A Paris, les 2/3 du flux polluant annuel de HAP peuvent transiter lors d'une crue simultanément à un pic de matières en suspension [figure 38]. La quantité de HAP (exprimée en $\Sigma 14$) transportée par les eaux de la Seine à Paris varie entre 400 et 800 kg par an, suivant les années. Grâce aux séries de mesures réalisées, des bilans peuvent être effectués pour le bassin de la Seine et le bassin de la Marne.

Dans le bassin de la Marne, pour l'année 2004, le flux de HAP (en somme des 6 HAP) transporté par la rivière était de 80 kg alors que les retombées annuelles étaient estimées à 370 kg environ à partir des estimations de retombée pour la période 1999-2002. Pour le bassin de la Seine à son entrée dans l'estuaire, les flux exportés ont été estimés pour la période 1999-2004. Ils varient de 600 à 1600 kg par an (de la somme des 6 HAP), en fonction principalement du débit solide de la rivière. Pour la même période, les flux de retombée sur le bassin étaient estimés à 2000 kg de HAP environ.

Contamination des rivières

Contrairement à d'autres micropolluants organiques, les HAP sont principalement associés aux particules en suspension (de 35 % à 80 % selon le nombre de noyaux aromatiques, et donc selon le caractère hydrophobe des HAP). Les concentrations en HAP et en matières en suspension sont fortement corrélées dans les rivières du bassin de la Seine.

A plus courte échelle de temps, un épisode pluvieux intense en milieu urbain peut provoquer un apport brutal et très significatif de HAP au milieu naturel comme en témoignent les concentrations mesurées dans la Marne et dans la Seine suite à un orage important. Les pluies elles-mêmes, mais surtout le lessivage des surfaces imperméables en milieu urbain, contribuent à l'augmentation des concentrations [figure 39].

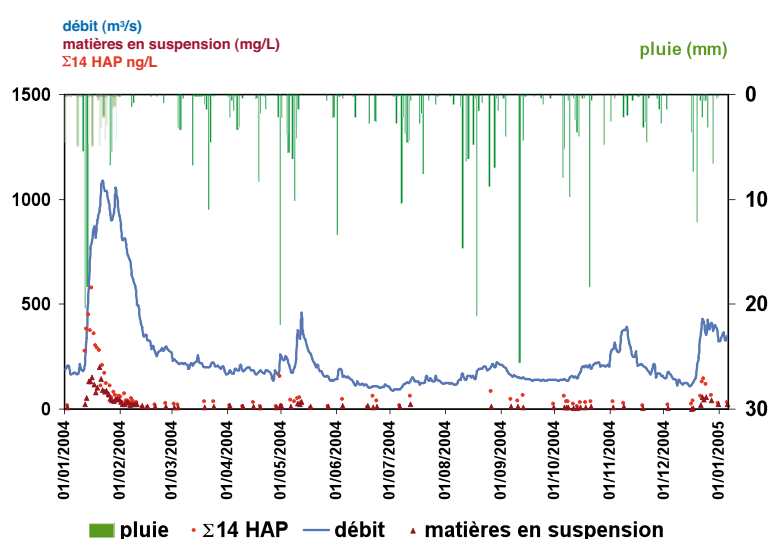


Figure 38 : Evolution de la concentration en $\Sigma 14$ HAP, en matières en suspension totales (mg/L) en relation avec le débit de la rivière (m³/s) et la hauteur des pluies (mm). Données acquises au centre de Paris, année 2004.

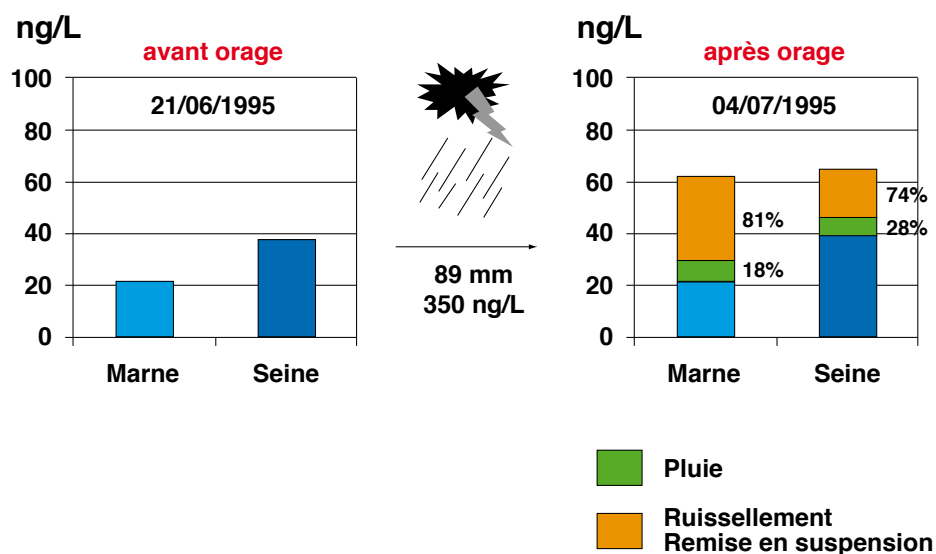


Figure 39 : Impact d'un épisode pluvieux en zone urbaine, données de juin et juillet 1995.

DISTRIBUTION SPATIALE DES TENEURS

La carte de la figure 40 présente les teneurs en BaP dans les sédiments du bassin de la Seine, pour l'année 2006. Plutôt qu'une carte de somme de 6 ou somme de 14 HAP, qui serait fortement entachée par la présence de valeurs inférieures à la limite de détection pour certains des HAP, la carte des teneurs en BaP donne une image plus satisfaisante, pour un composé connu

pour sa génotoxicité. Comme dans le cas des PCB, l'empreinte de l'agglomération parisienne sur ses cours d'eau et la Seine à son aval, est très lisible sur la carte. Par contre, à la différence des PCB, il existe de nombreux autres secteurs à l'intérieur du bassin, pour lesquels des teneurs élevées en BaP peuvent être observées.

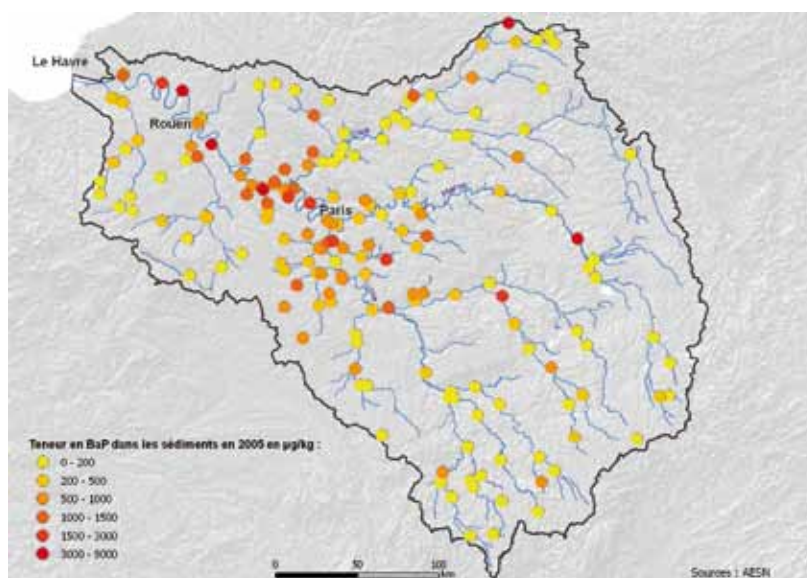


Figure 40 : Le BaP dans les sédiments du bassin de la Seine. Source RNB, AESN. Année 2006.

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

La comparaison des teneurs observées en deux stations de référence à l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne (Saint-Jean-les-deux-Jumeaux à l'amont de Meaux sur la Marne et Andrésy à l'aval de la station de traitement des eaux usées Seine-Aval en Seine) confirme que les différences amont/aval sont relativement faibles en comparaison d'autres polluants (figure 41). Elles sont plus fortes pour les HAP les plus légers, mais ne dépassent par un facteur 2 à 3 selon les dates. Elles sont beaucoup plus faibles pour les HAP les plus lourds (dont le BaP). Le rapport FTH/PYR

est ici encore un indicateur pertinent ; il est en effet nettement plus élevé à Saint-Jean (près de 1,5), et plus faible à Andrésy (légèrement inférieur à 1). Des HAP d'origine pétrogénique seraient donc responsables de l'accroissement des concentrations observé d'amont en aval dans le bassin. Or, dans tous les échantillons collectés dans le système d'assainissement, réseau et station, par temps sec comme par temps de pluie, les rapports FTH/PYR sont supérieurs à 1. On doit donc conclure que d'autres apports, de type fuite de produit pétrolier, contribuent significativement aux teneurs en HAP observées à l'aval de l'agglomération parisienne.

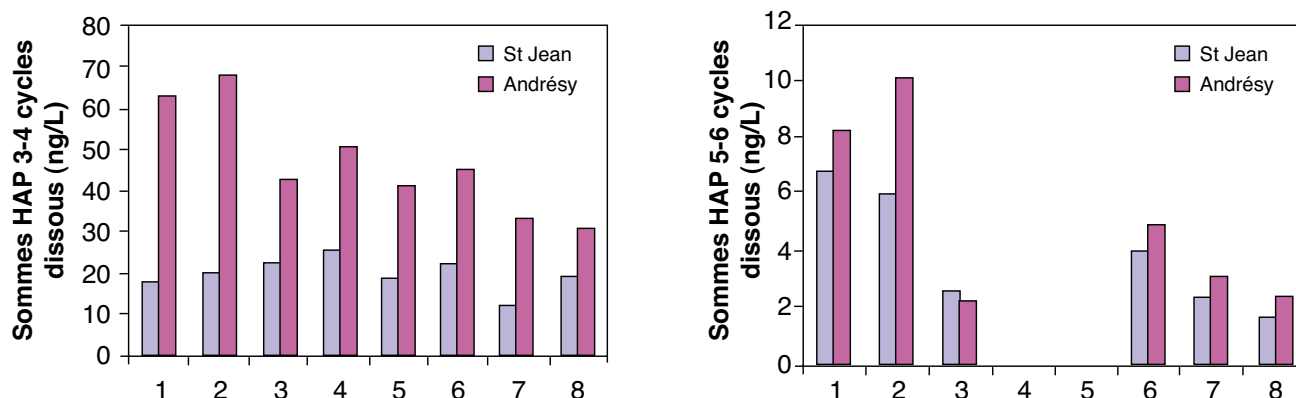


Figure 41 : Teneurs en HAP dissous à 8 dates réparties au cours de l'année 2005 à Saint-Jean-deux-Jumeaux (en Marne, à l'amont de Meaux) et à Andrésy (Seine).

EVOLUTION TEMPORELLE DES HAP SUR LE LONG TERME

Des données de HAP ont pu être acquises dans une carotte de sédiments échantillonnée à l'aval du bassin de la Seine, à proximité de Poses. Elle a pu être datée et les profils d'HAP sont présentés sur la figure 42.

Le pic obtenu vers 1960 est cohérent avec toutes les autres sources d'informations en France et en Europe (carottes lacustres, carottes de l'étang de Thau...), et avec l'utilisation de charbon en France. Ce profil témoigne également des progrès significatifs accomplis au cours des trois dernières décennies. A partir de 1980, les teneurs sont beaucoup plus faibles, on note également à partir de cette époque une modification de la signature des HAP, mais tous les rapports FTH/PYR dans cette carotte de sédiments sont supérieurs à 1 (sources possibles eaux usées urbaines, mais aussi combustion du charbon), à la différence des teneurs en HAP dans l'eau dans la Seine à l'aval de Paris au cours de la période récente. Cette différence entre sédiments récents et matières en suspension n'est pas encore totalement comprise.



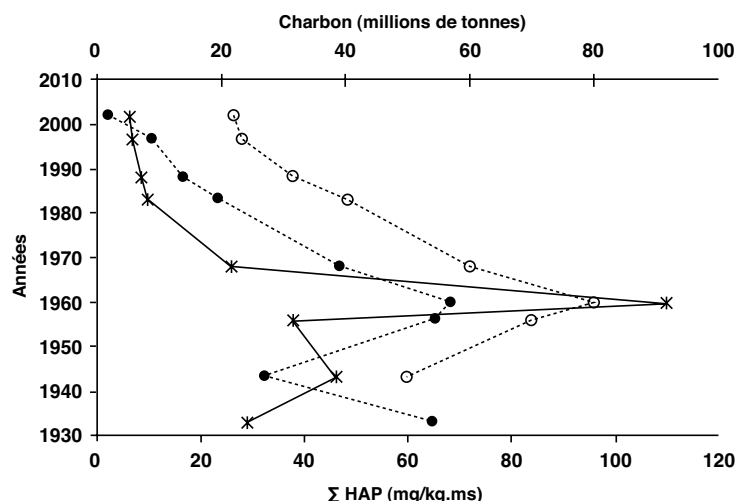


Figure 42 : HAP (somme des 14) dans une carotte collectée à Muids, en rive droite de Seine, dans le secteur aval du bassin. Les étoiles marquent les teneurs mesurées en HAP. Les ronds blancs et noirs correspondent aux quantités de charbon utilisées et produites en France.

PRÉSENCE D'HAP DANS LES ORGANISMES

La comparaison des HAP ($\Sigma 14$) entre un site de référence peu contaminé (Marnay), l'aval de l'agglomération parisienne (Epinay) et l'amont du barrage de Poses, que ce soit dans l'eau, les sédiments ou le gardon, montre un pic à Epinay en relation avec les activités anthropiques de la région parisienne. Les teneurs dans l'eau, dans les sédiments et dans les poissons sont corrélées.

Cependant, à la différence des PCB, pour lesquels les teneurs dans les poissons sont supérieures aux

teneurs dans les sédiments, les teneurs en HAP dans les poissons sont plus de 100 fois inférieures aux teneurs dans les sédiments. Effectivement, les HAP sont métabolisés par les poissons et donc peu bioaccumulables*.

Ceci n'enlève rien à leur génotoxicité potentielle puisque ce sont les métabolites, fabriqués par les poissons pour éliminer ces polluants, qui sont les molécules génotoxiques.

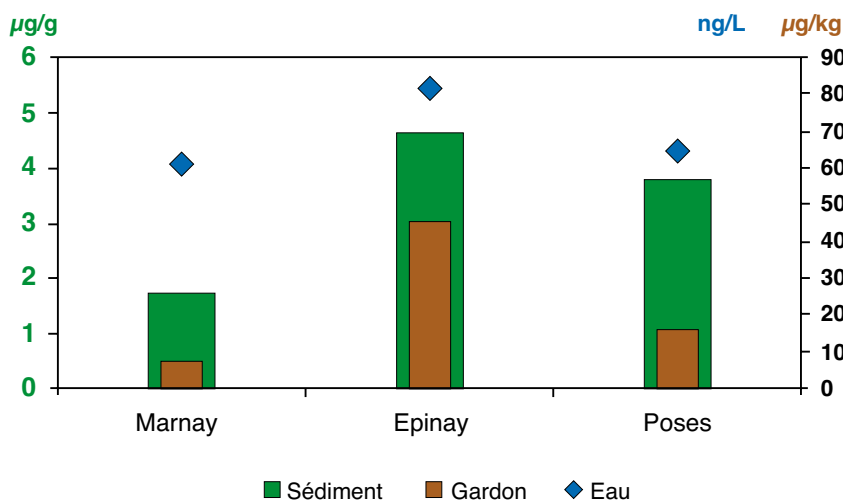


Figure 43 : Concentration en HAP ($\Sigma 14$) dans l'eau brute, le sédiment et le gardon à Marnay, Epinay et Poses.

Bilan de la circulation des HAP

A partir des informations représentatives des différents flux dans le bassin de la Seine, nous pouvons proposer un bilan de circulation (figure 44).

Les émissions sont celles que propose le CITEPA. Elles ont été distribuées entre le milieu urbain (y compris toutes les émissions résidentielles et émissions liées au transport), le milieu rural (l'agriculture) et le milieu industriel (industrie manufacturière et production d'énergie). Les émissions à partir du milieu urbain sont donc un peu surestimées puisqu'une partie des émissions résidentielles et liées au transport a lieu en dehors des agglomérations. Les retombées ont été distribuées à partir des données d'usage des sols et d'hypothèses sur la représentativité des stations de mesure des retombées. Les émissions par volatilisation à partir des sols (de même que l'adsorption de HAP gazeux) ne sont pas connues, une flèche à double sens non quantifiée rappelle l'existence de ces flux. Les flux concernant l'industrie ont été estimés à partir des données du programme RSDE, en extrapolant les émissions par secteur industriel et par région. Elles sont très incertaines car certains secteurs sont mal représentés dans cet inventaire limité aux sites industriels classés. Les bilans des

stations d'épuration urbaines ont été extrapolés au bassin à partir des éléments disponibles sur les stations parisiennes. On rappelle que les apports aux stations sont très mal quantifiés. Les sorties du bassin ont été estimées dans le cadre du programme PIREN par des séries de mesures à Poses et extrapolées en tenant compte des flux de matières en suspension. On n'a pas tenu compte dans ces bilans de la sortie supplémentaire que constituent les dragages par le Service de Navigation de la Seine. Cette sortie supplémentaire tendrait à déséquilibrer plus encore le bilan du système hydrographique.

Etant données les méthodes utilisées pour procéder aux estimations, tous ces flux sont entachés d'erreurs assez fortes, sans doute de l'ordre d'un facteur 2. Le peu de mesures disponibles ne nous permet pas d'être plus précis. Cependant, les différences entre les termes sont telles, que des conclusions peuvent être tirées de cet exercice de bilan.

D'abord, le rôle très important de l'atmosphère est mis en lumière, les flux vers et de l'atmosphère sont nettement plus importants que les flux allant vers le milieu aquatique. Comme pour les PCB, le deuxième élément frappant dans le bilan est

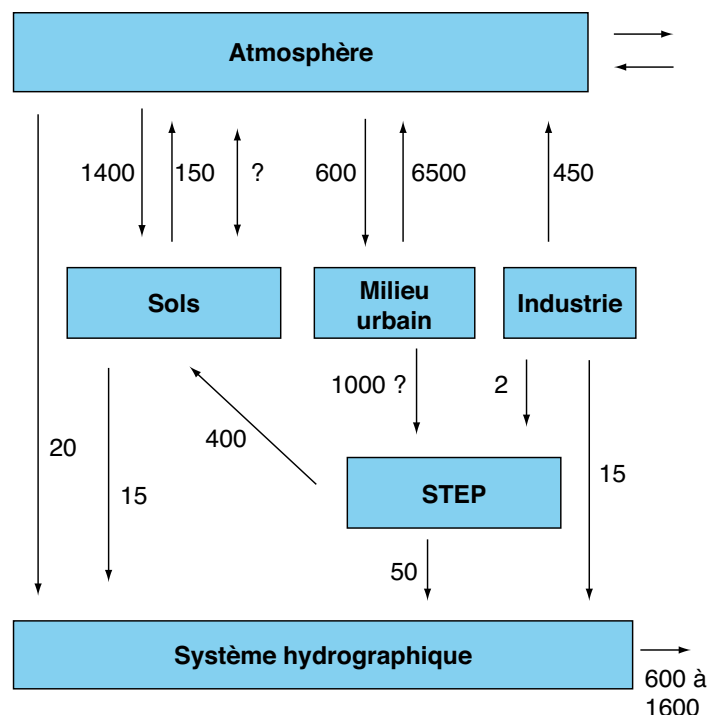


Figure 44 : Tentative de bilan de la circulation des HAP dans le bassin de la Seine, en kg/an de la somme des 6-HAP.

le mauvais équilibre du bilan pour le système hydrographique. Les sources manquantes devraient être recherchées suivant différentes pistes parmi lesquelles (i) les apports par ruissellement à partir des secteurs ruraux, puisque les concentrations sont déjà fortes à l'amont, (ii) les émissions industrielles extrapolées à partir des données du RSDE et (iii) le ruissellement urbain non traité par les stations d'épuration. Mais les rapports indicateurs d'origines nous indiquent également l'existence de forts apports de produits pétroliers non brûlés dans le secteur de l'agglomération parisienne. Le flux allant du milieu urbain vers les stations d'épuration est du même

ordre que le flux de retombée sur le milieu urbain, alors que la partie de la retombée dans des secteurs drainés par un système séparatif n'est pas évaluée ici, faute de jeux de données suffisants.

Il est donc très probable que ces flux urbains directs vers le milieu comptent pour une part importante mais non connue dans les apports au milieu naturel. On rappelle que les eaux de ruissellement collectées dans Paris avant leur entrée dans les avaloirs ont des rapports FTH/PYR caractéristiques de sources pétrogéniques.

Pour conclure sur les HAP

Les concentrations en HAP des retombées atmosphériques présentent des variations spatiales et temporelles très marquées dans le temps et l'espace, avec une forte contribution anthropique (chauffage, circulation automobile) au niveau de l'agglomération parisienne. Au sein d'une agglomération, les apports domestiques sont importants, mais ils sont dominés en période pluvieuse par les apports par ruissellement sur les toitures et les voiries et l'érosion de dépôts au sein du réseau d'assainissement. La retombée atmosphérique, particulièrement intense au sein des agglomérations en comparaison du reste du bassin, contribue à la contamination des eaux de ruissellement urbaines, mais elle n'est pas la seule source de contamination de ces eaux.

Les teneurs en HAP augmentent significativement à la traversée de l'agglomération parisienne, d'un facteur 2 environ dans l'eau et les matières en suspension. Les eaux traitées par les stations d'épuration ne semblent pas être l'apport majeur, d'une part parce

que leurs flux sont faibles comparés au bilan du bassin de la Seine, d'autre part parce que le rapport FTH/PYR indique qu'une autre source est active. Cette source est d'origine plus pétrogénique, et pourrait être due à des apports par ruissellement ou rejet direct de produits pétroliers ou manufacturés, issus de la pétrochimie.

A l'échelle du bassin versant, les apports aux sols par les dépôts atmosphériques sont globalement plus élevés que par les épandages agricoles de boues, mais le rapport s'inverse à l'échelle de la parcelle traitée. Cependant à cette échelle les apports totaux sur 10 ans restent très en dessous de la réglementation.

L'impact sur les organismes aquatiques de teneurs en HAP qui restent relativement faibles doit encore être précisé. Les premiers indices d'effet génotoxiques sur les organismes aquatiques du bassin de la Seine existent. L'ampleur de même que l'origine du phénomène doivent être précisées.

Les trois familles de contaminants présentées dans ce fascicule présentent plusieurs similitudes. Il s'agit de contaminants qu'on qualifiera d'industriels, dans le sens où aucun d'entre eux n'a été conçu pour agir sur le vivant. Ils sont en grande partie émis à partir de sources diffuses, de fuites (PCB, HAP), de la volatilisation à partir de différents objets manufacturés (PCB, phtalates) ou encore de combustions (PCB, HAP).

Même si les émissions, notamment la volatilisation à partir d'objets manufacturés ou de sols, ne sont pas bien connues, la valeur flux de retombée à l'échelle du bassin suffit à démontrer l'importance du compartiment atmosphérique. Pour les 3 familles étudiées, le flux de dépôt atmosphérique est le plus fort flux d'apport au bassin versant de la Seine. D'autre part, la contamination de l'atmosphère est une question à elle seule, puisqu'elle constitue une voie d'exposition majeure des hommes, avec la nourriture.

Pour autant, la contribution des apports atmosphériques au niveau de la contamination des eaux de surface semble peu importante. La surface du plan d'eau dans le bassin de la Seine est d'environ 1 % de la surface du bassin. L'utilisation d'isotopes de courte période (Le Cloarec et al., 2007) confirme cet ordre de grandeur pour les transferts rapides de l'atmosphère vers l'eau. L'utilisation d'isotopes de plus longue durée de vie a permis d'évaluer l'ordre de grandeur des transferts via les sols. La fraction des contaminants d'origine atmosphérique stockés dans les sols et évacués vers le réseau hydrographique année après année était inférieure au millième, voire au dix-millième de l'apport atmosphérique annuel, selon la taille des sous-bassins versants. L'échelle de temps des apports de HAP ou de PCB depuis l'atmosphère vers les sols, est celle de l'industrialisation du bassin, soit de 50 à 100 ans. Sur la base de ces apports cumulés, le flux exporté actuellement vers l'aval ne serait de l'ordre que de 5 millièmes du flux de retombée annuelle moyen actuel. Cette estimation concerne des contaminants fixés sur les sols, comme ceux que nous avons étudiés, et non dissous. Ce flux est extrêmement faible. Le sol joue donc un rôle de filtre, d'autant plus efficace dans le bassin de la Seine que les taux d'érosion sont particulièrement faibles (en moyenne). Le devenir de tous ces contaminants dans les sols sur le long terme, notamment leur dégradation et/ou leur re-volatilisation, est donc un enjeu considérable

pour évaluer les impacts à longue échelle de temps des activités humaines. En raison de la faiblesse de l'exportation moyenne par les sols dans le bassin de la Seine, les sols les plus actifs (notamment les surfaces urbaines qui ont un fort potentiel de ruissellement) peuvent jouer un rôle prédominant dans ce type de transferts à l'échelle du bassin.

Le bilan des exportations par le bassin de la Seine doit donc être équilibré par des apports directs au système hydrographique. Les apports connus grâce à des mesures dans des rejets de stations d'épuration municipales ou des rejets industriels n'équilibrent approximativement les exportations que pour la famille des phtalates. Pour les PCB et les HAP, les exportations vers l'estuaire dépassent largement la somme des sources connues vers le milieu. Des sources accidentelles sont tout à fait plausibles pour les PCB, et la carte de la contamination des sédiments suggère qu'elles sont concentrées en région parisienne. Le problème est différent pour les HAP. L'agglomération parisienne ne compterait que pour la moitié des apports à l'estuaire, et pour des HAP à dominante pétrogénique (carburants, usure de produits manufacturés de la pétrochimie), alors qu'un fond de contamination à dominante plus pyrolytique (HAP issus de combustions) serait mieux réparti dans le bassin. L'accumulation de HAP dans les sols du bassin au cours du dernier siècle, à des taux beaucoup plus élevés qu'aujourd'hui, suffit-elle à expliquer le bruit de fond ou d'autres sources doivent-elles être recherchées, qu'elles soient naturelles ou non ? La question reste ouverte.

De nombreux contaminants ont des origines complètement différentes de la classe des contaminants qualifiés d'industriels que nous avons étudiés dans ce fascicule. Ils sont pour beaucoup conçus pour avoir un effet biologique (pesticides sur les cultures, antibiotiques et médicaments...), mais peuvent aussi par exemple être des produits de bien-être (filtres anti-UV, cosmétiques...). En fonction de leurs usages, leurs voies de transfert vers les milieux sont très différentes, depuis le passage obligé par une station d'épuration (cas des médicaments éliminés par voie urinaire) jusqu'à l'injection directe dans le milieu (cas des antibiotiques utilisés en pisciculture ou des produits anti-UV répandus dans les eaux de baignade par les plagistes). Des modalités d'étude différentes doivent être mises en œuvre pour analyser

les traits essentiels de l'origine et le devenir de ces contaminants dans le milieu.

Au delà de l'explication de l'origine des flux mesurés dans le bassin, la question des risques engendrés, notamment pour les organismes aquatiques est aujourd'hui particulièrement posée, parce que la Directive Cadre européenne sur l'Eau met l'accent sur la qualité biologique du milieu, et parce que, conjointement, de forts stress probablement d'origine chimique commencent à être mesurés dans le milieu. Au niveau international, des anomalies du système reproducteur ont été observées chez certains mollusques, poissons ou reptiles, en aval du déversement d'eaux résiduaires urbaines, voire dans des secteurs où de grandes quantités de pesticides sont utilisées. Hormis ces cas que l'on pourrait considérer comme extrêmes et exemplaires, le réseau hydrographique de la Seine révèle également, l'existence de désordres hormonaux (individus intersexués) affectant des populations telles que les gardons. Cet état de fait a été démontré d'abord dans l'estuaire, puis dans des cours d'eau plus amont qui subissent une forte influence humaine. Si des perturbations du système endocrinien et des effets génotoxiques sont mesurés, leur ampleur reste à démontrer d'un point de vue statistique.

Peut-on pour autant hiérarchiser ces risques ou classer les polluants selon leur toxicité ?

C'est ce qui est fait en pratique, avec l'introduction d'indicateurs tels que les PNEC (Probable No Effect Concentration) et aujourd'hui les NQE (normes de qualité environnementales, directive CEE 2006/0129, arrêté du 7 avril 2007 en France). A partir d'informations statistiques sur les effets néfastes mesurés in vitro sur des séries d'organismes tests et en se donnant des marges de sécurité, des références de niveaux de contamination acceptables sont définies. Les NQE qui nous intéressent ici concernent le DEHP et certains HAP. Dans le bassin de la Seine, elles sont approchées, rarement dépassées, pour le DEHP et les HAP les plus lourds (benzo(ghi)pérylène et indeno(cd)pyrène).

Le développement des NQE est une avancée très significative en matière de gestion de l'environnement, et en particulier pour les micro-polluants. Pour autant ce progrès important pour la gestion ne doit pas masquer le manque de connaissances qui existe

encore sur les risques induits par la présence de ces contaminants. Les exemples présentés dans ce document, parmi de très nombreux autres, montrent que plusieurs (voire de nombreux) produits induisent des mécanismes d'expression de la toxicité identique. Or, les mêmes molécules peuvent être actives dans plusieurs mécanismes.

La multiplicité de ces croisements et synergies potentiels entre molécules et effets, de même que l'existence avérée de perturbations dans le milieu (alors que les NQE connues sont seulement approchées mais très rarement dépassées), plaident en faveur de la plus grande vigilance quant à la présence de contaminants organiques dans le système hydrographique.

Bibliographie

Anonyme (2007). Action régionale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées, d'autres installations et les stations d'épuration urbaines. Synthèse des résultats sur la région Île-de-France, Novembre 2007.

Blanchard M., Teil M.-J., Carru A.M., Ollivon D., Garban B., Chesterikoff A. and Chevreuil M. (1999). PCB and PAH impacts upon cytochrome P-450 dependent oxidases in the Roach (*Rutilus rutilus*) from the Seine river (France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37: 242-250.

Blanchard M., Teil M.-J., Ollivon D., Legenti L. and Chevreuil M. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in wastewater and sewage sludge from the Paris area (France). *Environmental Research*, 95: 184-197.

Blanchard M., Teil M.-J. and Chevreuil M. (2006). The seasonal fate of PCBs in ambient air and atmospheric deposition in northern France. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 53: 123-144.

Blanchard M., Teil M.-J., Guigon E., Larcher-Tiphagne K., Ollivon D., Garban B. and Chevreuil M. Persistent toxic substance transfer from the Paris urban area to the river Seine basin (France): atmospheric and urban sludge inputs. *Science of the Total Environment*, 375 (1-3) : 232-243.

Bruckmeier B.F.A., Jüttner I., Schramm K.W., Winkler R., Steinberg C.E.W., Kettrup A. (1997). PCBs and PCDD/Fs in lake sediments of grosser Arbersee, Bavarian forest, South Germany. *Environmental Pollution*, 95(1):19-25.

Cheek A.O., Kow K., Chen J. and McLachlan J.A. (1999). Potential mechanisms of thyroid disruption in humans: interaction of organochlorine compounds with thyroid receptor, transthyretin and /thyroid binding globulin. *Environ. Health Perspect.*, 107: 273-278.

Chevreuil M., Carru A.M., Chesterikoff A., Boët P., Tales E. and Allardi J. (1995). Contamination of fish from different areas of the river Seine (France) by organic (PCB and pesticides) and metallic (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) micropollutants. *The Science of the Total Environment*, 162: 31-42.

Chevreuil M., Thévenot D., Scribe P., Blanchard M., Duclos Y., Garmouma M., Gonzalez, Calderon A., Irace S., Teil M.J. .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. pp 439-481.

Chu I., Villeneuve D.C., Yagminas A., Lecavalier P., Poon R., Feeley M., Kennedy S.W., Seegal R.F., Hakansson H., Ahlborg U.G., Valli V.E., Bergman A. (1996). Toxicity of 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl in rats: Effects following 90-day oral exposure. *Journal of Applied Toxicology*, 16: 121-126.

Ema M., Harazono A., Miyawaki E., Ogawa Y. (1996). Developmental toxicity of mono-n-benzyl phthalate, one of the major metabolites of the plasticizer n-butyl benzyl phthalate, in rats. *Toxicol. Lett.*, 78, 19-25.

Ema M., Kurosawa R., Amano H., Ogawa Y. (1995-b). Developmental toxicity evaluation of mono-n-butyl phthalate in rats. *Toxicol. Lett.*, 78, 101-106.

EPA (2002) National primary drinking water standards 816-F-02-013. Site web : www.epa.gov/safewater.

Fernandez P., Villanova R.M., Martinez C., Appleby P., Grimalt J.O. (2000). The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environmental Science and Technology*, 34:1906-1913.

Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chesterikoff C., Hanselin L., Rolet J., Le Genti L., Chevreuil M. : Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP). Rapport GDR PIREN-SEINE 1998-2001, février 2002a, thème V, 34p.

Garban B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M. and Ollivon D. 2002b. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment* 36, 129-137.

Granier L., Chevreuil M., Carru A.M., Chesterikoff C. 1992. Atmospheric fallout by organochlorines and heavy metals on the Paris area (France) *The Science of the Total Environment* 126, 165-172.

Granier L.K. and Chevreuil M. (1997). Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. *Atmospheric Environment*, 31: 3787-3802.

Hafner W.D., Carlson D.L., Hites R.A. (2005). Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations. *Environmental Science and Technology*, 39:7374-7379.

Harrad S., Mao H. (2004). Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. *Atmospheric Environment*, 38:1437-1445.

Jegou B. (1996). Les hommes deviennent-ils moins fertiles ? *La Recherche*, 288, 60-64.

Kafi M., Gasperi J., Moilleron R., Gromaire M.C., Chebbo G. (2008). Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris. *Water Research*, 42:539-549.

Le Cloarec M.F., Bonté P., Lefèvre I., Mouchel J.M., Colbert S. (2007). Distribution of ⁷Be, ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs in watersheds of different scales on the Seine basin : inventories and residence times. *Science of the Total Environment*, 375:125-129.

- Lead W.A., Steinnes E., Bacon J.R., Jones K.C. (1997). Polychlorinated biphenyls in UK and Norwegian soils: spatial and temporal trends. *Science of the Total Environment*, 193:229-236.
- Lund T.(2000) Note d'information sur les perturbateurs endocriniens. Commission de la santé publique et de la politique des consommateurs. Parlement Européen, 1999-2004.
- Marcilla, A., Garcia, S. and Garcia-Quesada, J.C. 2004. Study of the migration of PVC plasticizers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 457-463.
- Mari M., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L. (2008). Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. *Chemosphere* 73:990-998
- Melnikov S., Carroll J., Gorshkov A., Vlasov S. and Dahle S. (2003). Snow and ice concentrations of selected persistent pollutants in the Ob-Yenisey river watershed. *The Science of the Total Environment*, 306: 27-37.
- Munsch C., Guiot N., Héas-Moisand K., Tixier C., Tronczynski J. (2008). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in marine mussels from French coasts: Levels, patterns and temporal trends from 1981 to 2005. *Chemosphere*, 73:945-953
- Moore J., K.R., Boekelheide, K., Chapin, R., Cunningham, M., Faustman, E., Foster P., Golub, M., Henderson, R., Hinberg, I., Little, R., Seed, J., Shea, K., Tabacova, S., Tyl, R., Williams, P. and Zacharewski, T., 2002. NTP center for the evaluation of health risks to human reproduction :phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of butyl benzyl phthalate. *Reproductive Toxicology* 5450, 1-36.
- Mylchreest E., Cattley R.C., Foster P.M.D. (1998). Male reproductive tract malformations in rat following gestational and lactational exposure to di (n-butyl) phthalate : an antiandrogenic mechanism ? *Toxicol. Sci.*, 43, 47-60.
- Norrgren L., Blom A., Andersson, P.L., Börjeson H., Larsson D.G.J., Olsson P.-E. (1999). Effects of potential xenoestrogens (DEHP, nonylphenol and PCB) on sexual differentiation in juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 2, 311-317.
- Ollivon D., Garban B., Tiphagne K., Motelay-Massei A., Blanchard M., Teil M.J. et Chevreuil M., 2004. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface. Rapport PIREN. Thème 5, 14p.
- Ollivon D., Garban B., Tiphagne K., Desportes A., Chevreuil M., 2005. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : eaux de surface et cycle de crue. Rapport PIREN. Thème 5, 15p.
- Ollivon D., Larcher-Tiphagne K., Garban B., Desportes A., Chevreuil M., 2006. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) : eaux de surface et retombées atmosphériques humides. Rapport PIREN. Thème 5, 17p.
- Pacyna J.M., Breivika K., Munch J., Fudalad J. (2003). European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970-1995. *Atmospheric Environment* 37, Supplement No. 1, S119-S131
- Piérard G.E., Plomteux G., Denooz R. and Charlier C. (2005). La dioxine, info ou intox ? *Revue Médicale de Liège*, 60: 18-22.
- Sharpe R.M. and Irvine D.S. 2004. How strong is the evidence of a link between environmental chemicals and adverse effects on human reproductive health? *British Medical Journal* 328, 447-451.
- Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F. and Adams, W.J., 1997. The environmental fate of phthalate esters : a literature review. *Chemosphere* 35, 667-749.
- Tanabe S., Hidaka H. and Tatsukawa R. (1983). PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere*, 15: 343-351.
- Teil MJ, Blanchard M, Chesterikoff A and Chevreuil M. (1996). Partition of metallic and organochlorinated pollutants and monochlorinated PCB pattern in the trophic web from different areas of the river Seine. *The Science of the Total Environment*, 181: 111-123.
- Teil MJ, Blanchard M., Chesterikoff A. and Chevreuil M. (1998). Transport mechanisms and fate of polychlorinated biphenyls in the Seine river (France). *The Science of the Total Environment*, 218: 103-112.
- Teil MJ, Blanchard M, Ollivon D, Garban B, Chevreuil M. 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. Rapport GDR PIREN-SEINE, 1999, février 2000, Thème V-3, 21p.
- Thomas P. 2005. Teleost model for studying the effects of chemicals on female reproductive endocrine function. *Journal of Experimental Zoology* 256, 126-128.
- Vinggaard A.M., Hnida C., Larsen J.C. 2000. Environmental polycyclic aromatic hydrocarbons affect androgen receptor activation in vitro. *Toxicology* 145, 173-183.
- Zhang Y., Tao S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* 43:812-819.
- Zennegg M., Kohler M., Hartmann P.C., Sturm M., Gujer E., Schmid P., Gerecke A.C., Heeb N.V., Kohler H.P.E., Giger W. (2007). The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere* 67 :1754-1761.

Glossaire

Adduit : un adduit (pour addition de produit) à l'ADN est l'ajout d'une partie de molécule au sein de la molécule d'ADN. La présence d'adduits peut provoquer des mutations voire des cancers. Des adduits sont possibles également sur l'ARN.

Adsorbé, adsorption : l'adsorption est un terme générique pour indiquer la fixation de composés chimiques sur des particules. L'adsorption peut être due à plusieurs types d'interactions physiques ou chimiques. L'adsorption reste un phénomène de surface, à la différence de l'absorption qui implique l'incorporation du contaminant dans la particule (vivante en général, micro-algues, bactéries etc...).

Anthropique : qui est lié à la présence et à l'activité de l'Homme.

Aromatique : qui possède un cycle aromatique, une structure cyclique possédant au moins une liaison insaturée. La présence de cycles aromatiques confère en général une plus grande stabilité aux molécules. La molécule aromatique la plus simple est le benzène, formé de 6 atomes de carbone et 6 atomes d'hydrogène. Si le potentiel de liaison des carbones était saturé, la molécule serait composée de 12 atomes d'hydrogène (c'est le cyclohexane). Le caractère insaturé implique des liaisons plus complexes et plus robustes entre les atomes, de carbone souvent, formant le cycle.

Bassin versant : étendue géographique couvrant la zone où toutes les eaux de pluie se concentrent vers un point unique, dans un cours d'eau. Ce point unique est l'exutoire du bassin versant. La notion de bassin versant est très fortement liée à la topographie, l'eau coulant dans le sens de la pente et tendant à se concentrer vers le point le plus bas d'où elle s'évacue vers l'aval. Dans la pratique, il est souvent délicat de déterminer un bassin versant avec précision parce que l'eau ne suit pas toujours la pente naturelle du terrain. En particulier, les bassins versants hydrogéologiques (prise en compte des écoulements souterrains) diffèrent souvent des bassins versants hydrologiques (écoulement de surface uniquement). Par ailleurs, l'action de l'homme affecte les bassins versants, à plus ou moins grande échelle. En milieu urbain, les réseaux d'égouts modifient les exutoires naturels des sols (gravitairement ou par pompages). A beaucoup plus grande échelle, l'humanité a réalisé (et continue de projeter) de très importants transferts d'eau entre les bassins versants de grandes rivières.

Bioaccumulation, bioamplification, bioconcentration : la bioaccumulation est le constat d'une sur-concentration de contaminants dans les organismes. La bioconcentration désigne l'élévation de la teneur en micropolluants dans les tissus des organismes vivants résultant de l'absorption (végétaux) ou de l'ingestion (animaux) de nourriture ou d'eau contaminée ou de la respiration d'un air ou d'une eau pollués. On définit le facteur de bioconcentration comme le rapport entre la teneur dans un organisme et dans l'eau, voire entre la concentration dans l'organisme et celle de sa nourriture. La notion de bioamplification fait référence à la majoration de la bioconcentration par l'ingestion de proies déjà contaminées aux différents niveaux de la chaîne trophique. Certains contaminants ne sont pas bioconcentrés, notamment lorsque des mécanismes de détoxification sont effectifs à différents niveaux de la chaîne trophique.

Biodisponible : un contaminant est biodisponible lorsqu'il est accessible aux organismes vivants. Des contaminants fortement liés à des sédiments ou à des matières organiques dissoutes peuvent ne plus être accessibles à certains organismes. La notion de biodisponibilité n'est pas une notion absolue, car elle dépend en particulier du mode de contact entre l'organisme et le polluant. Un composé fixé sur les sédiments pourra devenir non biodisponible pour un organisme vivant en pleine eau et se nourrissant de végétaux ou de plancton. Il le sera par contre pour un organisme fouisseur ou filtreur dont le mode d'alimentation repose sur la capture des particules de sédiment.

Carcinogène, cancérigène, cancérogène : facteur favorable à l'apparition ou au développement d'un cancer.

Carotte de sédiment, carotte de glace : pour étudier le passé, même très lointain, on a souvent recours à l'étude de carottes de sédiment ou de glace. Les glaces ou les sédiments se sont formés au cours du temps par accumulation progressive. Chaque couche garde une trace de la composition du milieu à l'époque où elle a été formée. A condition d'avoir des repères chronologiques, il est possible de dater précisément chaque couche et de reconstituer le passé. Les concentrations dans les sédiments aux différentes époques mais aussi les flux de pollution incorporés dans le sédiment entre deux dates sont des indicateurs utiles.

Chlordecone : un pesticide chloré, particulièrement rémanent dans les sols (dix ans ou plus). Il a été particulièrement employé sur les bananeraies des Antilles françaises entre 1973 et 1993. Bien qu'il soit aujourd'hui interdit à la vente, sa rémanence dans les sols en fait un problème sanitaire toujours d'actualité.

Critère PBT : PBT signifie Persistance, Bioaccumulation et Toxicité. Ces critères sont utilisés par de nombreuses autorités dans le monde pour classer les contaminants organiques et identifier les plus dangereux. Chacun de ces critères devrait faire référence à une échelle de persistance, bioaccumulation ou toxicité. En effet, un composé n'est pas «toxique» ou «non-toxique» : il est en réalité plus ou moins toxique en fonction de la dose reçue, voire encore de l'effet toxique mesuré. Cependant des critères de classification simplificateurs ont été définis. On considère, d'une manière assez arbitraire, comme persistant un composé dont le temps de séjour dans l'environnement aquatique est supérieur à 120 ou 180 jours selon les milieux, comme bioaccumulable un composé dont le facteur de bioconcentration par rapport à l'eau est supérieur à 2000, et comme toxique un

composé pour lequel des effets toxiques sont mesurables à des concentrations inférieures à 10 mg/L dans l'eau. Des modèles permettent, à partir de données et de corrélations entre molécules proches lorsque les données ne sont pas disponibles, d'évaluer des critères PBT probables (voir par exemple le «PBT profiler» de l'EPA américaine : <http://www.pbtprofiler.net/>)

Diagénèse, diagénétique : la diagénèse est l'ensemble des processus par lesquels les sédiments sont transformés en roches sédimentaires. La diagénèse précoce, la première étape du processus, est d'un intérêt particulier pour les sciences de l'eau, puisqu'elle pilote les interactions entre les sédiments et la colonne d'eau qui les recouvre (consommation d'oxygène et de nitrates, relargage de différents contaminants vers la colonne d'eau).

Hexachlorocyclohexane, HCH : une molécule organochlorée, formée d'un cycle non-aromatique dans lequel 6 hydrogènes sont substitués par 6 chlores. L'HCH possède de nombreux isomères, dont le lindane (l'isomère dit γ), un insecticide très employé par le passé. L'isomère dit α est le plus répandu.

Hexabromobiphényle : de même structure que les PCB, il possède 6 bromes substituant des hydrogènes sur le double noyau biphényle. Très rémanent, et avec un fort potentiel de bioaccumulation, il a été largement utilisé comme retardateur de flamme, notamment dans l'industrie automobile et dans des mousses polyuréthanes. Il est aujourd'hui interdit dans la plupart des pays du monde.

Hydrophile, hydrophobe, K_{ow} : les composés hydrophobes ont une faible affinité pour l'eau. Les composés ou parties hydrophobes dans un milieu auront tendance à se lier pour ne pas former de liaisons, énergétiquement peu favorables, avec l'eau. Un solvant non miscible dans l'eau est hydrophobe, c'est le cas de l'octanol. Dans un mélange d'octanol et d'eau, une molécule à tendance plus hydrophobe se concentrera dans l'octanol, une petite fraction restant dans l'eau pour des raisons entropiques. Le coefficient de partage octanol/eau est donc un indicateur du degré d'hydrophobie d'une molécule. Dans le milieu, ou dans un organisme, une molécule hydrophobe aura tendance à se concentrer dans les parties hydrophobes telles que les graisses ou une fraction des sédiments.

Installation classée : toute exploitation industrielle ou agricole susceptible de créer des risques ou de provoquer des pollutions ou nuisances, notamment pour la sécurité et la santé des riverains est une installation classée. Les installations classées sont soumises à déclaration auprès des services de l'Etat et à autorisation celles qui présentent les risques ou pollutions les plus importants.

Isomères : deux molécules sont dites isomères si elles sont exactement composées des mêmes atomes, mais dans des configurations différentes. Bien qu'ayant la même composition élémentaire, deux isomères auront des propriétés physico-chimiques différentes.

IUPAC : l'International Union of Pure and Applied Chemistry est une société savante. Au delà des ouvrages qu'elle publie et des nombreuses conférences qu'elle organise, elle fait également autorité en ce qui concerne la nomenclature des composés chimiques.

Létal : qui entraîne la mort d'un organisme. La dose létale est la dose qui provoque la mort d'un organisme, dans les conditions opératoires précises (durée et mode d'exposition donnés). La DL-100 provoque la mort de 100% des organismes testés, la DL-50 celle de 50% des organismes testés.

Métabolite : un métabolite est un sous-produit généré par la dégradation d'une molécule, avant sa dégradation ultime. La production de métabolites est une voie de détoxification importante pour de nombreuses molécules hydrophobes, les métabolites, plus solubles, pouvant être éliminés plus facilement que leurs molécules parentes.

Micropolluant : composé toxique ou indésirable, présent dans l'environnement à des niveaux de concentration très faibles (de l'ordre de quelques nanogrammes à quelques microgrammes par litre dans les eaux naturelles).

Oncogène : activateur de la multiplication cellulaire.

OPUR : l'OPUR (Observatoire des Polluants Urbains) est un programme initié en 1994 (www.enpc.fr/cereve/opur/opur.htm). Il s'intéresse à l'origine et aux modalités de transport et de traitement de très nombreux contaminants dans des bassins versants urbains.

Organique, composé organique : un composé organique est un composé chimique structuré autour d'une trame formée d'au moins un atome de carbone. Il doit comprendre au moins un atome d'hydrogène également.

Peroxisomes : organites cellulaires, dépourvus d'ADN, impliqués dans des processus de détoxification.

Perturbateur endocrinien : se dit d'un composé qui modifie par inhibition ou potentialisation l'action physiologique des hormones naturelles. Comme le système nerveux, le système hormonal ou endocrinien est un système de transmission d'information. Il fonctionne à une échelle de temps plus grande que le système nerveux. Son mode d'action est l'émission de composés chimiques (les hormones), transmis en général par le sang depuis des organes émetteurs (thyroïde, glandes surrénales,

ovaires et testicules, etc.) vers des cellules et organes récepteurs. Dans cette chaîne, différents types de perturbations sont possibles : au niveau de l'émission (production d'hormones ou modification des hormones produites), au niveau de la réception (perturbation positive ou négative de la sensibilité du récepteur, présence de molécules exogènes induisant une réponse du récepteur), ou au niveau de l'expression physiologique du signal après sa réception.

Photolyse : dégradation physico-chimique d'une molécule par l'action de la lumière. Les rayons ultraviolets, plus énergétiques, ont en général un potentiel photolytique supérieur. La photolyse est beaucoup plus active dans l'atmosphère que dans l'eau. Les réactions photolytiques dans l'atmosphère, avec l'ozone ou les oxydes d'azote, provoquent l'apparition de radicaux très réactifs susceptibles de dégrader d'autres molécules. Ce mécanisme, avec les radicaux OH, a été proposé pour les HAP.

POP : Polluant Organique Persistant. La persistance est définie dans les critères PBT, voir plus haut.

Pression de vapeur saturante : la pression de vapeur saturante est la pression du composé, sous forme gazeuse, qui résulte d'un équilibre physique avec le produit pur (sous forme liquide ou solide). C'est la plus grande quantité de produit qu'il est possible d'avoir sous forme gazeuse. Plus un composé est volatil, plus sa pression de vapeur saturante est grande.

Stéroïde : classe de lipides dont la structure de base est le noyau phénanthrène. Plusieurs hormones sont des stéroïdes.

Sulfoconjugaison : la sulfoconjugaison est la formation d'une nouvelle molécule par fixation d'un ion sulfate. Cette réaction est fréquemment utilisée chez les vertébrés pour permettre d'éliminer un produit toxique. La nouvelle molécule est ainsi plus soluble dans l'eau et peut être plus facilement éliminée par les reins.

Tératogène : qui induit des malformations pendant le développement pré-natal.

Tétrachloro-dibenzo-para-dioxines : plus connues sous le nom de dioxines, il s'agit en réalité d'une famille de molécules chlorées, formées de deux cycles benzéniques séparés par deux ponts oxygène. Comme les PCB, les dioxines diffèrent par le nombre et la position des atomes de chlore qui les composent. Les dioxines sont extrêmement toxiques. Elles sont heureusement présentes en très faibles quantités dans l'environnement (beaucoup plus faibles que les PCB), avec des sources de mieux en mieux maîtrisées. Il n'existe pas de production volontaire de dioxines, elles sont des sous-produits de deux processus différents : la combustion mal contrôlée, éventuellement accidentelle, de produits contenant des composés chlorés, et certains procédés de synthèse chimique (le tristement célèbre «agent orange» notamment était contaminé par une dioxine).

TGD, Technical Guidance Document : ce document élaboré par la commission européenne fournit des recommandations concernant les méthodes d'évaluation des risques pour les substances chimiques. Edité en 2003 pour permettre l'application d'une série de directives concernant les risques chimiques, ce volumineux document présente différents types de méthodes à suivre pour l'évaluation des risques pour l'homme et son environnement, allant de la collecte des données et l'estimation des données manquantes, à la définition de scénarios et la modélisation.

Unitaire, séparatif : dans un réseau d'assainissement unitaire, les eaux usées domestiques (voire industrielles) sont collectées dans les mêmes collecteurs que les eaux de pluie. Toutes ces eaux sont acheminées vers les stations d'épuration des eaux urbaines, sauf en cas de trop fortes pluies lorsque la capacité de transport et de stockage des réseaux est dépassée. Il se produit alors des surverses vers le milieu naturel. Dans un réseau d'assainissement séparatif, les eaux usées et les eaux pluviales sont acheminées par des réseaux séparés. Les eaux usées vont vers les stations d'épuration avec un débit plus régulier. Les eaux pluviales sont acheminées vers le milieu naturel, éventuellement après des traitements plus limités (dessableur, déshuileur).

Usage dispersif : qui conduit à une dispersion du produit dans l'environnement.

Xénobiotique : qui est étranger aux organismes vivants.





**eau
seine**
NORMANDIE

L'Agence de l'eau Seine-Normandie

est un établissement public du ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire. Sa mission est de financer les ouvrages et les actions qui contribuent à préserver les ressources en eau et lutter contre les pollutions, en respectant le développement des activités économiques. Pour ce faire, elle perçoit des redevances auprès de l'ensemble des usagers qu'elle redistribue sous forme d'aides financières aux collectivités locales, aux industriels, aux artisans, aux agriculteurs et aux associations qui entreprennent des actions de protection du milieu naturel. Ses actions s'expriment à travers un programme pluriannuel. Les études et recherches pilotées par l'Agence contribuent à la gestion équilibrée de la ressource en eau et de tous les milieux aquatiques.

Siège

51, rue Salvador Allende
92027 Nanterre Cedex
Tél. 01 41 20 16 00
Fax 01 41 20 16 09

www.eau-seine-normandie.fr

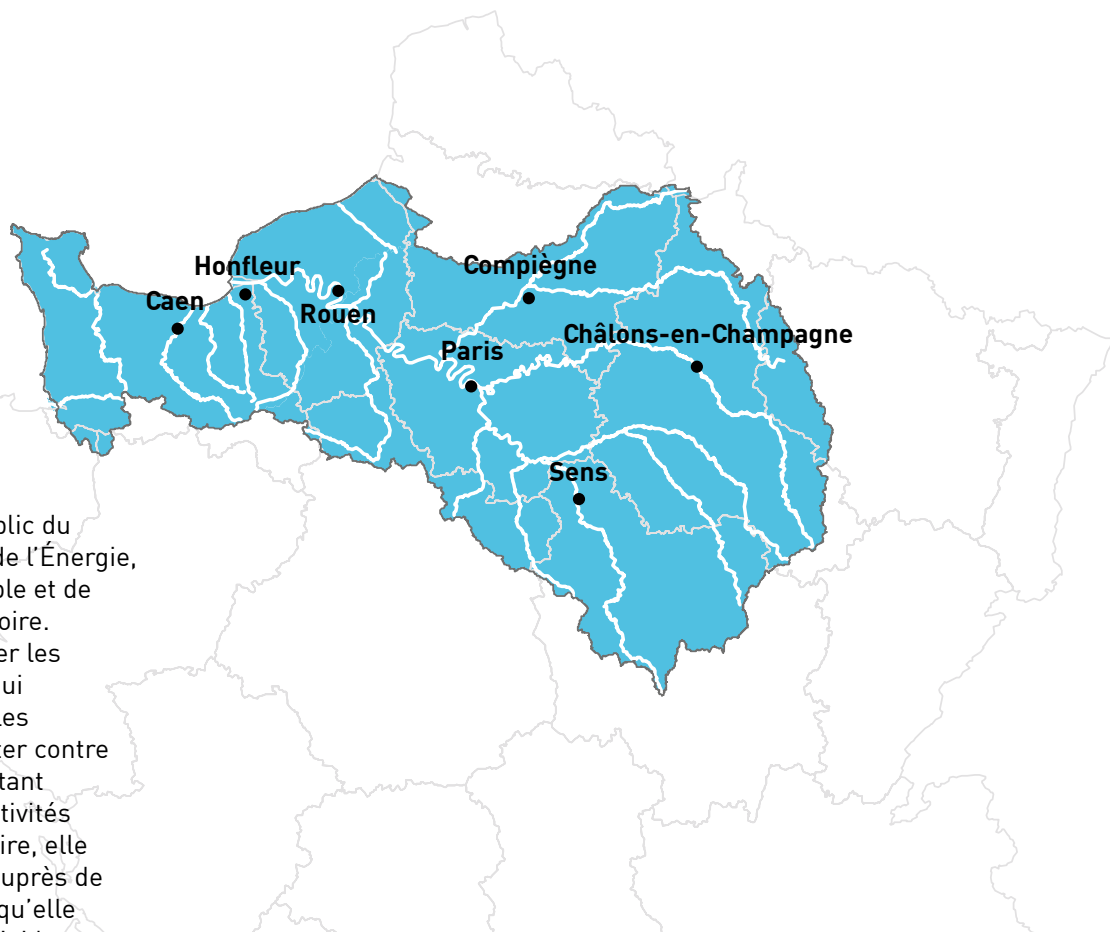
Programme PIREN-Seine

Direction et secrétariat :
UMR CNRS 7619 Sisyphe
Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
4, place Jussieu 75005 Paris
Tél. 01 44 27 74 24
Fax 01 44 27 45 88

www.piren-seine.fr

**ENSEMBLE
DONNONS
VIE À L'EAU**

Agence de l'eau



Les PARTENAIRES du PIREN-Seine

AGENCE DE L'EAU SEINE-
NORMANDIE (AESN)
www.eau-seine-normandie.fr

CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)
www.cnrs.fr

DIRECTION RÉGIONALE DE
L'ENVIRONNEMENT
(DIREN ÎLE-DE-FRANCE)
www.ile-de-france.ecologie.gouv.fr

EAU DE PARIS
www.eaudeparis.fr

INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION
(IZA)
www.iza.com

LYONNAISE DES EAUX
www.lyonnaise-des-eaux.fr

LES GRANDS LACS DE SEINE :
INSTITUTION INTERDÉPARTEMENTALE
DES BARRAGES-RÉSERVOIRS DU
BASSIN DE LA SEINE (IIBRBS)
www.iibrbs.fr

SYNDICAT DES EAUX
D'ÎLE-DE-FRANCE (SEDIF)
www.sedif.com

SYNDICAT INTERDÉPARTEMENTAL
POUR L'ASSAINISSEMENT DE
L'AGGLOMÉRATION PARISIENNE
(SIAAP)
www.siaap.fr

UNION NATIONALE DES PRODUCTEURS
DE GRANULATS (UNPG)
www.unicem.fr

VOIES NAVIGABLES DE FRANCE
(VNF)
www.vnf.fr



Numéro ISBN : 978-2-918251-08-8
Numéro ISSN : 1968-5734
Dépôt légal : juin 2009