PiREN Seine

Les **micropolluants** dans le bassin de la **Seine**

Alkylphénols, bisphénol A, résidus pharmaceutiques et composés perfluoroalkylés

PiREN Seine

Les **micropolluants** dans le bassin de la **Seine**

Alkylphénols, bisphénol A, résidus pharmaceutiques et composés perfluoroalkylés

Sous la direction de :

Johnny Gasperi[1], Élodie Moreau-Guigon[2], et Pierre Labadie[3]

Auteurs :

Fabrice Alliot[2], Hélène Budzinki[3], Émilie Caupos[1], Marc Chevreuil[2], Mathieu Cladière[1], Quoc Tuc Dinh[2], Joelle Eurin[2], Johnny Gasperi[1], Pierre Labadie[3], Anniet Laverman[2], Gwenaelle Lavison[4], Élodie Moreau-Guigon[2], Jean-Marie Mouchel[2], Gabriel Munoz[3], Vincent Rocher [6], Céline Roose-Amsaleg[2], Pierre Servais[5], Fatima Tamtam[2], Bruno Tassin[1].

[1] Université Paris-Est, Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) - [2] Université Pierre et Marie Curie/EPHE/CNRS, UMR METIS - [3] Université de Bordeaux/CNRS, UMR 5805 EPOC, équipe LPTC - [4] Eau de Paris, Départements Micro-Polluants Organiques et R&D-Chimie - [5] Université libre de Bruxelles, laboratoire Ecologie des systèmes aquatiques - [6] Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne (SIAAP)

Sommaire

INTRODUCTION 6

CHAPITRE 1 : **Alkylphénols et bisphénol A** 10

1. Quelques éléments de contexte 11
2. Nomenclature, propriétés et usages 12
   - Propriétés physico-chimiques des alkylphénols 12
   - Réglementations 13
   - Dégradation des alkylphénols et du bisphénol A 14
   - Toxicologie 15
3. Contamination du bassin de la Seine et influence de l'Île-de-France sur l'axe fluvial 16
   - Compartiment atmosphérique 16
   - Contamination des sols 16
   - Contamination des têtes de bassin versant, cas de l'Orgeval 16
   - Sources des bassins versant urbains 17
   - Contamination de l'axe Seine 18
4. Evaluation des flux annuels 23
   - Flux des sources urbaines 23
   - Sources urbaines vs. Flux exportés annuellement 24
5. Conclusions sur l'imprégnation du bassin de la Seine par les alkylphénols et le BPA 26

CHAPITRE 2 : **Résidus pharmaceutiques** 28

1. Quelques éléments de contexte 29
2. Nomenclature, propriétés et réglementation 30
   - Nomenclature 30
   - Propriétés physico-chimiques et toxicologie 30
   - Réglementation 30
3. Contamination du bassin de la Seine 32
   - Présence de médicaments, hors antibiotiques 32
   - Présence des antibiotiques 33
4. Sources, processus de transfert et comportement environnemental des antibiotiques 35
   - Sources d'origine rurale 35
   - Sources d'origine urbaine 37
   - Evolution des concentrations en antibiotiques dans une petite rivière 40
5. Conséquences de la présence d'antibiotiques dans le milieu naturel 41
   - Contamination des poissons 41
   - Antibiorésistance 42
   - Effets des antibiotiques sur les processus biogéochimiques 43
6. Conclusions 45

CHAPITRE 3 : **Composés perfluoroalkylés** 46

1. Quelques éléments de contexte 47
2. Nomenclature, propriétés physico-chimiques et toxicologiques 48
   - Nomenclature 48
   - Propriétés physico-chimiques et devenir dans l'environnement 50
   - Toxicologie 50
3. Dynamique des PFAS dans la Seine 51
   - Dynamique des PFAS lors d'un cycle de crue à Paris centre 51
   - Dynamique spatio-temporelle des PFAS dans la Seine 54
4. Transfert des PFAS vers deux modèles biologiques 56
   - Bioaccumulation des PFAS par le biofilm 57
   - Bioaccumulation des PFAS par le chevaine 59
5. Conclusions 62

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 64

Références 66

Glossaire 70

Sigles 72

Introduction

Le Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine (PIREN-Seine) est né en 1989. Il vise à fédérer de nombreuses équipes de recherche autour des questions liées à l'environnement et à l'évolution du bassin de la Seine, en apportant une vision d'ensemble du fonctionnement de ce bassin versant en interaction avec la société humaine qui l'investit.

Dès sa création, ce programme s'est focalisé sur les éléments traces métalliques contaminants longtemps ignorés mais dont la toxicité est avérée. De 1989 à nos jours, de multiples approches ont été croisées : bilan de matières en milieux rural et urbain à différentes échelles spatio-temporelles, évolution historique des pressions, reconstitution de l'histoire de la contamination dans les sédiments alluviaux, distribution, spéciation et réactivité des différentes formes physico-chimiques. Ces approches couplées aux données générées par les dispositifs de surveillance de la qualité de l'eau ont permis d'appréhender assez finement la dynamique des métaux dans le bassin mais surtout de dresser un bilan précis des sources de contamination métallique dans le bassin de la Seine (Thevenot *et al.* 2007).

Alors que les métaux ont été étudiés dès 1989, les polluants organiques persistants n'ont été étudiés qu'à partir de 1993 au cours de la phase II. De nombreuses interrogations des gestionnaires sur la qualité des eaux de surface ont conduit à cette évolution, ainsi qu'à la mise en place de schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE). Cette évolution s'explique également par la prise de conscience de la communauté scientifique, des gestionnaires et du grand public de la présence de nombreux xénobiotiques dans notre quotidien et du risque sanitaire et écotoxicologique associé, couplés à une évolution technologique permettant de doser des composés à l'état de trace.

Rétrospectivement, l'étude des polluants organiques a débuté à partir de la phase II (1993-1996) et s'est développée au cours des phases III et IV (1998-2006) du PIREN-Seine, en se concentrant sur les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les pesticides organochlorés. Ces deux dernières phases visaient surtout à appréhender les niveaux d'imprégnation du corridor fluvial et la dynamique de ces polluants sous différentes conditions hydrologiques. Ces travaux ont fait l'objet d'un premier fascicule PIREN-Seine (Chevreuil *et al.* 2009).

Dans la phase V du PIREN-Seine (2006-2010), les études sur la contamination des eaux de surface ont été poursuivies en augmentant le nombre de polluants étudiés. Ainsi aux premiers micropolluants étudiés (HAP, PCB, pesticides), d'autres perturbateurs endocriniens ont été ajoutés tels que les plastifiants (bisphénol A, phtalates), les retardateurs de flamme (éthers de biphényles polybromés (PBDE) et tétrabromobisphénol A (TBBPA)), certains tensioactifs ou agents anti-salissures (alkylphénols, composés perfluoroalkylés), et les résidus pharmaceutiques avec entre autres familles, les antibiotiques. Plusieurs thèses ont été conduites sur ces molécules (Tamtam 2008, Tlili 2011, Cladière 2012 et Dinh 2012). Ces travaux avaient pour objectif de caractériser l'état et l'évolution de la contamination des masses d'eau au cours du cycle hydrologique, en lien avec les pressions urbaines subies. Ces travaux ont démontré que si les contaminations en aval de l'agglomération parisienne ont diminué, celles dans les zones amont, en grande majorité rurales, n'ont pas évolué de façon aussi significative pour tous les polluants. Pour certains des composés nouvellement étudiés, les concentrations à l'amont sont proches de celles des zones aval. Par ailleurs, ces travaux ont permis de renseigner les niveaux d'imprégnation des organismes aquatiques et d'appréhender quantitativement les processus de bioaccumulation.

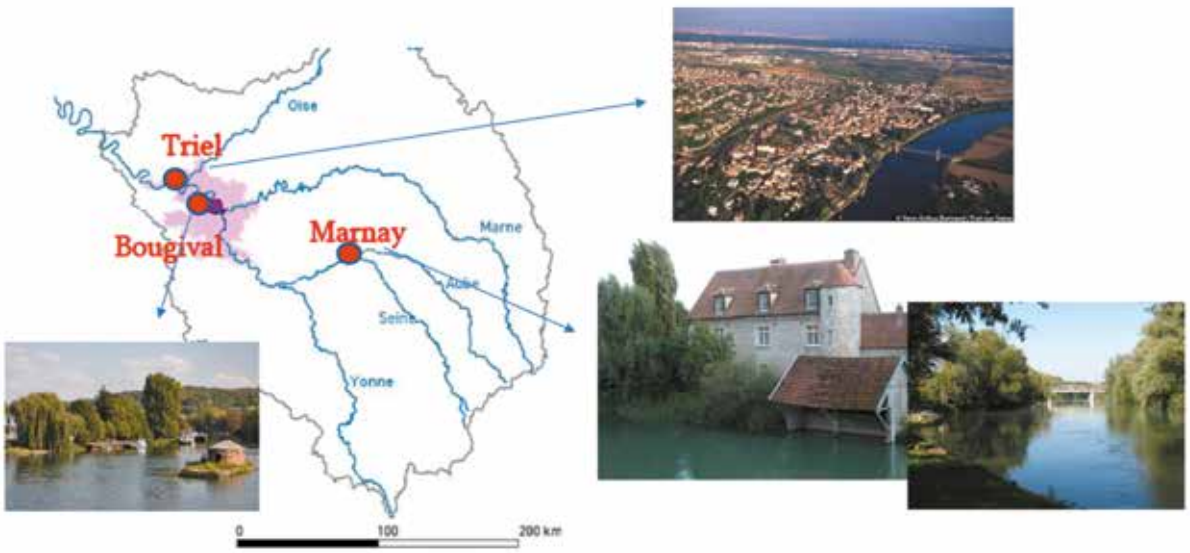


Figure 1 : Localisation des trois sites atelier du programme PIREN-Seine

Plus récemment, dans la continuité de la phase précédente, les travaux de la phase VI (2010-2015) se sont focalisés sur (*i*) l'origine de ces molécules très en amont du bassin de la Seine, (*ii*) les stocks de polluants dans différents compartiments environnementaux, (*iii*) la dynamique de certains de ces contaminants dans le réseau hydrographique et le transfert vers les organismes aquatiques. Ainsi, l'axe fluvial Seine (sites atelier de Marnay, Bougival et Triel-sur-Seine) et divers apports ponctuels ou diffus (eaux de ruissellement, eaux usées, surverses de temps de pluie, etc.) ont été particulièrement étudiés.

Ces travaux reflètent également quelques spécificités au regard soit des échelles considérées (petits bassins versants vs. bassin de la Seine), soit des approches ou des finalités (impact de la ville vs. impact sur les organismes).

Ce deuxième fascicule « micropolluants organiques » porte sur les alkylphénols, le bisphénol A, les résidus pharmaceutiques avec un focus sur les antibiotiques et les composés perfluoroalkylés dans le bassin de la Seine. Il se structure en trois parties :

Chapitre 1 : Alkylphénols et bisphénol A

Les alkylphénols et le bisphénol A sont des perturbateurs endocriniens reconnus et avérés. Les alkylphénols « simples » tels que le para-nonylphénol (4-NP) et le para-tertiaire octylphénol (4-t-OP) sont majoritairement utilisés pour la fabrication d'alkylphénols polyéthoxylés (APnEO). Ceux-ci sont employés dans une large gamme d'applications industrielles et domestiques. Le 4-NP et le 4-t-OP ont été classés comme substances prioritaires dangereuses dans le domaine de l'eau (Arrêté du 7 septembre 2015 modifiant l'arrêté du 8 juillet 2010 établissant la liste des substances prioritaires) et à ce jour, le manque de connaissance sur la dynamique de ces composés à l'échelle d'un bassin versant a motivé une partie des travaux engagés dans le PIREN-Seine. Le bisphénol A (BPA) est massivement employé dans la production de plastiques et de résines en raison de ses propriétés d'antioxydant ou de durcissant. A l'image des alkylphénols, la dynamique environnementale de cette molécule à l'échelle d'un bassin versant est très peu documentée. Le BPA a été cité dans l'annexe III de la Directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 parmi les substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance dangereuse ou substance dangereuse prioritaire, mais n'a toujours pas été intégré.

Chapitre 2 : Résidus médicamenteux et antibiotiques

En 2011, la France était le quatrième pays consommateur de médicaments d'Europe derrière l'Espagne, la Belgique et le Royaume-Uni (Ferrier-Battner and Chahwakilian 2012). Ces molécules sont consommées quotidiennement en médecine humaine et vétérinaire et peuvent être ensuite rejetées dans le milieu naturel. Les médicaments étant des substances actives sur les organismes vivants, leur présence dans l'environnement pose ainsi la question de leur impact potentiel sur des organismes non ciblés. Ils sont classés en fonction de leurs applications thérapeutiques (analgésiques, anti-épileptiques, hypolipémiants, anti-hypertenseurs, antibiotiques). Les familles d'antibiotiques fréquemment utilisées sont les sulfamides, ß-lactamines, tétracyclines, macrolides ou quinolones. Ces antibiotiques font plus particulièrement l'objet d'études en raison de leurs effets sur les communautés bactériennes et du développement de l'antibiorésistance.

Chapitre 3 : Composés perfluoralkylés

Les composés per- et poly-fluoroalkylés (PFAS) constituent une vaste famille de molécules amphiphiles en raison de leur structure constituée d'une chaîne alykyle poly- ou perfluorée (hydrophobe et lipophobe) et d'un groupement fonctionnel polaire (principalement alcool, acide carboxylique, sulfonate ou sulfonamide). Les PFAS sont employés essentiellement comme agents antisalissure, retardateurs de flamme ou additifs dans de nombreuses formulations (shampoings, pesticides, revêtement pour ustensiles de cuisine...). La production industrielle a débuté vers 1950 et, à l'échelle mondiale, dépassait 3 millions de tonnes en 2000 (Giesy et Kannan 2002). Si la présence de ces composés est avérée dans des milieux récepteurs et que leurs sources commencent à être relativement bien caractérisées, les connaissances sur leur devenir et leur transfert entre les divers compartiments environnementaux demeurent largement incomplètes. Les travaux réalisés dans le cadre du PIREN-Seine ont essentiellement concerné les acides carboxyliques et sulfoniques ainsi que quelques-uns de leurs précurseurs. Ces travaux ont notamment inclus l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS), seul PFAS inclus à ce jour dans la Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants et dans la Directive 2013/39/UE.

CHAPITRE 1

Alkylphénols et

bisphénol A

1. Quelques éléments de contexte

Les alkylphénols et le bisphénol A (BPA) sont étudiés dans le cadre du PIREN-Seine depuis 2010. Le terme alkylphénols fait référence à plusieurs familles de composés dont deux sont majoritairement utilisées industriellement, d'une part les dérivés du para-nonylphénol (4-NP) et d'autre part ceux du para-*tert*-octylphénol (4-t-OP). Ces composés sont ensuite majoritairement utilisés pour la fabrication d'alkylphénols polyéthoxylés (APnEO), composés aux propriétés tensio-actives, utilisés dans de nombreux détergents domestiques et industriels, comme émulsifiant industriel, comme liant dans les ciments et bétons ou encore dans certains pesticides. Le bisphénol A est quant à lui massivement utilisé dans la fabrication de plastiques polycarbonates et de résines époxydes (Commission européenne 2008). Le bisphénol A est présent dans au moins 160 applications différentes, dont de nombreux objets de la vie quotidienne et une large gamme de matériaux urbains (Plastic Europe 2007). Comme pour les alkylphénols, la toxicité et le potentiel œstrogénique du BPA ont été mis en évidence. Suite à ces observations, ce composé a été l'objet d'une forte médiatisation internationale et nationale d'un point de vue sanitaire.

Qu'il s'agisse des alkylphénols ou du bisphénol A, si plusieurs études étaient disponibles sur quelques matrices environnementales prises séparément (typiquement eaux de surface et rejets de STEP), aucune étude ne s'intéressait à la présence globale et au devenir de ces contaminants à l'échelle d'un bassin versant. Il convenait donc de s'interroger plus largement et de manière intégrée sur l'imprégnation des milieux récepteurs et sur le devenir de ces composés à l'échelle d'un bassin versant. Dans ce contexte, une thèse a été initiée afin d'amener les premiers éléments de réflexion sur la contamination de la partie amont du bassin de la Seine par les alkylphénols et le BPA. Cette étude a été réalisée dans le cadre des programmes PIREN-Seine et OPUR (Observatoire des Polluants URbains) afin de répondre aux deux questions suivantes :

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

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

2. Nomenclature, propriétés et usages

Propriétés physico-chimiques des alkylphénols

Bien qu'il existe de nombreux alkylphénols, seules deux familles, les plus utilisées industriellement sont étudiées : d'une part les dérivés du para-nonylphénol (4-NP) et d'autre part ceux du para-*tert*-octylphénol (4-t-OP). Les alkylphénols sont synthétisés par réaction d'alkylation entre un alcane et un phénol et sont ensuite majoritairement utilisés pour la fabrication d'alkylphénols polyéthoxylés (APnEO). La longueur de cette chaîne (n) peut atteindre 50 unités éthoxylées.

Le bisphénol A (BPA) est issu de la synthèse entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone. C'est au début des années 1960 que les industriels ont commencé à utiliser largement le BPA dans la confection de plastiques et de résines en raison de ses propriétés d'antioxydant ou de durcissant.

Les alkylphénols sont moyennement à faiblement hydrophobes comme en témoignent leurs log K_{ow} (coefficient de partage eau/octanol) pour le NP (4,48-5,92), l'OP (4,12-5,28) et BPA (2,2-3,82). Aucune valeur n'est disponible pour les composés éthoxylés. Les log K_{ow} des alkylphénols laissent supposer de bonnes affinités de ces composés avec les sols et les sédiments, tandis que pour le BPA, les log K_{ow} plus faibles (2,2-3,8) suggèrent une affinité réduite.

Les valeurs des constantes de Henry du 4-NP, du 4-t-OP et du BPA (respectivement de 11, 0,69 et 1,0 .10^{-5} Pa.m^3/mol) témoignent de leur semi-volatilité.

La production de 4-NP dans l'Union Européenne (UE) s'élevait à 73 500 tonnes en 1997. L'utilisation la plus courante du 4-NP est la production de nonylphénols éthoxylés qui représente entre 54 et 60% de l'utilisation du 4-NP dans l'UE (données de 1994 et 1997). Les alkylphénols éthoxylés sont ensuite très largement utilisés au niveau industriel pour leur pouvoir surfactant. La seconde utilisation, en volume, du 4-NP est la production de résines avec un tonnage de 33 750 tonnes en 1994 et 29 000 tonnes en 1997, représentant approximativement 40% de l'utilisation totale du 4-NP.

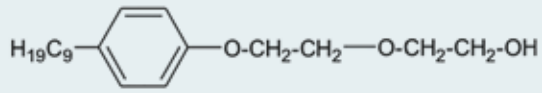
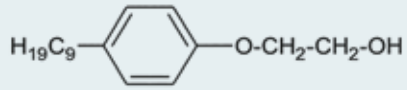
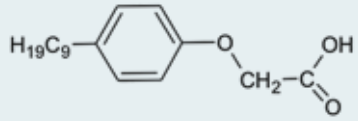
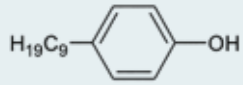
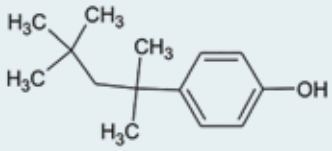
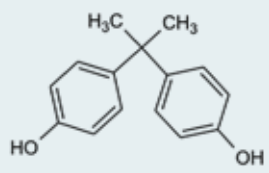
Structures	Abréviations	Noms
	NP_2EO	Nonylphénol diéthoxylé
	NP_1EO	Nonylphénol monoéthoxylé
	NP_1EC	Acide monylphénoxy acétique
	4-NP	Para-nonylphénol
	4-t-OP	Para-*tert*-octylphénol
	BPA	Bisphénol A

Tableau 1 : Structures et noms des APnEO et du bisphénol A

Le 4-NP entre directement dans la composition des résines formophénoliques et trinonylphénol phosphite et sert de catalyseur à la synthèse de certaines résines époxydes. Ces résines sont ensuite utilisées industriellement dans l'extraction du pétrole (formophénolique), pour améliorer les performances de certains plastiques ou dans les peintures, encres et adhésifs (résines époxydes). La dernière utilisation du 4-NP est la production d'oximes phénoliques qui sont utilisées comme réactif dans l'extraction et la purification du cuivre dans le minerai. Les oximes phénoliques ne sont actuellement ni produites ni utilisées en France et dans l'UE.

Utilisés comme agents mouillants et détergents, les mélanges commerciaux sont composés de chaînes éthoxylées dont les longueurs varient entre 5 et 20 unités et sont centrées autour de n = 11. Les alkylphénols éthoxylés sont majoritairement utilisés pour leurs propriétés tensio actives (surfactants), et sont donc essentiellement retrouvés dans les agents mouillants industriels (45%) et les détergents pour l'entretien des surfaces (46%). Toutefois, ces composés sont également utilisés, de façon plus marginale comme additif dans certains matériaux de construction (bétons, ciments) (Commission européenne 2002). Depuis l'évolution des réglementations européennes, aucune donnée plus récente sur la consommation d'alkylphénols éthoxylés n'est disponible en France et en Europe.

Le BPA est utilisé depuis le début des années 1960 par les industries du plastique et des résines époxydes en raison de ses propriétés d'antioxydant et de durcissant. Deux utilisations totalisent plus de 97% de la consommation de BPA en Europe : la fabrication de plastiques polycarbonates et la fabrication de résines époxydes (Commission européenne 2008). Le rapport de la Commission européenne (2008) annonçait qu'en 2005 la production et la consommation de BPA en Europe s'élevaient à environ 1,15 millions de tonnes par an. Entre les années 1997 et 2005, la production et la consommation de BPA en Europe ont augmenté d'environ 65% par rapport à 1997. Dans la même période, à l'échelle mondiale, l'évolution de la consommation de BPA a doublé, passant de 1,7 à plus de 3,2 millions de tonnes.

Réglementations

La première réglementation européenne concernant les alkylphénols et les alkylphénols éthoxylés est la décision n°2455/2001/CE de 2001 qui établit l'annexe X de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/CE) et fixe la liste des polluants prioritaires. Dans cette liste de 33 substances, le 4-NP et le 4-t-OP ont été classés comme substances prioritaires dangereuses, dont la présence dans l'environnement aquatique est à « réduire au maximum ». Ces substances sont toujours inscrites dans les arrêtés modifiant cette liste (arrêtés de 2008, 2013 ou 2015). A la suite de l'inscription de ces deux alkylphénols dans la liste des substances prioritaires dangereuses, ces derniers ont fait l'objet d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché à plus de 0,1% en masse. Cette interdiction concerne les applications suivantes comme certains produits de nettoyage ou la conformation dans les pesticides et biocides. Plus récemment, la directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008, modifiant la DCE, établit les normes de qualité environnementale dans l'eau (NQE) du 4-NP et du 4-t-OP. Les concentrations totales de 4-NP ne doivent pas dépasser 300 ng/L en moyenne annuelle et 2 000 ng/L en concentration ponctuelle maximale. Les concentrations du 4-t-OP ne doivent pas dépasser 100 ng/L en moyenne annuelle dans les eaux de surface intérieures et seulement 10 ng/L dans les autres eaux de surface. Pour ce composé, aucune valeur maximale admissible n'a été publiée.

La majeure partie des règlementations européennes et françaises visant le bisphénol A ont été promulguées dans le domaine de la santé publique (interdiction dans les biberons, ou contenants alimentaires). Au niveau environnemental, le bisphénol A est cité dans l'annexe III de la Directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 parmi les substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance dangereuse ou substance dangereuse prioritaire. Toutefois, un rapport du 31 janvier 2012 de la Commission européenne (2012) conclut que selon le réexamen, il n'y a pas de preuves suffisantes d'un risque significatif pour l'environnement nécessitant d'inclure le bisphénol A dans la liste des polluants prioritaires de la DCE. Au niveau français, aucune restriction de rejet n'existe indépendamment du droit européen.

Dégradation des alkylphénols et du bisphénol A

Biodégradation des alkylphénols éthoxylés

Il existe deux voies de biodégradation des alkylphénols éthoxylés. La première dite « non oxydative » peut avoir lieu en l'absence d'oxygène. Au cours de cette biodégradation, la chaîne éthoxylée des APnEO est dégradée d'une unité éthoxylée pour former $AP_{n-1}EO$ et une molécule d'acétaldéhyde. La seconde voie est initiée par une oxydation rapide de la chaîne éthoxylée transformant les AP_nEO en acides alkylphénoxy polyéthoxy acétiques (AP_nEC). L'ultime étape de la biodégradation oxydative des alkylphénols est une oxydation de la chaîne alkyle donnant des alkylphénols dicarboxylés (CAPnEC). Giger (2009) a synthétisé l'ensemble des connaissances actuelles sur les voies de biodégradation des NP_nEO (Figure 2).

Bien qu'en milieu aérobie les biodégradations oxydative et non-oxydative s'effectuent en même temps, la voie oxydative prédomine dans l'environnement. Dans les stations d'épuration et les eaux de surface, milieux essentiellement aérobies, la voie de biodégradation oxydative serait préférentielle.

Par conséquent, les composés majoritaires devraient être les NP_2EC et NP_1EC. Au contraire, les sédiments considérés comme milieux anaérobies, favoriseront la dégradation des NP_nEO par voie non-oxydative et pourront conduire à la présence majoritaire de NP_nEO à courte chaîne tels les NP_2EO et NP_1EO.

Des travaux sur des sédiments ont mis en évidence des temps de demi-vie des NPnEO de 2,1 jours à 4,5 jours en milieu aérobie et de 3,6 à 7,5 jours en milieu anaérobie. Les 4-NP et NP_1EO sont bien plus persistants dans les sédiments avec des temps de demi-vie allant de 46,2 à 99,3 jours. Dans la colonne d'eau, la biodégradation des NPnEO semble bien plus rapide que dans les sédiments. Les temps de demi-vie de ces composés dans ce compartiment varient de 0,41 à 0,63 jours, soit 10 fois moins que dans les sédiments. Pour le 4-NP, des temps de demi-vie dans l'estuaire du Rhin plus élevés que pour les NPnEO et variant de 16 à 29 jours, soit environ 3 fois moins que dans les sédiments, ont été mesurés (Jonkers *et al.* 2009). L'ensemble des travaux montre que les NPnEO sont plus facilement biodégradés en condition aérobie qu'en condition anaérobie.

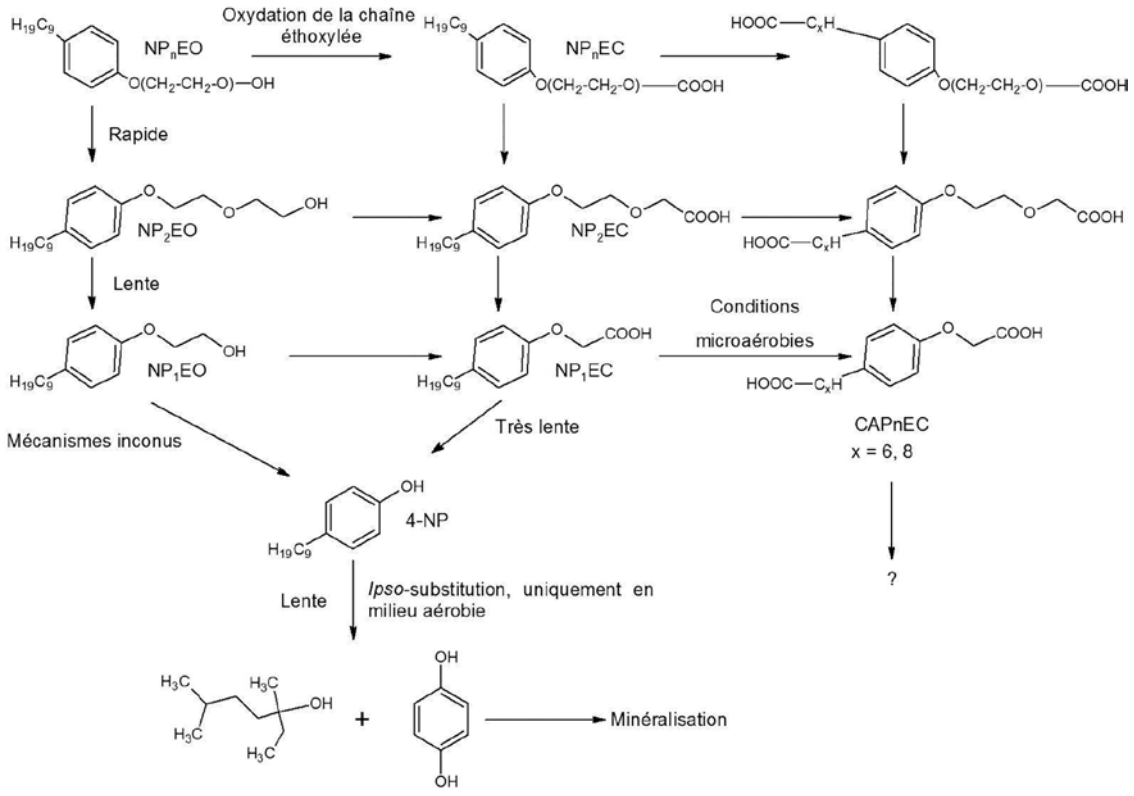


Figure 2 : Biodégradation des alkylphénols éthoxylés (Giger 2009)

Biodégradation du bisphénol A

Les mécanismes de biodégradation du BPA sont répartis en deux voies. La première voie dite « majeure » consiste en une première oxydation du BPA puis en une métabolisation. La seconde voie « minoritaire » commence par une métabolisation du BPA suivie d'une oxydation. Plusieurs études se sont intéressées au devenir du BPA dans l'environnement et soulignent que le BPA est rapidement biodégradable en milieu naturel avec des $t_{1/2}$ allant de 1,2 à 7 jours. Si le BPA est facilement biodégradable en milieu aérobie, ce dernier ne se dégrade pas ou peu en l'absence d'oxygène. Ce composé peut se stocker dans les sédiments sur le long terme. Ces sédiments sont ensuite susceptibles de relarguer le BPA, contribuant de manière diffuse à la contamination des eaux de surface (Cousins *et al.* 2002).

Toxicologie

Les alkylphénols et le bisphénol A sont reconnus comme des perturbateurs endocriniens (Servos 1999, Staples *et al.* 1998). Leurs structures moléculaires (4-NP, 4-t-OP et BPA) sont suffisamment proches de celle de l'hormone naturelle 17ß-œstradiol pour se fixer sur les récepteurs œstrogèniques. Pour les alkylphénols, alors que les NPnEO sont considérés comme peu toxiques et ayant une faible activité œstrogénique, leurs produits de dégradation (4-NP et 4-t-OP) sont reconnus plus toxiques et plus œstrogéniques que leurs précurseurs. Le 4-NP présente un potentiel œstrogénique entre $1{,}0.10^{-4}$ et $9{,}0.10^{-6}$ comparativement à 17ß-œstradiol alors que ses précurseurs, le NP_2EO et le NP_1EC ont des potentiels plus faibles (6,0-6,3.10-6). Le BPA s'avère plus toxique que ses métabolites. Il présente un potentiel œstrogénique proche de 1,0.10-4 -6 comparativement à 17ß-œstradiol. Les facteurs de bioaccumulation (FBC) retrouvés dans l'environnement sont élevés (entre 23 et 6940), mais variables d'une espèce à une autre. Pour le BPA, les FBC varient entre 29 et 100. Le FBC le plus faible a été déterminé sur le crustacé *Eurytemora affinis* dans la Seine (Cailleaud *et al.* 2007). La faible valeur de ce facteur de bioaccumulation a deux explications. La première est que le facteur a été déterminé directement dans l'environnement à des concentrations proches de 100 ng/L. La seconde est que le crustacé étudié par Cailleaud *et al.* (2007) est probablement capable de métaboliser le 4-NP limitant la concentration dans son organisme.

3. Contamination du bassin de la Seine et influence de l'Île-de-France sur l'axe fluvial

Contamination atmosphérique

Quel que soit le site, les expérimentations soulignent la présence des alkylphénols et du bisphénol A dans l'air extérieur et dans les retombées atmosphériques totales.

Pour l'air, des concentrations totales entre 0,13 et 2,85 ng/m^3 pour la somme NP et 4-t-OP ont été observées. Quelle que soit la saison, les alkylphénols sont majoritairement en phase gazeuse. Aucune relation claire n'a pu être mise en évidence entre la concentration gazeuse des alkylphénols et les conditions d'échantillonnage (température ou précipitations). Les niveaux de contaminations relativement homogènes d'une période à une autre, et d'une station à une autre témoignent d'une dissémination importante et d'une imprégnation globale de notre environnement par les alkylphénols. Le BPA a été également quantifié dans l'air extérieur mais avec des concentrations nettement plus faibles, de la centaine à la dizaine de pg/m^3. Ses concentrations diminuent d'été en hiver.

Les niveaux de contamination fluctuent de quelques dizaines de ng/L à une centaine de ng/L dans les retombées atmosphériques totales (RAT). Le NP, composé le plus volatil, est majoritaire. Bien que certains auteurs suggèrent que la température soit susceptible d'influencer la volatilisation de ces composés dans l'atmosphère (Dachs *et al.* 1999, Van Ry *et al.* 2000), aucune tendance saisonnière ne peut être clairement mise en évidence et ce quel que soit le site considéré (Paris, Lognes et Fontainebleau). Les niveaux relativement homogènes d'une période à une autre, et d'une station à une autre confirment une dissémination importante à l'échelle du bassin de la Seine.

Pour le BPA, les niveaux des RAT varient typiquement entre 21 et 70 ng/L. Les concentrations montrent une évolution spatiale avec de plus fortes valeurs en zone urbaine (Paris intramuros). Cette différence spatiale peut provenir du très faible temps de demi-vie dans l'atmosphère du BPA (4 heures) qui pourrait limiter sa dispersion dans l'atmosphère.

Contamination des sols

A l'échelle de l'Île-de-France, trente sols ont été échantillonnés. Des sols urbains ou en zones industrielles, agricoles ou forestiers ont été sélectionnés. Ces sols ont été prélevés au moyen d'une tarière sur les dix premiers centimètres du sol. Afin de s'affranchir de l'hétérogénéité spatiale, trois points situés dans un rayon de 10 mètres ont été échantillonnés puis homogénéisés.

Le BPA n'a été détecté que ponctuellement dans les sols et ce à des teneurs relativement faibles, inférieures à 14 ng/g. Malgré la forte présence du BPA dans le paysage urbain (plastiques polycarbonates et PVC, résines époxydes), sa bonne biodégradabilité dans l'environnement (demi-vie ≈ 4 jours) conduit à des niveaux très faibles de contamination.

Le 4-NP et le 4-t-OP sont les deux composés les plus souvent quantifiés dans les sols. Les teneurs en 4-NP s'échelonnent entre 10 à 135 ng/g et sont très faibles comparées aux valeurs reportées dans la littérature variant de plusieurs centaines de ng/g (Andreu *et al.* 2007) à plusieurs milliers de ng/g (Marcomini *et al.* 1989a). Les teneurs de 4-t-OP dans les sols franciliens évoluent entre 6 et 100 ng/g. Le NP_1EO est régulièrement quantifié dans les sols franciliens à des teneurs variant entre 6 et 71 ng/g. Le NP_2EO est moins souvent quantifié, probablement en raison d'une limite de quantification dans les sols élevée (51,1 ng/g). Enfin le NP_1EC est également peu retrouvé dans les sols franciliens (quantifié uniquement dans 1/3 des sols). Sur la base des 30 sols analysés, aucune différence spatiale claire ne peut être mise en évidence entre les différentes catégories de sols ni entre sols exposés aux vents dominants (axe SO-NE).

Contamination des têtes de bassin versant, cas de l'Orgeval

Les sols prélevés et analysés sur le bassin versant de l'Orgeval reflètent une contamination similaire à celle observée pour la trentaine de sols franciliens. Alors que des niveaux de fond en 4-NP des eaux de surface relativement faibles ont été observés en 2011 (hors période de traitements phytosanitaires et d'épandage et dans un contexte de grande sécheresse), des concentrations plus importantes ont été observées en avril 2012 (dépassement NQE-MA).

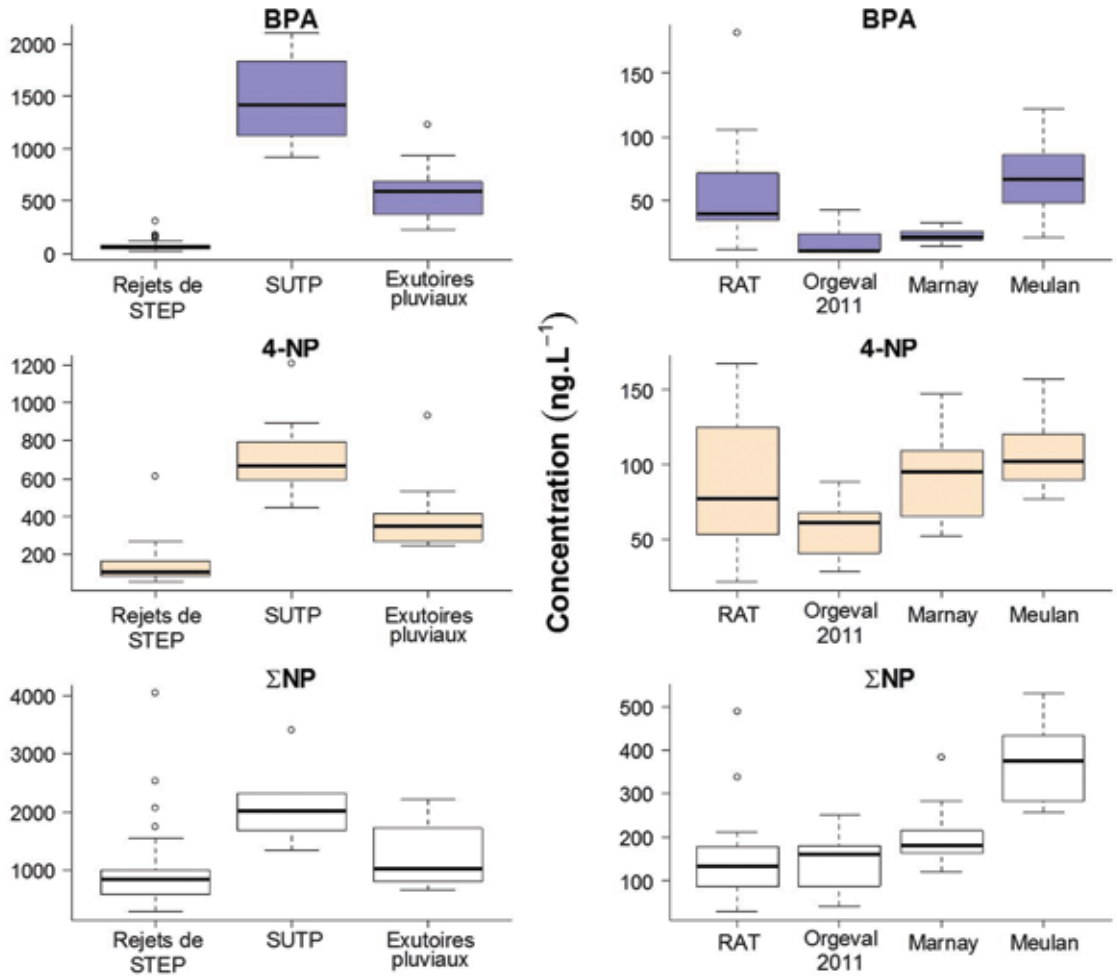


Figure 3 : Comparaison des concentrations (ng/L) en Alkylphénols et BPA dans le bassin de la Seine

Cette forte augmentation des concentrations de 4-NP ne s'accompagne pas d'augmentation de ses précurseurs (NP_1EO, NP_2EO, NP_1EC). Ces différences peuvent être liées aux ruissellements mais aussi à l'influence des activités agricoles sur la contamination du cours d'eau. Dans la mesure où les apports d'eau de pluie ne peuvent expliquer ces fortes différences et que l'augmentation n'est ressentie que sur le 4-NP, seul composé utilisé dans la formulation des pesticides, ces résultats pourraient témoigner de l'influence des activités agricoles.

Sources des bassins versant urbains

Rejets de stations d'épuration

Les concentrations des composés nonylphénoliques dans les rejets de STEP s'échelonnent entre plusieurs dizaines de ng/L pour les NP_1EO et NP_2EO à plus d'une centaine de ng/L pour les 4-NP et NP_1EC, tandis que la contamination par les composés octylphénoliques est de l'ordre de la dizaine de ng/L (Figure 3). La contamination en BPA varie entre 20 et 70 ng/L.

En termes de qualité, les concentrations des alkylphénols et du BPA du rejet de Seine Amont (décantation classique + boues activées) sont similaires à celles des rejets des stations Marne Aval, Seine Centre et Seine Grésillons (décantation physico-chimique lamellaire + biofiltration), tendant à montrer que le type de traitement des eaux usées utilisé n'influence pas significativement la qualité du rejet.

Les composés nonylphénoliques sont prépondérants dans les rejets des STEP parisiennes. Quelles que soient la STEP ou la campagne considérées, les composés nonylphénoliques représentent entre 68 et 98% des composés analysés. Le NP_1EC est prédominant dans les rejets de STEP (37-87% des composés nonylphénoliques).

L'importance du NP_1EC dans les rejets des stations d'épuration est liée aux traitements biologiques (boues activées et biofiltration), souvent aérobies, qui produisent ce composé par biodégradation des NPnEO (Jonkers *et al.* 2001).

Sources urbaines de temps de pluie

Surverses unitaires de temps de pluie

Les Surverses unitaires de temps de pluie (SUTP) ont été analysées dans le cadre du programme de l'Observatoire des Polluants URbains (OPUR) avec le concours des équipes techniques du SIAAP.

Le BPA est prédominant dans les SUTP, avec des concentrations totales entre 917 et 2 100 ng/L. Ces concentrations sont très nettement supérieures à celles des retombées atmosphériques totales et des rejets de STEP. Cette différence résulte d'une part des fortes concentrations de BPA dans les eaux usées mais aussi des apports liés aux lessivages des surfaces urbaines et des processus d'érosion au sein du réseau (Bressy *et al.* 2012, Gasperi *et al.* 2010). Après le BPA, les composés nonylphénoliques dont le NP (445-1 208 ng/L) et le NP_1EO (357-1 527 ng/L) prédominent, alors que les deux autres composés (NP_2EO et NP_1EC) sont moins importants. Quel que soit le composé, les concentrations totales dans les SUTP ne semblent pas corrélées à la proportion d'eau de ruissellement. Cette absence de corrélation entre les concentrations totales des composés et la proportion d'eau de ruissellement dans les SUTP prouve que les concentrations observées ne résultent pas de la dilution des eaux usées par les eaux de ruissellement, mais qu'elles résultent de phénomènes complexes multi-apports.

Contrairement aux autres matrices urbaines pour lesquelles le 4-NP, le NP_1EO et le NP_2EO sont très majoritairement sous forme dissoute, la fraction particulaire est nettement plus importante dans les SUTP (> 40%). Dans le cas du BPA et du NP_1EC, malgré les fortes concentrations en MES (matière en suspension) observées dans les SUTP, les phases particulaires ne contribuent que faiblement (< 20%). Un traitement par décantation en vue d'abattre au maximum les MES des SUTP avant rejet en Seine pourrait avoir un impact important sur la contamination en 4-NP, NP_1EO et NP_2EO mais ne jouerait qu'un rôle mineur pour le BPA et le NP_1EC.

Eaux des exutoires pluviaux

Le BPA a été quantifié entre 220 et 1 200 ng/L dans les eaux pluviales, représentant entre 20 et 54% des composés analysés. Ces concentrations sont significativement inférieures à celles des SUTP. Dans le cas des composés nonylphénoliques, comme pour les SUTP, les composés les plus importants sont les 4-NP (244-928 ng/L) et le NP_1EO (117-847 ng/L). Cependant, contrairement aux SUTP, les NP_1EC (193-497 ng/L) et le NP_2EO (47-401 ng/L) ne sont pas minoritaires. Les concentrations de 4-NP et NP_2EO sont significativement inférieures à celles des SUTP de Clichy, contrairement aux concentrations de NP_1EC et NP_1EO. Quel que soit le composé, aucun lien entre les concentrations dans les eaux pluviales et les caractéristiques des évènements pluvieux (hauteur d'eau (mm), intensité max (mm/h), durée de la pluie (h) et nombre de jours de temps sec précédent l'évènement (j)) n'a pu être mis en évidence. Un enrichissement clair entre les retombées atmosphériques et les eaux pluviales est observé pour le BPA et les alkylphénols, témoignant d'une production locale non négligeable sur les surfaces urbaines ou du réseau pluvial séparatif. Le lessivage des routes et des bâtiments sont des sources émettrices de 4-NP dans les eaux de ruissellement de bassins versants péri-urbains (Bressy *et al.* 2011). De même, des travaux ont mis en évidence, en Suède, que les véhicules (114 g/ha/an) et les bétons (28 g/ha/an) émettaient des quantités importantes de 4-NP dans les eaux des exutoires pluviaux (156 g/ha/an) (Björklund *et al.* 2009).

Contamination de l'axe Seine

Le suivi annuel de l'axe Seine a été effectué sur les trois sites ateliers du PIREN-Seine. La première station, Marnay, est située très en amont et sert de référence (milieu peu urbanisé). La deuxième station, Bougival, est située en aval de Paris, et permet de prendre en compte une partie des apports urbains. Enfin, la dernière station sur la Seine, située au niveau de Meulan, peut être considérée comme l'exutoire de l'agglomération parisienne. Elle intègre les rejets de l'ensemble des sources urbaines étudiées. En plus des trois stations sur la Seine, l'Oise dont la confluence est située entre Bougival et Meulan a été échantillonnée.

Contamination globale

Pour le BPA, les concentrations médianes dans les eaux de surface (Seine et Oise) varient entre 21 et 67 ng/L. Ces concentrations sont cohérentes avec les valeurs rapportées dans d'autres cours d'eau européens, mais sont plutôt dans la gamme basse des concentrations de la littérature. Les variabilités des concentrations du BPA sont importantes sur tous les sites étudiés.

Pour les composés nonylphénoliques, les concentrations médianes de 4-NP évoluent entre 95 ng/L à Bougival ou sur l'Oise et 102 ng/L à Meulan. Les concentrations médianes du NP_1EO et NP_2EO sont plus faibles et varient entre 34 et 46 ng/L pour le NP_1EO et entre 37 et 57 ng/L pour le NP_2EO. Le NP_1EC présente des concentrations médianes s'échelonnant entre 16 et 124 ng/L. Dans le cas du 4-NP, quels que soient le site ou la date de prélèvement, les concentrations mesurées dans la Seine ne dépassent jamais la norme de qualité environnementale (NQE-MA : 300 ng/L). La concentration maximale retrouvée dans la Seine (site de Meulan) est de 157 ng/L soit presque un facteur 2 en dessous de la NQE-MA. De même pour le 4-t-OP, la concentration maximale à Meulan n'excède pas 30 ng/L ce qui est largement en dessous de la NQE-MA de 100 ng/L. A l'image du BPA, les concentrations des composés nonylphénoliques se situent dans la gamme basse des concentrations reportées dans la littérature.

Les concentrations observées par Cailleaud *et al.* (2007) sont sensiblement supérieures à celles constatées au niveau du bassin amont de la Seine dans cette étude, sauf pour le NP_2EO. Il est difficile d'évaluer l'origine des différences de concentrations médianes des 4-NP, NP_1EO et NP_1EC. En effet, les quatre composés nonylphénoliques étudiés ne représentent qu'une très faible partie des composés nonylphénoliques présents dans l'environnement. Ces quatre composés pourraient soit provenir de la biodégradation des composés à longue chaîne durant les 250 km qui séparent Meulan de l'estuaire de la Seine, soit avoir été émis par les villes entre Meulan et l'estuaire (dont Rouen et le Havre). Les concentrations des composés nonylphénoliques dans la Seine et l'Oise indiquent que ces dernières évoluent fortement d'une campagne à une autre.

Répartitions dissous - particulaire

Les alkylphénols et du BPA sont majoritairement présents en phase dissoute (Figure 4).

La faible contribution de la phase particulaire résulte des concentrations en MES très faibles dans la Seine et l'Oise (< 50 mg/L) et des faibles teneurs en alkylphénols et BPA sur ces MES comparativement aux sources urbaines. Quel que soit le composé, aucune corrélation entre les proportions particulaires et les concentrations en carbone organique particulaire n'a pu être mise en évidence.

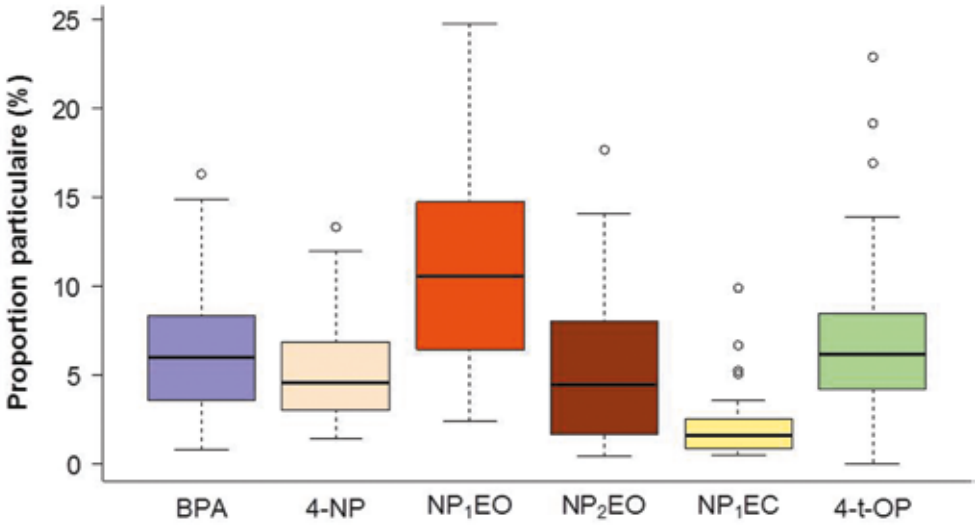


Figure 4 : Proportions particulaires des Alkylphénols et du BPA dans les eaux de surface

Influence de l'agglomération parisienne

L'impact de l'agglomération parisienne sur les concentrations totales des eaux de surface est différent selon les composés (Figure 5).

Dans le cas du 4-NP, NP_1EO et NP_2EO aucune évolution significative des concentrations entre Marnay et Meulan n'a pu être mise en évidence selon le gradient d'urbanisation. L'homogénéité des concentrations de 4-NP, NP_1EO et NP_2EO de Marnay à Meulan semble suggérer que l'agglomération parisienne et les sources urbaines (rejets de STEP) n'ont qu'une influence limitée sur les concentrations totales mesurées dans la Seine. Ces trois composés sont présents en faible quantité dans les rejets de STEP alors qu'en tête de bassin les niveaux retrouvés sont déjà conséquents.

Pour le second groupe comprenant le BPA, le NP_1EC et le 4-t-OP, une différence significative des concentrations a été constatée entre les sites amont (Orgeval, Marnay) et les sites aval (Bougival et Meulan). Il semblerait que les rejets de STEP et d'autres sources urbaines (rejets industriels directs, port de Gennevilliers, etc.) situées avant Bougival contribuent significativement à la pollution de la Seine.

Les STEP de Seine Aval et Seine Grésillons sont également susceptibles de contribuer à cette pollution, mais leur influence n'est pas observée. Dans le cas du NP_1EC, une différence significative des concentrations est également constatée entre les sites Bougival et Meulan. Cette évolution proviendrait majoritairement des rejets de Seine Aval et Seine Grésillons.

L'évolution des concentrations s'accompagne par une évolution des distributions (Figure 6). La proportion de BPA augmente de 9,7% (Marnay) à 16,3% (Meulan). Cette augmentation entre l'amont et l'aval souligne la contribution des sources urbaines pour le BPA.

Au niveau des composés nonylphénoliques, les évolutions entre amont et aval sont fortement marquées. Le 4-NP qui est le composé majoritaire sur le site de Marnay (44,1%), voit sa part diminuer jusqu'à 25% a Meulan. Cette diminution entre l'amont et l'aval est également observé pour les composés éthoxylés (NP_1EO et NP_2EO). En revanche, la part du NP_1EC augmente de l'amont vers l'aval. Sous l'influence des sources urbaines, le NP_1EC généralement minoritaire en tête de bassin devient le composé le plus important en Seine (parmi les composés analysés) au niveau de l'exutoire de l'agglomération parisienne.

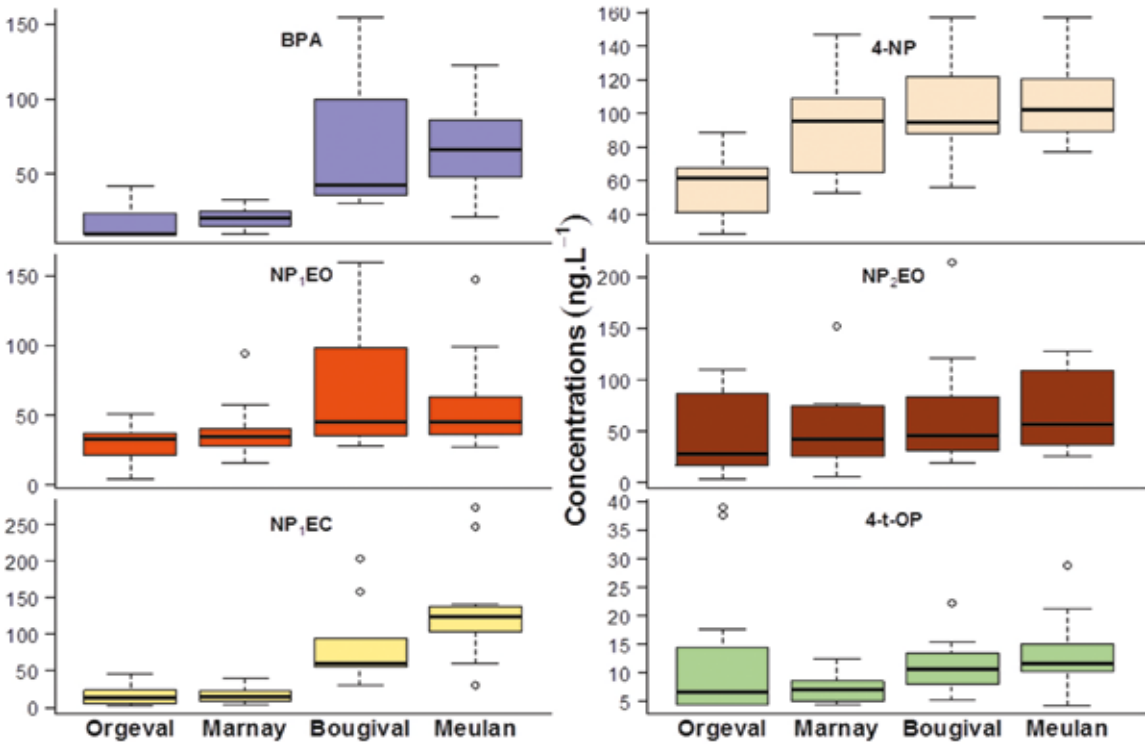
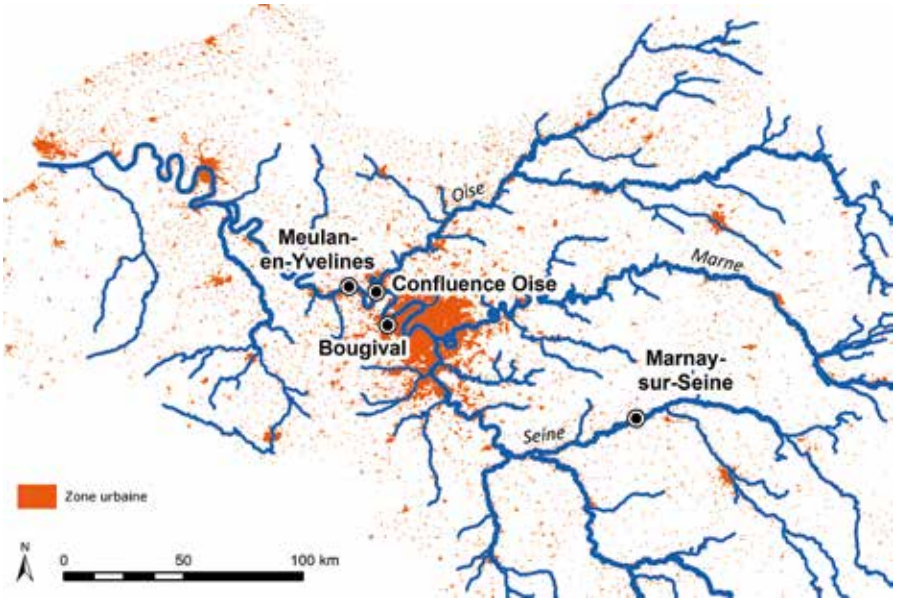


Figure 5 : Evolutions des concentrations (ng/L) en fonction de l'urbanisation



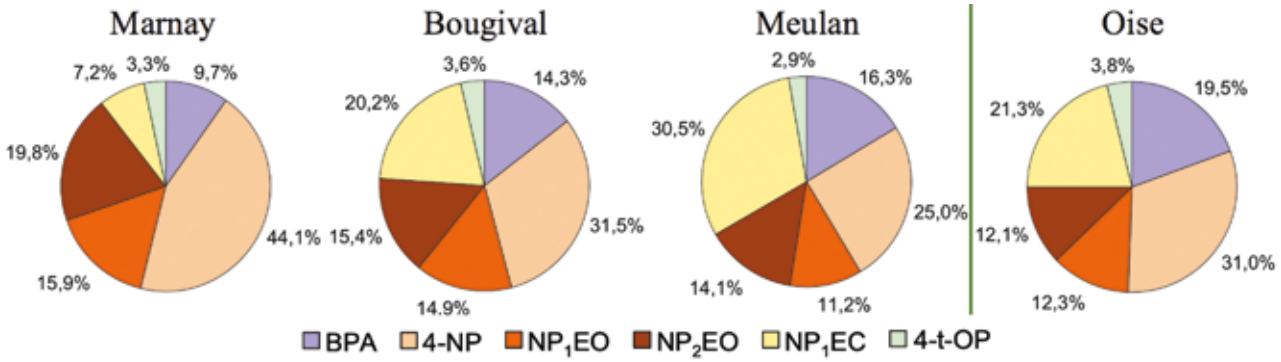


Figure 6 : Evolutions des distributions des alkylphénols et du BPA sur l'axe Seine

Evolution des concentrations en fonction des conditions hydriques

Aucune variation de concentration de BPA n'a pu être reliée à des variations saisonnières. Pour le NP, NP_1EO et NP_2EO, les évolutions au cours de l'année sont globalement similaires avec des concentrations maximales retrouvées en été durant la période de basse eau. Au niveau de l'estuaire de la Seine, Cailleaud *et al.* (2007) reportent également les concentrations de 4-NP les plus importantes en été et en hiver et les plus faibles au printemps et automne. Au niveau de la partie amont du bassin de la Seine, les 4-NP, NP_1EO et NP_2EO semblent légèrement augmenter durant les périodes d'étiage, mais les variations enregistrées au cours de l'année ne peuvent être reliées à un cycle saisonnier. Parmi les composés étudiés, seuls les NP_1EC et 4-t-OP semblent présenter un cycle annuel des concentrations, rappelant fortement le cycle annuel des débits de la Seine. La comparaison des concentrations de NP_1EC aux débits met en évidence que les deux variables ont tendance à évoluer de façon antagonique.

Les relations entre les concentrations des composés et les débits moyens journaliers de la Seine et de l'Oise sont représentées sur la Figure 7.

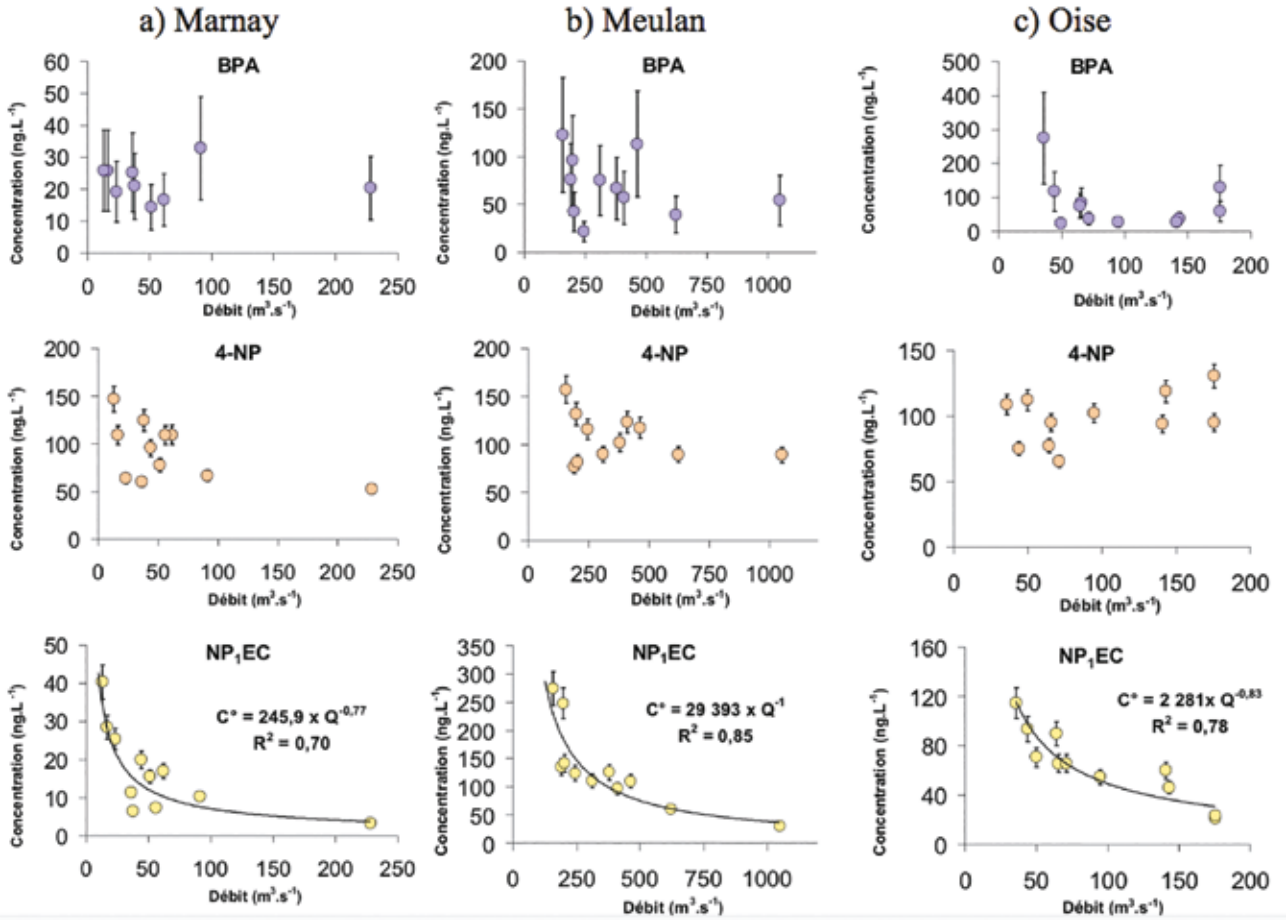


Figure 7 : Variations des concentrations de BPA, 4-NP et NP_1EC en fonction des conditions hydriques à Marnay (a), Meulan (b) et sur l'Oise (c)

Pour le BPA, NP_1EO et 4-t-OP, les incertitudes de mesure dans les eaux de surface sont importantes (BPA : 25% et NP_1EO : 23%, 4-t-OP : 54%) et peuvent masquer des tendances. Au niveau des trois sites sur la Seine, aucune relation reliant le débit et les concentrations de BPA, NP_1EO et 4-t-OP ne se dégage. Sur l'Oise, une relation entre le débit et les concentrations de BPA à la confluence est observée. Lorsque le débit de l'Oise augmente, les concentrations de BPA décroissent. Ceci est caractéristique d'une pollution ponctuelle (certainement des sources urbaines) diluée par le débit du cours d'eau moins contaminé. Dans la seconde partie de la courbe, pour les débits supérieurs à 100 m^3/s, une augmentation des concentrations conjointement au débit est visible. Cette seconde évolution conjointe du débit et des concentrations est caractéristique de la présence de sources diffuses. Ces sources peuvent correspondre, lors de période de crues, aux différents types d'eaux de ruissellement sur les surfaces imperméabilisées urbaines.

Des relations fortes existent entre les concentrations totales de NP_1EC mesurées dans les eaux de surface et les débits des cours d'eau. Pour les trois stations, des régressions de la forme $C° = a \times Q^{-b}$ ont été estimées. Ces évolutions de concentrations sont caractéristiques de composés émis par des sources ponctuelles. Dans le cas du NP_1EC, il s'agit des rejets de STEP (250-877 ng/L).

Sur la Seine, les concentrations de 4-NP et de NP_2EO décroissent quand les débits augmentent. Cependant, ces tendances ne sont pas marquées suite à la pollution généralisée du bassin de la Seine par ces deux composés. Au niveau de l'Oise, les concentrations de 4-NP et de NP_2EO ne présentent absolument aucune évolution en fonction du débit.

4. Evaluation des flux annuels

Flux des sources urbaines

Les flux émis par les rejets de STEP, des SUTP, des eaux des exutoires pluviaux (hypothèses haute et basse) et des retombées atmosphériques sur les surfaces urbanisées de la région IDF selon différentes hypothèses de calcul présentées dans Cladière (2012) sont illustrés sur la Figure 8. Ces flux sont exprimés en kg/an.

Pour le BPA, les flux émis par les STEP (60 kg/an) sont environ 2 fois plus importants que ceux des SUTP. Dans les hypothèses basse et haute (coefficient d'imperméabilisation variant entre 0,2 et 0,3) les flux qui seraient annuellement déversés par les eaux des exutoires pluviaux sont environ 1,5 à 4 supérieurs aux flux émis par le STEP. Quelle que soit l'hypothèse d'imperméabilisation, les sources de temps de pluie (SUTP + eaux des exutoires pluviaux) représenteraient entre 70 et 80% des flux émis par l'agglomération parisienne en 2010 confirmant l'importance des sources de temps de pluie dans l'émission du BPA vers le milieu récepteur. Les flux atmosphériques à l'échelle de l'agglomération parisienne (62-143 kg/an) sont inférieurs aux flux des sources de temps de pluie. Ce résultat souligne, une fois encore, l'enrichissement des eaux pluviales lors du ruissellement sur les surfaces urbaines.

En comparant les sources de temps de pluie et les retombées atmosphériques, deux constats peuvent être établis pour les alkylphénols. Dans le cas du 4-NP, en considérant l'hypothèse basse des eaux aux exutoires pluviaux, les flux des sources urbaines de temps de pluie sont inférieurs aux retombées totales sur l'agglomération parisienne. L'importance du 4-NP dans les retombées atmosphériques peut s'expliquer par sa volatilité (KH : de 0,43 à 11,0 Pa.m^3/mol) et sa persistance dans l'environnement. Dans le cas de l'hypothèse haute, les flux des sources urbaines de temps de pluie sont équivalents à ceux des retombées atmosphériques. Les cas des précurseurs du 4-NP (NP_1EO, NP_2EO et NP_1EC) sont différents.

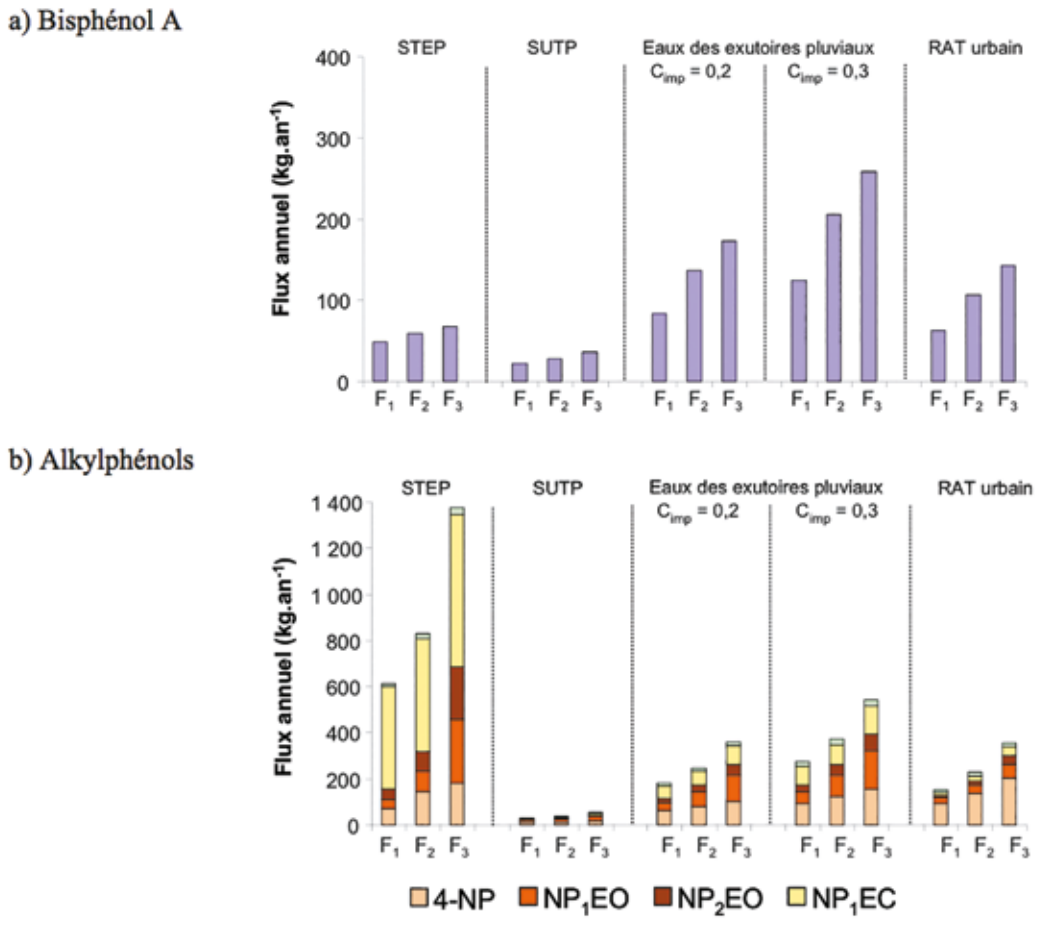


Figure 8 : Flux (kg/an) annuellement émis par les sources urbaines

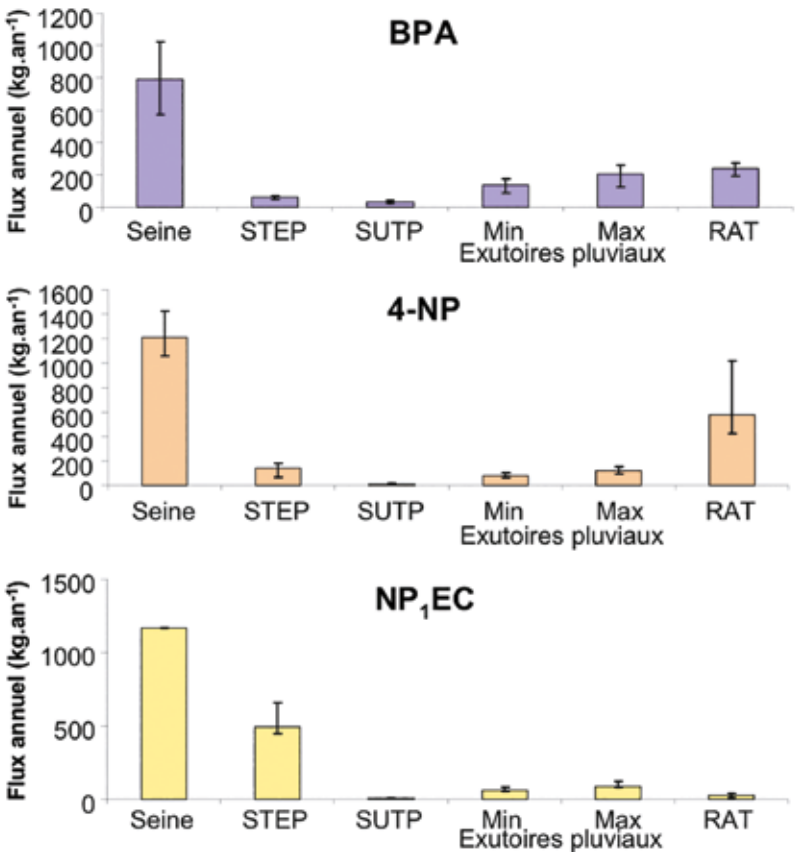


Figure 9 : Comparaison des sources urbaines aux flux exportés par la Seine

Les flux retrouvés dans les eaux des exutoires pluviaux sont systématiquement supérieurs au flux des retombées atmosphériques témoignant d'un enrichissement au niveau des surfaces urbaines.

Sources urbaines vs. Flux exportés annuellement

Les flux de BPA, 4-NP et NP_1EC annuellement émis par les sources urbaines ont été comparés aux flux exportés par la Seine (Figure 9). L'approche consiste à peser l'apport des différentes sources urbaines comparativement aux flux transitant à Meulan, mais ne consiste pas à évaluer leur contribution qui est influencée par la dynamique de chaque composé dans le milieu.

Rejets de STEP

Les contributions des rejets de STEP aux flux annuellement exportés par la Seine montrent des schémas différents selon les composés.

Pour le BPA, 4-NP, NP_1EO et NP_2EO et 4-t-OP, les apports liés à l'assainissement seraient relativement faibles comparativement aux flux exportés à Meulan. Pour le BPA, les flux représentent moins de 10% du flux de la Seine, même dans le cas d'une hypothèse maximale. Cette faible contribution peut s'expliquer par la forte biodégradabilité du BPA lors du traitement des eaux usées (Zhang *et al.* 2011). Pour le 4-NP et le 4-t-OP, les STEP déverseraient l'équivalent de 5 à 20% des flux exportés. Pour ces deux composés, les faibles contributions des rejets de STEP proviendraient de la contamination globale de toute l'Île-de-France. Les flux de NP_1EO et NP_2EO émis par les STEP par rapport aux flux exportés par la Seine sont difficiles à interpréter. Si l'on se réfère aux flux F1 et F2, alors les rejets de STEP ne dépasseraient pas 15% du flux annuel de la Seine. Les flux F3 sont plus importants et indiquent que les rejets de STEP pourraient s'élever jusqu'à 40% du flux en Seine.

Pour le NP_1EC, une tendance différente est soulignée avec des apports liés à l'assainissement non négligeables. Ces derniers atteignent entre 33 et 50% du flux exporté annuellement par la Seine.

Ce résultat tend à confirmer à l'échelle annuelle le rôle joué par les rejets de STEP dans la forte présence du NP_1EC à l'aval de l'agglomération parisienne. En considérant que les STEP du SIAAP traitent environ 75% des eaux usées générées par l'agglomération parisienne, les rejets liés à l'assainissement sur la totalité de l'Île-de-France seraient compris entre 591 et 879 kg/an et contribueraient directement à hauteur de 50 à 70% du flux de NP_1EC exporté par la Seine. Une part des 30 à 50% ne pourrait être issue de la biodégradation des précurseurs à longue chaîne dans la Seine.

SUTP

A l'échelle annuelle, les apports liés aux SUTP apparaissent faibles comparativement aux flux exportés par la Seine. Dans le cas du BPA et du NP_1EO, les SUTP peuvent représenter jusqu'à 5% des flux annuels de la Seine, mais n'excèdent pas 2% pour les autres composés. Cette contribution à l'échelle annuelle peut être attribuée aux très faibles volumes déversés chaque année. En 2010, les volumes de SUTP déversés dans la Seine et ses affluents étaient de 23,7.106 m^3/an alors que dans un même temps le volume d'eau transitant en Seine était de 11 863.106 m^3/an. Bien que les apports des SUTP semblent être insignifiants à l'échelle annuelle, ces évènements peuvent avoir un impact majeur à l'échelle d'une journée et ce particulièrement lors d'évènements pluvieux importants engendrant des déversements importants.

Eaux des exutoires pluviaux

Les flux de BPA et de NP_1EO déversés en 2010 par les exutoires pluviaux selon l'hypothèse de calcul, peuvent atteindre 10 à 35% des flux exportés par la Seine. L'importance de ces flux à l'échelle annuelle souligne une fois de plus la problématique forte du BPA (et probablement du NP_1EO) lors des épisodes pluvieux en zone urbanisée. Pour les autres composés, les apports liés aux eaux des exutoires pluviaux représenteraient entre 5 et 15% des flux de 4-NP, NP_2EO et NP_1EC et entre 10 et 20% des flux de 4-t-OP exportés annuellement à Meulan. Ces flux ne sont pas majoritaires, au niveau de la région Île-de-France, mais ne sont pas pour autant négligeables. Néanmoins, dans le cas des alkylphénols et sous réserve d'une bonne estimation des volumes ruisselés, les déversements d'eaux pluviales ne semblent pas avoir un impact important sur les flux exportés par la Seine en 2010.

Retombées atmosphérique totales

Sur la Figure 9, les flux des retombées atmosphériques totales sur l'ensemble de la région IDF sont comparés aux flux à Meulan en 2010. Toutefois, dans ce cas, il n'est pas envisageable d'exprimer une contribution des retombées atmosphériques totales au flux de la Seine. En effet, à l'échelle de la région IDF, il est impossible d'évaluer précisément le devenir des retombées atmosphériques et des polluants qu'elles déposent. Ainsi dans cette partie, les deux flux seront simplement comparés afin de mettre en perspective la dispersion des alkylphénols et du BPA par les retombées atmosphériques et les flux annuels en Seine.

Pour le BPA, les retombées atmosphériques totales ont déposé sur les sols de la région Île-de-France l'équivalent de 20 à 50% des flux exportés par la Seine en 2010. Ces valeurs montrent qu'à l'échelle annuelle, les dépôts des retombées atmosphériques totales ne sont pas négligeables devant les flux exportés par la Seine. Toutefois, la contribution réelle des apports atmosphériques est probablement plus marginale compte tenu de sa dégradabilité élevée.

Dans le cas du 4-NP et du 4-t-OP, les retombées atmosphériques totales sont encore plus considérables et ont déposé l'équivalent de 35 à 85% du flux de la Seine. De telles quantités déposées sur les sols de l'IDF pourraient expliquer la présence importante du 4-NP au niveau des sols de têtes de bassin comme celui de l'Orgeval. En revanche pour les NP_2EO et NP_1EC, les retombées atmosphériques semblent être des vecteurs faibles de dissémination au niveau du bassin. En effet, pour le NP_2EO, les retombées atmosphériques totales auraient déposé en 2010 seulement l'équivalent de 5 à 13% du flux de la Seine tandis que pour le NP_1EC, elles ne représenteraient que l'équivalent de 2 à 5%. Les dépôts atmosphériques totaux semblent marginaux devant les flux en Seine, limitant leur apport à l'échelle du bassin de la Seine. Ce résultat corrobore les concentrations très faibles retrouvées sur le bassin de l'Orgeval et en amont de la Seine (Marnay) et permet de mieux comprendre l'impact des sources urbaines.

5. Conclusions

Ce travail offre une vision intégrée de la contamination du bassin versant de la Seine par les alkylphénols et le BPA et permet d'appréhender l'impact de l'Île-de-France sur la qualité des eaux de surface.

Au niveau des têtes de bassin, ce travail a mis en évidence la contamination de fond des eaux de surface et des sols par le 4-NP, témoignant d'une dissémination importante de ce composé sur le bassin de la Seine. A l'opposé, une spatialisation forte des concentrations de BPA dans les eaux de pluie a été constatée entre les sites urbains et périurbains, ce qui pourrait résulter de la proximité des sources d'émission de BPA aux niveaux urbains, et d'autre part, des faibles temps de demi-vie dans l'atmosphère limitant ainsi sa dispersion.

Au niveau des bassins versant urbains, l'ubiquité des alkylphénols et du BPA dans les sources urbaines de temps sec et de temps de pluie a été démontrée avec des niveaux de la dizaine au millier de nanogrammes par litre. Dans le cas du BPA, une contamination majeure des rejets urbains de temps de pluie a été observée, avec des concentrations nettement supérieures à celles des effluents de temps sec. Une problématique forte pour ce composé pourrait émerger par temps de pluie, période au cours de laquelle des déversements unitaires et séparatifs ont lieu. Pour les alkylphénols, les sources urbaines de temps de pluie ne semblent pas être des vecteurs de pollution majeurs pour ces composés. Sur l'ensemble des composés, des concentrations proches sont observées entre les rejets des STEP et les sources urbaines de temps de pluie. Les sources urbaines se différencient cependant au regard de leur distribution.

Sur l'axe fluvial Seine, deux schémas contrastés ont été observés. Pour le BPA, le NP_1EC et le 4 t-OP, des évolutions significatives de concentrations ont été constatées entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Ces évolutions témoignent de l'impact de l'agglomération parisienne sur la contamination des eaux de surface. Cet impact est le reflet d'une faible dissémination de ces composés et de sources urbaines fortement contaminées. Au contraire, pour le 4-NP, le NP_1EO et le NP_2EO, aucune évolution significative des concentrations n'a été observée de l'amont à l'aval de Paris.

Ceci tend à suggérer que l'agglomération parisienne n'aurait pas d'impact visible sur les eaux de surface pour ces trois composés.

Cette absence d'impact sous-entend l'existence de sources diffuses de ces composés dans l'environnement. Cette pollution diffuse pourrait provenir de la dégradation des composés nonylphénoliques à plus longue chaîne émis par certaines sources urbaines.

A l'échelle annuelle, pour la somme des alkylphénols étudiés, les flux annuels en Seine seraient entre 3 et 4,5 tonnes par an. Ces flux classent les alkylphénols et le BPA parmi les composés les plus exportés par la Seine à l'échelle annuelle, loin devant les HAP, les PCB et les PFAS. Ces résultats confirment l'importance ainsi de ces composés vis-à-vis d'autres substances. Pour le BPA et le 4-NP, malgré l'importance des rejets urbains étudiés, ces derniers ne représentent à l'échelle annuelle qu'entre 20 et 40% des flux de la Seine à Meulan. Ce résultat suggère que les flux diffus ou des sources urbaines non analysées (rejets industriels directs) pourraient être des contributeurs majeurs des flux de 4-NP et de BPA retrouvés à Meulan. Dans le cas du BPA, si les sources urbaines ne présentent qu'un impact très limité à l'échelle annuelle, ces dernières pourraient engendrer une forte augmentation des flux en Seine lors d'épisodes pluvieux. Pour les composés éthoxylés, la forte variabilité des concentrations et des flux ne permet pas de tirer des conclusions claires concernant la contribution des sources urbaines aux flux en Seine. Enfin dans le cas du NP_1EC, les sources urbaines étudiées contribueraient à hauteur de 40 à 60% du flux annuel évalué à Meulan. Pour ce composé, il ressort que les sources urbaines jouent un rôle important dans sa présence dans l'environnement.

En dernier point, il est important de rappeler que les alkylphénols sont une famille complexe et que les composés étudiés sont liés les uns aux autres par des voies de biodégradation oxydative et non-oxydative. Ainsi, si l'agglomération parisienne ne semble pas avoir d'impact direct visible sur les eaux de surface pour le 4-NP ou les NP_1EO et NP_2EO, il n'est pas possible d'affirmer qu'elle n'a pas du tout d'impact sur le milieu. En effet, cette étude a montré que les concentrations dans les eaux de surface de certains précurseurs du 4-NP sont influencées par les rejets de Paris, comme le NP_1EC (ou probablement les nonylphénols éthoxylés à longue chaîne). Dans la Seine, ces précurseurs sont amenés à se biodégrader progressivement en 4-NP.

Suite à la biodégradation des précurseurs émis par les sources urbaines, il est envisageable que l'agglomération parisienne puisse influencer fortement les niveaux de 4-NP retrouvés à l'estuaire.

Plusieurs perspectives sont à ce jour envisagées.

Bien que ce travail de thèse s'attache à documenter la présence des alkylphénols et du bisphénol A dans l'environnement du bassin amont de la Seine, toutes les matrices environnementales et les sources urbaines n'ont pu être analysées durant les trois années de cette étude. Il serait très intéressant de considérer le rôle que peuvent jouer les sédiments dans la pollution de la Seine. Il conviendrait également d'analyser les eaux souterraines.

Dans le cas du bisphénol A, les résultats sur les sources urbaines ont mis en évidence une contamination majeure des sources urbaines de temps de pluie mais n'a pas permis d'évaluer leur impact sur le milieu naturel. Il serait donc intéressant dans une future étude de s'attacher à tracer l'impact des sources urbaines de temps de pluie sur l'axe Seine.

Dans le cas du 4-NP, des études complémentaires sur les zones amont du bassin de la Seine seraient également judicieuses. L'imprégnation forte et l'influence des activités agricoles du bassin de l'Orgeval devraient être affinées.

CHAPITRE 2

Résidus pharmac

ceutiques

1. Quelques éléments de contexte

Alors que les premiers médicaments synthétiques ont été créés dès le XIX^{ème} siècle, la synthèse de la pénicilline dès les années 1940 marqua le début de l'utilisation des antibiotiques. Depuis cette date, de nombreuses molécules ont été découvertes et aujourd'hui, il existe environ 10 000 antibiotiques. Ces molécules ont permis de réduire drastiquement la mortalité par les maladies infectieuses (1ère cause de mortalité en 1940) et d'augmenter l'espérance de vie d'une quinzaine d'années. Néanmoins, l'utilisation d'antibiotiques en médecines humaine et animale a eu pour conséquence l'apparition de cas de résistance bactérienne. L'antibiorésistance est un phénomène global qui s'accélère depuis le début des années 2000 et compromet l'efficacité des molécules disponibles. Les plans successifs de réduction de l'utilisation des antibiotiques ont permis de réduire la consommation d'antibiotiques de 11,4 %, entre 2000 et 2015 mais celle-ci a augmenté de 5,4 % depuis 2010 en médecine de ville (ANSM, 2017). En 2015, la France reste l'un des pays les plus consommateurs d'antibiotiques en Europe avec 786 tonnes d'antibiotiques destinés à la santé humaine et 514 tonnes d'antibiotiques destinés à la santé animale.

La première détection de médicaments dans les eaux superficielles date de 1976, où il avait été mesuré des concentrations de 1 et 2 µg/L d'acide clofibrique et d'acide salicylique dans un lac du Nevada. Depuis, presque toutes les catégories de substances pharmaceutiques ont été retrouvées dans les eaux superficielles (Kümmerer, 2003).

Depuis 2003, les résidus pharmaceutiques sont étudiés dans le programme PIREN-Seine avec pour objectif de déterminer les voies de contamination du milieu naturel ainsi que le comportement environnemental de ces substances et le risque potentiel pour les écosystèmes.

2. Nomenclature, propriétés et réglementation

Nomenclature

Il existe plusieurs classifications des médicaments. Les médicaments présentés dans ce fascicule sont classés en fonction de leurs actions thérapeutiques et secondairement, de leur famille chimique. Cinquante et une substances actives de médicaments et quatre métabolites ont été recherchés dans les différentes études réalisées par le PIREN-Seine et Eau de Paris (Tamtam 2008, Moreau-Guigon *et al.* 2011; Dinh 2012). Il s'agit des analgésiques et anti-inflammatoires, des anti-épileptiques, des hypolipémiants, des anti-hypertenseurs et bêtabloquants, des antidépresseurs, des produits de contrastes et des antibiotiques. Pour les antibiotiques, les familles chimiques étudiées sont les sulfamides, les macrolides, les pyrimidines, les béta-lactamines, les tétracyclines, les quinolones, les imidazoles et les glycopeptides.

Propriétés physico-chimiques et toxicologie

Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des molécules permettent de prévoir leur devenir environnemental. Ainsi, la solubilité, le K_{ow}, le potentiel d'adsorption, la volatilisation, le degré d'ionisation et la bioaccumulation permettent d'estimer l'exposition potentielle du biote à une substance chimique présente dans l'environnement. Les pressions de vapeur saturante des médicaments sont très faibles allant de négligeable à 2,5 x 10^{-2} Pa (Scheyt *et al.* 2006, Thiele-Bruhn 2003), indiquant que ceux-ci sont très peu susceptibles d'être volatilisés. Néanmoins, cela n'exclut pas la possibilité de transfert vers le compartiment atmosphérique à l'état adsorbé sur des aérosols particulaires.

La solubilité des médicaments est très variable, de l'ordre de quelques mg (diclofénac 2,37 mg/L) à quelques centaines de g/L (norfloxacine 178 g/L). Elle n'est toutefois pas définie pour toutes les molécules. Les médicaments ont généralement des log K_{ow} situés entre 0,5 et 5. Une substance est considérée comme lipophile et donc, potentiellement bioaccumulable, lorsque son log K_{ow} est supérieur ou égal à 3.

Les antibiotiques ont des valeurs de K_d très variables, de 0,3 à 6 310 L/kg selon les composés et la nature des sols et par conséquent leur adsorption et leur mobilité sont variables. Les médicaments peuvent être dégradés par des processus biotiques et abiotiques. Leur durée de demie-vie dans l'environnement est très variable en fonction des molécules et peuvent varier de quelques heures à plusieurs jours.

Toxicologie

Après administration, les médicaments peuvent être biodégradés ou non par l'organisme. La voie métabolique la plus fréquente est celle de l'oxydation par les enzymes à cytochrome P-450 au niveau hépatique, suivie d'une conjugaison à divers radicaux tels que méthyle, acétyle ou glutamyle, cette liste n'étant pas exhaustive (Chaumet-Riffaud and Ronco 1986). Les molécules non dégradées et les métabolites peuvent ainsi être rejetés dans les eaux usées. Or, les STEP n'ont pas été conçues pour retenir ces molécules et ne permettent pas leur élimination complète. Des résidus de médicaments peuvent alors se retrouver dans les eaux de surface.

Ces substances, généralement biologiquement actives, peuvent ainsi interagir avec des cibles biologiques spécifiques. Les antibiotiques possèdent une activité anti bactérienne sélective et sont peu toxiques pour l'hôte. Leurs sites d'action sont précis et permettent de traiter la majorité des infections d'origine bactérienne. Les mécanismes à l'échelle sub–cellulaire peuvent être regroupés en trois catégories distinctes : inhibition de la synthèse de la paroi glyco-protéique bactérienne, inhibition de la synthèse de protéines bactériennes (transcription, polymérisation) ou inhibition de la réplication de l'ADN bactérien (Mcdermott and Rogers, 1982).

Règlementation

Il n'existe actuellement pas de réglementation concernant les résidus médicamenteux dans l'environnement. Néanmoins, depuis le 12 août 2013, un produit pharmaceutique et deux hormones ont été inscrits sur la liste de vigilance en complément des substances prioritaires dans le domaine de l'eau afin de recueillir des données de surveillance. Il s'agit du diclofénac, du 17-bêta-estradiol et du 17-alphaéthinylestradiol (Directive 2013/39/UE, 2013).

Classe thérapeutique	Famille	Substances actives	Usages
Analgésiques et anti-inflammatoires	Anilides	Paracétamol	Vétérinaire et humain
	Acide Salicylique et dérivées	Acide Acétylsalicylique	Vétérinaire et humain
		Acide Salicylique	
	Autres analgésiques et anti-inflammatoires	Nefopam	Humain
	Dérivés de l'acide acétique et substances parentes	Diclofénac	Humain
	Dérivés de l'acide propionique	Ibuprofène	Humain
		2-hydroxy ibuprofène	
		Kétoprofène	Vétérinaire et humain
		Naproxène	Humain
Anti-épileptiques	Dérivés de carboxamide	Carbamazépine	Humain
	Barbiturites et dérivées	Primidone	Vétérinaire et humain
Hypolipémiants	Fibrates	Bézafibrate	Humain
		Fénofibrate	Humain
		Clofibrate	Humain
		Gemfibrozil	Humain
Anti-hypertenseurs bêtabloquants	Bêtabloquant	Acébutolol	Humain
		Propanolol	Humain
		Métoprolol	Humain
		Sotalol	Humain
Antidépresseurs	Dérivés de Benzodiazepine	Bromazépam	Humain
	Inhibiteur sélectif de la recapture de la sérotonine	Diazépam	Vétérinaire et humain
		Fluoxétine	Vétérinaire et humain
Produits de contraste	Macrolides	Acide diatrizoïque	Humain
Antibiotiques		Tylosine	Vétérinaire
		Érythromycine	Vétérinaire et humain
		Spiramicine	Vétérinaire et humain
		Roxithromycine	Humain
	Tétracyclines	Chlortétracycline	Vétérinaire et humain
		Tétracycline	Vétérinaire et humain
		Oxytétracycline	Vétérinaire et humain
	Bêta-lactamines	Amoxicilline	Vétérinaire et humain
		Céfotaxime	Humain (uniquement hospitalier)
		Ampicilline	Vétérinaire et humain
	Diaminopyrimidines	Triméthoprime	Vétérinaire et humain
		Orméthoprime	Vétérinaire*
	Sulfamides	Sulfaméthazine	Vétérinaire*
		Sulfaméthoxazole	Vétérinaire et humain
		Sulfachloropyridazine	Vétérinaire*
		N-sulfaméthoxazole	
	Quinolones	Acide oxolinique	Vétérinaire et humain
		Acide nalidixique	Vétérinaire et humain
		Acide pipémidique	Humain
	Fluoroquinolones	Enrofloxacine	Vétérinaire et humain
		Fluméquine	Vétérinaire et humain
		Énoxacine	Vétérinaire* et humain
		Lomefloxacine	Vétérinaire* et humain
		Sarafloxacine	Vétérinaire*
		Norfloxacine	Vétérinaire* et humain
		Ciprofloxacine	Vétérinaire* et humain
		Ofloxacine	Vétérinaire et humain
		Danofloxacine	Vétérinaire
		Difloxacine	Vétérinaire
		D-ciprofloxacine	
	Nitro-imidazoles	Ornidazole	Humain
	Glycopeptides	Vancomycine	Humain (hospitalier)

Tableau 2 : Liste des médicaments étudiés dans le bassin de la Seine (en italique, leurs métabolites, *non autorisé par l'AFSSAPS en 2015)

3. Contamination du bassin de la Seine

Présence de médicaments, hors antibiotiques

La Seine et la Marne sont fréquemment contaminées en anti-inflammatoires, anti-épileptiques et bêtabloquants mais à des niveaux généralement faibles. En effet, au moins une molécule de chaque classe thérapeutique a été quantifiée dans 78 à 93% des échantillons (Moreau-Guigon *et al.* 2011). La fréquence de quantification en hypolipéminants et en antidépresseurs est plus faible, elle se situe entre 10 et 20% (Figure 10). La catégorie des produits de contraste n'a pas été représentée, l'acide diatrizoïque ayant rarement été identifié.

Il n'y a pas de différences notables entre la contamination en Seine et en Marne, que ce soit en fréquence de quantification, en type de molécules ou en niveau de présence. Aucune variation saisonnière significative n'a pu être observée. Néanmoins, les concentrations peuvent varier au sein d'une même classe de médicaments.

Pour la majorité des médicaments quantifiés en Seine, les concentrations en amont et en aval de Paris ne sont pas significativement différentes (Figure 11).

Celles-ci sont légèrement supérieures en aval alors que les prélèvements ont été effectués en amont des rejets de deux des STEP de la région parisienne. Cette légère augmentation peut s'expliquer par un apport constant et une faible dégradation des molécules dans le milieu entre ces deux points relativement proches. Cependant, les anti-inflammatoires se distinguent des autres molécules. Les concentrations médianes en kétoprofène sont équivalentes en amont et en aval de Paris alors que la contamination en aval de Paris est nettement plus importante qu'en amont pour le paracétamol, l'ibuprofène et l'un de ses produits de dégradation (le 2-hydroxy-ibuprofène) ainsi que le produit de dégradation de l'acide acétyl-salicylique (l'acide salicylique).

Enfin, le diclofénac est décelé occasionnellement en Seine à des concentrations variant de 56 ng/L (limite de quantification) à 99 ng/L. Ces valeurs sont similaires à celles observées dans les grandes rivières européennes (Gros *et al.* 2008, Ashton *et al.* 2004). L'efficacité d'élimination de cette molécule par les STEP varie de 5 et 70% en fonction du mode de traitement des eaux usées (Rosal *et al.* 2010). Elle est rapidement dégradée par les UV et produits de nombreux métabolites. Le principal effet écotoxicologique de la molécule mère et/ou de ses métabolites est un stress oxydatif survenant principalement à l'aval de rejets de STEP (Diniz *et al.* 2015).

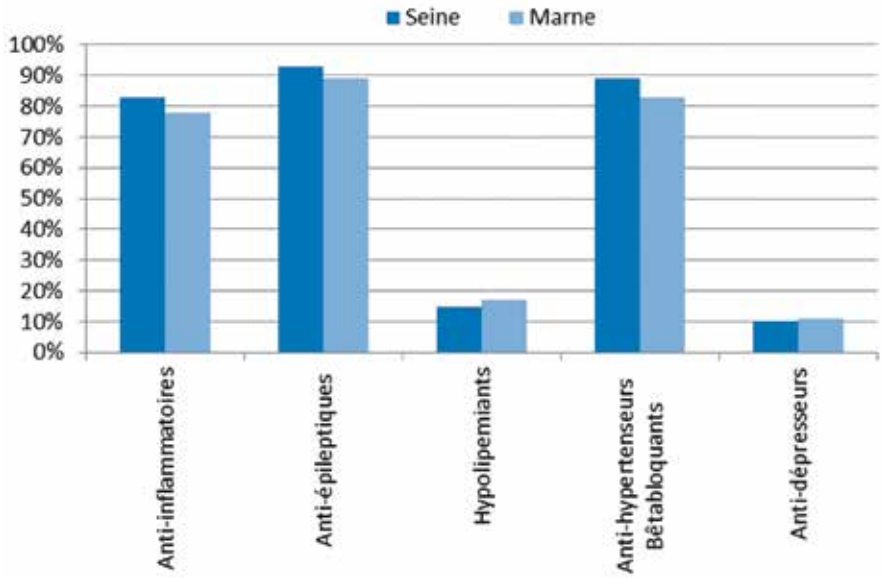


Figure 10 : Fréquence de quantification des médicaments en Seine et en Marne en 2008

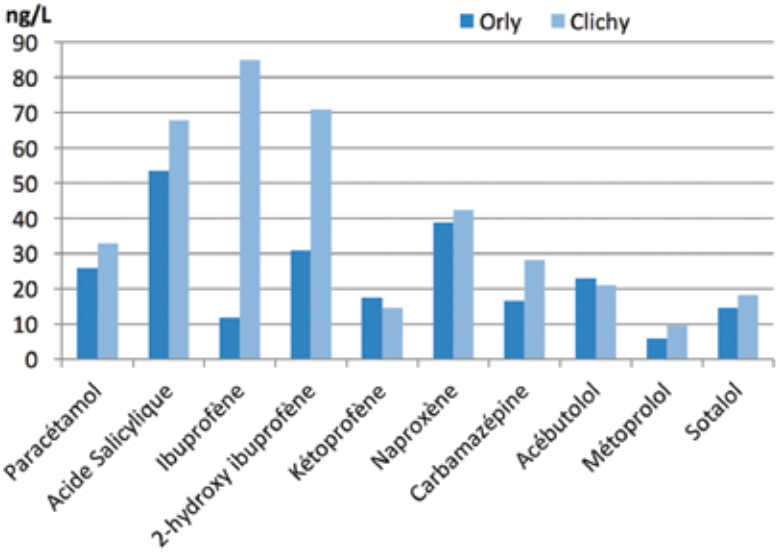


Figure 11 : Evolution des concentrations de résidus médicamenteux entre l'amont et l'aval de Paris

Présence des antibiotiques

Les antibiotiques sont quantifiés dans 84 et 72% des échantillons analysés respectivement dans la Seine et dans la Marne. Quatorze molécules d'antibiotiques sur les 28 recherchées ont été quantifiées dans le bassin de la Seine, soit dans de petits cours d'eau soit dans de grands axes fluviaux. Au niveau des grands axes fluviaux, les principaux antibiotiques quantifiés appartiennent aux familles des sulfamides, des fluoroquinolones, des macrolides et des diaminopyrimidines (Figure 12). Ce sont des molécules utilisées aussi bien en médecine humaine que vétérinaire.

Pour la famille des sulfamides, le sulfaméthoxazole constitue la principale source de contamination. Il a été quantifié tout au long de l'année, avec des concentrations dans la Seine, variant de 6 à 544 ng/L. Ces concentrations augmentent à l'aval du rejet de la station d'épuration de Seine-Aval qui est la plus importante de France.

Les antibiotiques de la famille des quinolones/fluoroquinolones sont les molécules les plus fréquemment décelées en Seine après le sulfaméthoxazole. La présence de ciprofloxacine est observée principalement au niveau de Paris, alors que la norfloxacine présente un comportement similaire à celui du sulfaméthoxazole. L'ofloxacine est présent plus ponctuellement surtout à l'aval de rejets de STEP. En période de hautes eaux, les concentrations de ces substances diminuent alors que celle de la fluméquine augmente et est alors décelée. Cette molécule est utilisée en médecine humaine et vétérinaire et l'augmentation de ces concentrations en période de hautes eaux, semble indiquer que les apports diffus par ruissellement issus de l'usage vétérinaire, sont les plus importants.

Parmi les tétracyclines, l'oxytétracycline est quantifiée ponctuellement à des concentrations faibles (< 20 ng/L). La roxythromycine et la spiramycine (macrolides), ainsi que le triméthoprime (diaminopyrimidines) sont retrouvés tout au long de l'année dans la Seine et la Marne. Ces antibiotiques présentent un bruit de fond de l'ordre de 10 ng/L, avec ponctuellement, des concentrations plus importantes qui peuvent dépasser 1 µg/L dans le cas de la spiramycine. Le triméthoprime est surtout présent à l'aval de rejets de STEP car cette molécule est peu éliminée par les traitements en STEP (Paxéus, 2004). La diminution des concentrations en triméthoprime en période de hautes eaux en Seine semble confirmer que l'apport est principalement lié aux usages en médecine humaine et rejetés par les STEP. En effet, ces rejets ponctuels sont dilués par le débit élevé du fleuve. Les bêtalactamines, très instables, et les tétracyclines sont rarement décelées dans le milieu naturel et toujours à l'état de traces. Les concentrations en antibiotiques mesurées en Seine sont comparables à celles mesurées en Europe (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009, Gros *et al.* 2008) (Tableau 3).

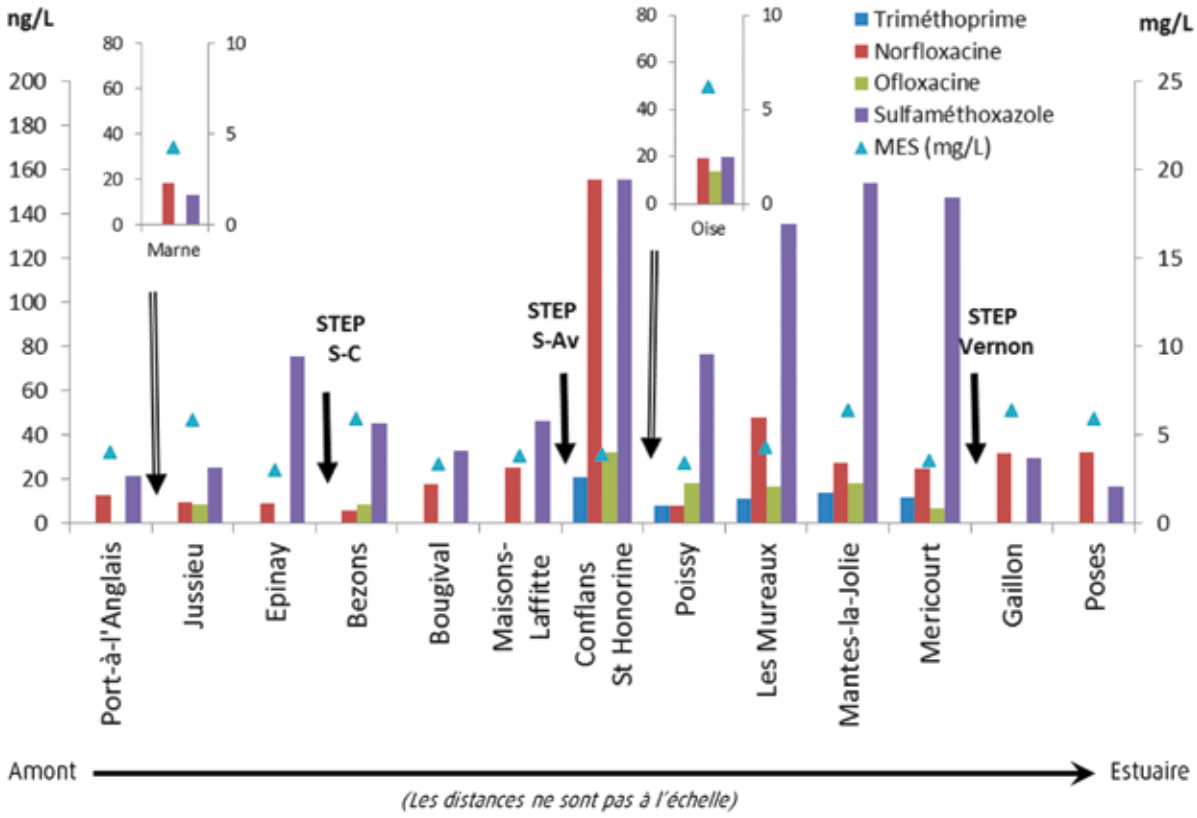


Figure 12 : Concentrations (ng/L) des antibiotiques en phase dissoute, le long de la Seine en période de basses eaux (Tamtam, 2008)

Composés	Concentrations (ng/L)			Données bibliographiques
	Min	Max		
Sulfachlorpyridazine	29	32	-	
Sulfaméthoxazole	6	544	-50	(Gros *et al.* 2008)
Erythromycine	5	332	1-121	(Kasprzyk-Hordern *et al.* 2009)
Spiramycine	57	> 1 000	-38	(Gros *et al.* 2008)
Roxithromycine	5	202	-	
Triméthoprime	3	263		
Ampicilline	6	133	-	
Oxytétracycline	10	16	-	
Tétracycline	12	354	-	
Acide oxolinique	8	215	-	
Ciprofloxacine	> 10	161	-109	(Gros *et al.* 2008)
Norfloxacine	13	641	-22	(Gros *et al.* 2008)
Ofloxacine	14	526	-50	(Gros *et al.* 2008)

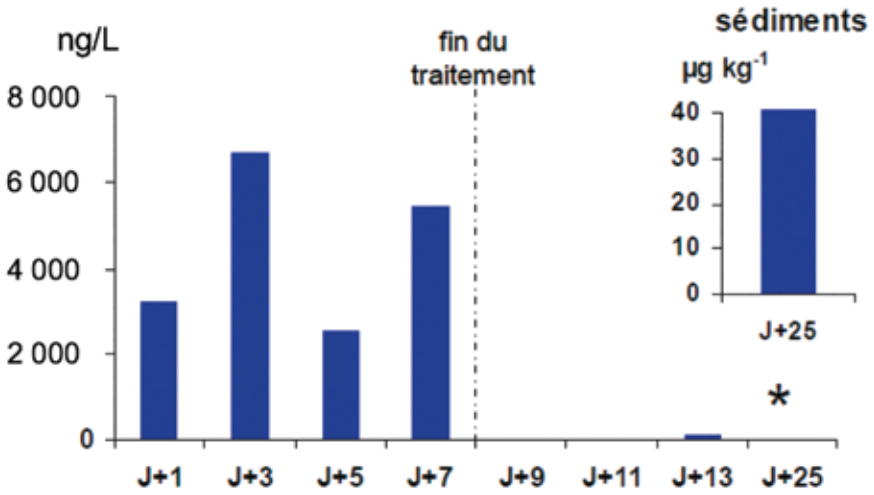
Tableau 3 : Concentrations des antibiotiques en Seine et en Marne et comparaison aux données bibliographiques

4. Sources, processus de transfert et comportement environnemental des antibiotiques

Sources d'origine rurale

En zone rurale, aucune contamination en antibiotiques n'a été mesurée dans les rus forestiers. La contamination apparait lorsque ceux-ci traversent des zones agricoles ou d'élevages. Les mesures réalisées sur un cours d'eau (la Blaise) montrent une contamination du cours d'eau avec des concentrations en antibiotiques de l'ordre de quelques dizaines de ng/L. Les molécules les plus fréquemment détectées sont la ciprofloxacine et l'acide oxolinique. La contamination la plus importante est mesurée en aval d'une petite STEP où les antibiotiques détectés sont vraisemblablement issus essentiellement d'un usage en médecine humaine (fluméquine, acide oxolinique, ciprofloxacine). Cependant, la détection à 20 ng/L de l'enrofloxacine, un antibiotique utilisé exclusivement en médecine vétérinaire, indique une contribution de cet usage à la contamination du cours d'eau (Tamtam *et al.* 2008). La présence de résidus de ciprofloxacine concomitante avec celle de l'enrofloxacine ne permet pas d'identifier l'origine de cette molécule. En effet, la ciprofloxacine, antibiotique réservé à l'usage humain est exclusivement utilisée dans les hôpitaux, mais fait également partie des métabolites de l'enrofloxacine par perte d'un groupement méthyle (Kaartinen *et al.* 1995). Ainsi, la ciprofloxacine a été détectée en zones agricoles situées hors des centres urbains, loin de toute activité hospitalière, ce qui semble indiquer une origine vétérinaire.

Cependant, les apports d'antibiotiques en rivière en zone agricole/rurale peuvent provenir également de leur usage en pisciculture (Thurman *et al.* 2002). En effet, les molécules sont mélangées à la nourriture des poissons et donc dispersées directement dans les cours d'eau. Les antibiotiques sont utilisés afin d'éviter les infections que les poissons d'élevage peuvent contracter. Lors d'un traitement antibiotique en pisciculture, la fluméquine a été quantifiée jusqu'à 7 µg/L dans l'eau de sortie du bassin de traitement et deux jours après la fin du traitement, les concentrations en fluméquine étaient inférieures au limites de quantification. Cependant, 20 jours plus tard, cette molécule était encore mesurable dans les sédiments de la rivière en aval du rejet de la pisciculture (Figure 13).



Les pointillés indiquent la fin du traitement, l'astérisque marque la date de prélèvement des sédiments dont la concentration est représentée au-dessus

Figure 13 : Evolution temporelle des concentrations de fluméquine dans l'eau en sortie de bassin de traitement de l'eau d'une pisciculture

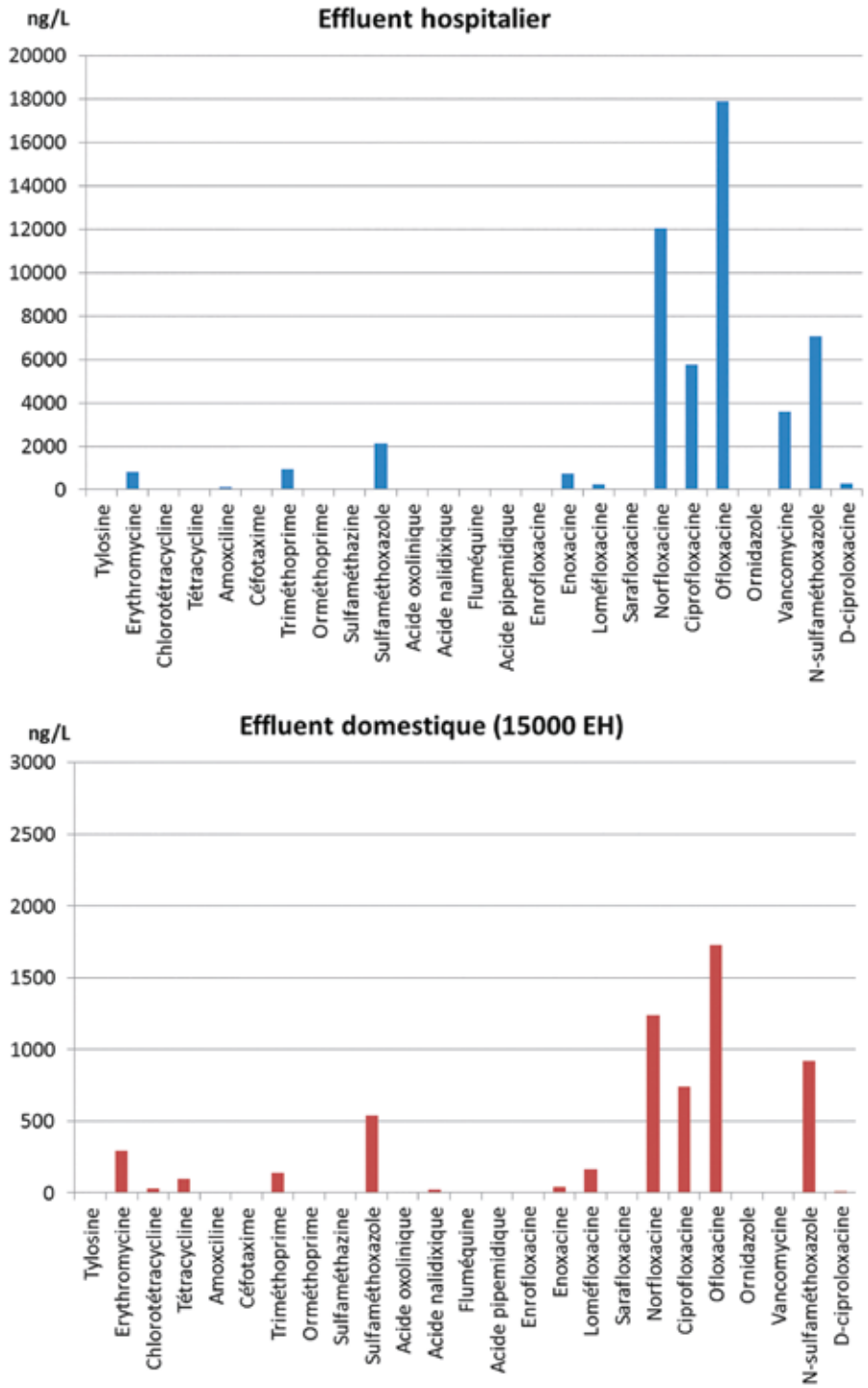


Figure 14 : Concentration moyenne (ng/L) en antibiotiques dans un effluent hospitalier et domestique (15 000 Equivalents-Habitants) en entrée de STEP (Dinh, 2012)

Nature de l'effluent	Hospitalier (360 lits)	Domestique (15 000 EH)
Concentration totale en antibiotiques	17 000 - 97 800 ng/L	3 500-6 800 ng/L
Flux moyen	9 g/j	15 g/j

Tableau 4 : Caractéristiques d'effluents hospitalier et domestique

Sources d'origine urbaine

Il existe divers types de sources d'antibiotiques d'origine urbaine : des sources ponctuelles liées aux rejets de STEP raccordées ou non à un hôpital et des sources diffuses liées à la contamination des sols amendés par des boues urbaines.

Apports ponctuels

Sources hospitalières

Les effluents de rejets hospitaliers contiennent des antibiotiques spécifiques tels que la vancomycine (Dinh, 2012; Tamtam, 2008). Les concentrations mesurées dans ces effluents sont très élevées par rapport aux effluents domestiques d'une zone d'habitation (Figure 14).

Sources domestiques et urbaines

Les stations d'épuration jouent un rôle important dans le cycle de vie des produits pharmaceutiques. Ces installations reçoivent les eaux usées urbaines des populations raccordées, des structures de soins (hôpitaux, maisons de retraite, etc.) et des industries pharmaceutiques. Ces molécules n'étant pas complètement éliminées par les STEP, les effluents urbains constituent des sources ponctuelles de transfert d'antibiotiques vers l'environnement (Jones *et al.* 2007).

La Figure 15 présente les concentrations totales en antibiotiques en entrée et en sortie de trois STEP d'une capacité de 120 000, 15 000 et 5 000 équivalents-habitants (EH). Les rendements d'épuration de ces STEP sont très variables et dépendent des filières de traitement et de la qualité des eaux usées en entrée. La STEP de 5 000 EH reçoit les eaux usées d'une ville ainsi que d'un hôpital, alors que les effluents d'entrée des deux autres STEP sont majoritairement d'origine domestique. La STEP de petite capacité est caractérisée par une filière de traitement classique, la STEP de grande capacité par une filière de traitement plus élaborée avec élimination des nitrates et la STEP de moyenne capacité qui est la plus récente, par une filière de traitement encore plus performante avec charbon actif et membrane micro-perforée.

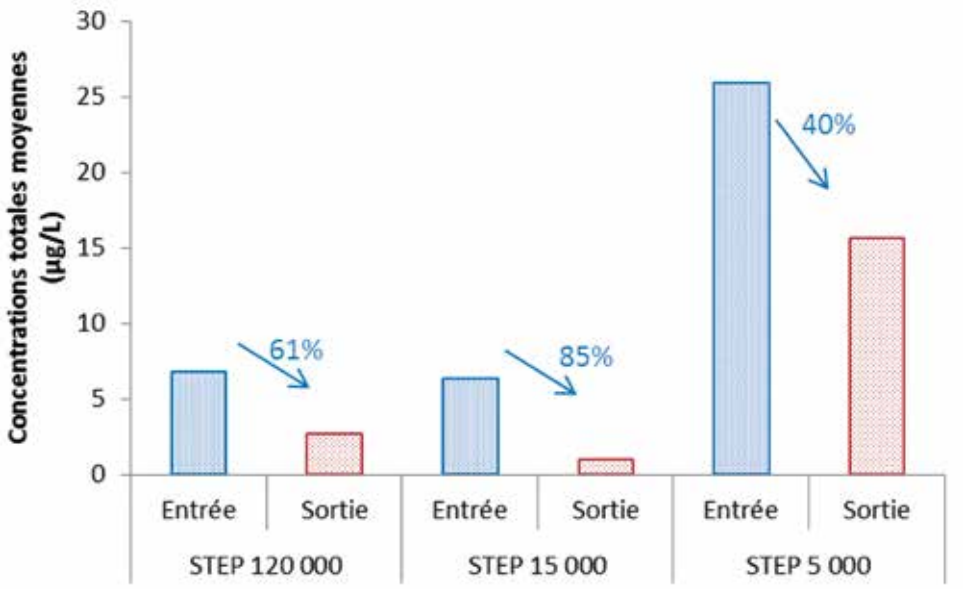


Figure 15 : Comparaison des concentrations des antibiotiques en entrée et en sortie de trois STEP en Île-de-France et abattement (Tamtam, 2008 ; Dinh, 2012)

Les antibiotiques les plus fréquemment détectés sont le sulfaméthoxazole, la norfloxacine, l'ofloxacine et le triméthoprime. Ces composés présentent des différences de comportement en station d'épuration : les fluoroquinolones sont principalement éliminées par adsorption aux particules dans les boues et leur présence dans les rejets solides des STEP constitue un risque potentiel de transfert vers les sols en cas d'épandage. Le sulfaméthoxazole et le triméthoprime sont respectivement peu ou pas adsorbés sur les particules et leur élimination par les traitements, est moindre (Rosal *et al.* 2010).

Apports diffus

Contamination des boues urbaines

Les boues urbaines présentent des teneurs en antibiotiques variables en fonction de la nature des eaux usées d'entrée et des filières de traitement des STEP. Les molécules les plus fréquemment quantifiées dans les boues d'épuration sont : la tétracycline, le triméthoprime, l'érythromycine, le sulfaméthoxazole, la vancomycine et 7 quinolones/fluoroquinolones (fluméquine, acide pipémidique, énoxacine, lomefloxacine, norfloxacine, ciprofloxacine et ofloxacine).

	Teneurs en µg/kg	
	Min	**Max**
Tylosine	< 1,3	< 1,3
Erythromycine	< 3,5	14
Chlorotétracycline	< 6,2	< 6,2
Tétracycline	< 2,1	848
Amoxicilline	< 25,0	< 25,0
Céfotaxime	< 19,0	< 19,0
Triméthoprime	3	137
Orméthoprime	< 0,4	< 0,4
Sulfaméthazine	< 1,4	< 1,4
Sulfaméthoxazole	< 1,5	6
Acide oxolinique	< 2,3	< 3,2
Acide nalidixique	< 2,1	< 3,2
Fluméquine	< 2,1	63
Acide pipémidique	< 3,2	123
Enrofloxacine	< 1,2	< 2,0
Enoxacine	< 4,2	1397
Lomefloxacine	< 4,1	851
Sarafloxacine	< 4,6	17
Norfloxacine	< 1,4	14804
Ciprofloxacine	< 1,6	22546
Ofloxacine	< 1,4	60853
Ornidazole	< 4,1	< 4,1
Vancomycine	< 5,2	1145
Ciprofloxacine	< 3,6	< 3,6
N-sulfaméthoxazole	< 2,5	< 2,5

Tableau 5 : Teneurs minimales et maximales en antibiotiques (µg/kg) de boues de cinq STEP de capacités et de traitements variables dans le bassin de la Seine

Contamination des sols agricoles par épandage de boues urbaines et transfert vers le cours d'eau

Apres épandage de boues urbaines, la contamination en antibiotique du sol de la parcelle correspond aux molécules présentes dans la boue, principalement des fluoroquinolones (norfloxacine, ciprofloxacine, ofloxacine). Après l'épandage, les teneurs diminuent au sein de l'horizon de surface au profit de l'horizon 20-40 cm de profondeur montrant leur migration dans le sol (Figure 16). Néanmoins une dégradation des molécules est observée puisque la quantité totale d'antibiotiques dans ces deux horizons diminue au cours du temps. Dix mois après épandage, le champ a été labouré et les teneurs dans les horizons 0-20 cm et 20-40 cm ont été alors mélangées. Aucune molécule n'a été détectée à partir de 40 cm de profondeur, ni dans l'eau provenant du drainage de la parcelle.

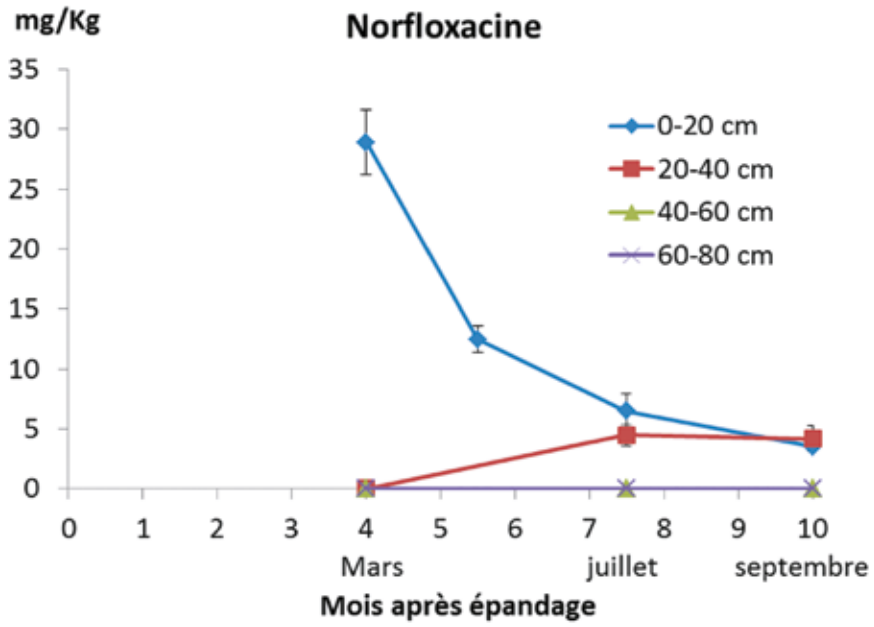


Figure 16 : Suivi de la teneur en norfloxacine (mg/kg) dans le sol d'une parcelle après épandage (Dinh, 2012)

Evolution des concentrations en antibiotiques dans une petite rivière

Bien que les STEP retiennent une partie des antibiotiques présents dans les eaux usées, le rejet des eaux traitées dans les cours d'eau peuvent entrainer une augmentation des concentrations à l'aval du rejet en fonction du débit des rivières. Prenons le cas d'une STEP traitant des effluents hospitalier et domestique et dont le rejet se jette dans un petit cours d'eau ayant 50 L/s de débit moyen.

Bien que des antibiotiques soient présents en faibles concentrations dans l'eau et en faibles teneurs dans les sédiments en amont du rejet suite à des apports diffus, celles-ci augmentent fortement à l'aval du rejet, puis diminuent progressivement (Figure 17). Dans les eaux, les fluoroquinolones et les sulfamides sont les principales molécules mesurées à 15 m en aval du rejet. Les fluoroquinolones sont progressivement adsorbées dans les sédiments et seules les sulfamides sont décelées à 750 m du rejet dans les eaux. Les fluoroquinolones représentent alors 90% de la contamination des sédiments.

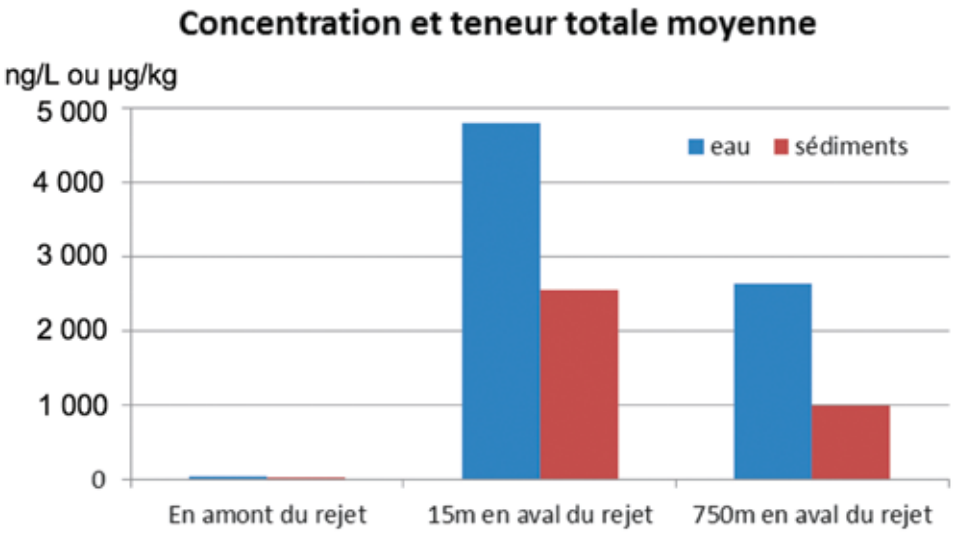


Figure 17 : Concentrations totales en antibiotiques dans les eaux (ng/L) et dans les sédiments (µg/L) d'une rivière en amont et en aval du rejet d'une STEP (Dinh, 2012)

5. Conséquences de la présence d'antibiotiques dans le milieu naturel

Contamination des poissons

Dans une des rivières recevant un rejet de STEP, des loches franches ont pu être pêchées et analysées (Figure 18). En amont du rejet, 2/3 des poissons présentent une contamination faible en antibiotiques avec des teneurs inférieures à 4 µg/kg. A 0,2 km en aval du rejet, tous les poissons sont contaminés et les teneurs augmentent pour atteindre environ 10 µg/kg. Enfin, à 3,4 km en aval du rejet, les teneurs diminuent et 80% des poissons présentent des teneurs de l'ordre de 5 µg/kg. Ces teneurs sont faibles par rapport à celles observées dans les muscles de différentes espèces de poissons sauvages (de l'ordre de 1 000 µg/kg pour l'acide oxolinique et la fluméquine) prélevées autour de fermes de pisciculture en Norvège (Thurman *et al.* 2002).

Ceci met en évidence l'impact de la STEP sur l'accumulation des antibiotiques dans les poissons. L'évolution de la contamination des poissons est parallèle à celles de l'eau et des sédiments de la rivière. Les faibles teneurs en antibiotiques des poissons en amont du rejet peuvent s'expliquer par la faible contamination du milieu ou par l'existence de poissons ayant résidé en aval du rejet et ensuite migré vers l'amont où ils ont pu éliminer les contaminants (Casas, 2007).

Les facteurs de bioaccumulation (BAF) et d'accumulation biote/sédiment (BSAF) ont pu être calculés pour certains antibiotiques (Tableau 6). Les plus fortes valeurs de BAF sont observées dans la loche franche, pour les fluoroquinolones qui figurent parmi les molécules les plus stables et les moins solubles.

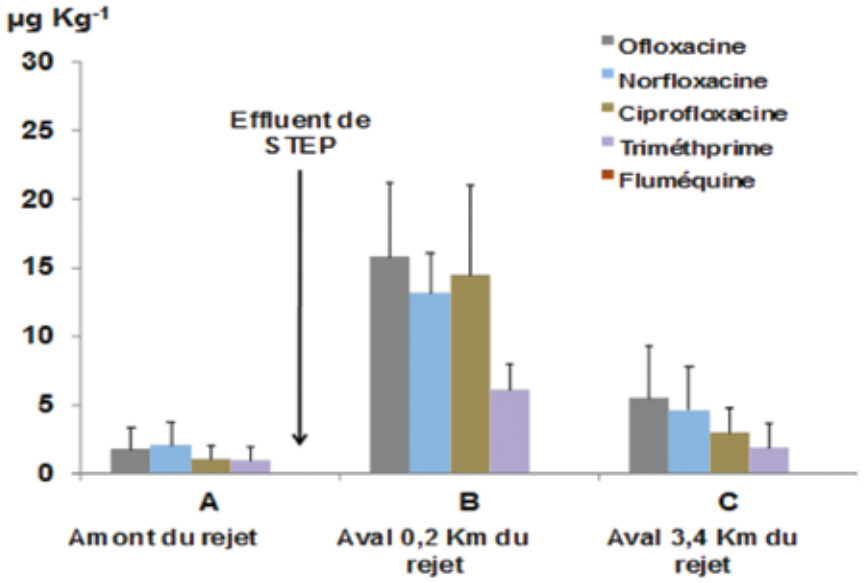
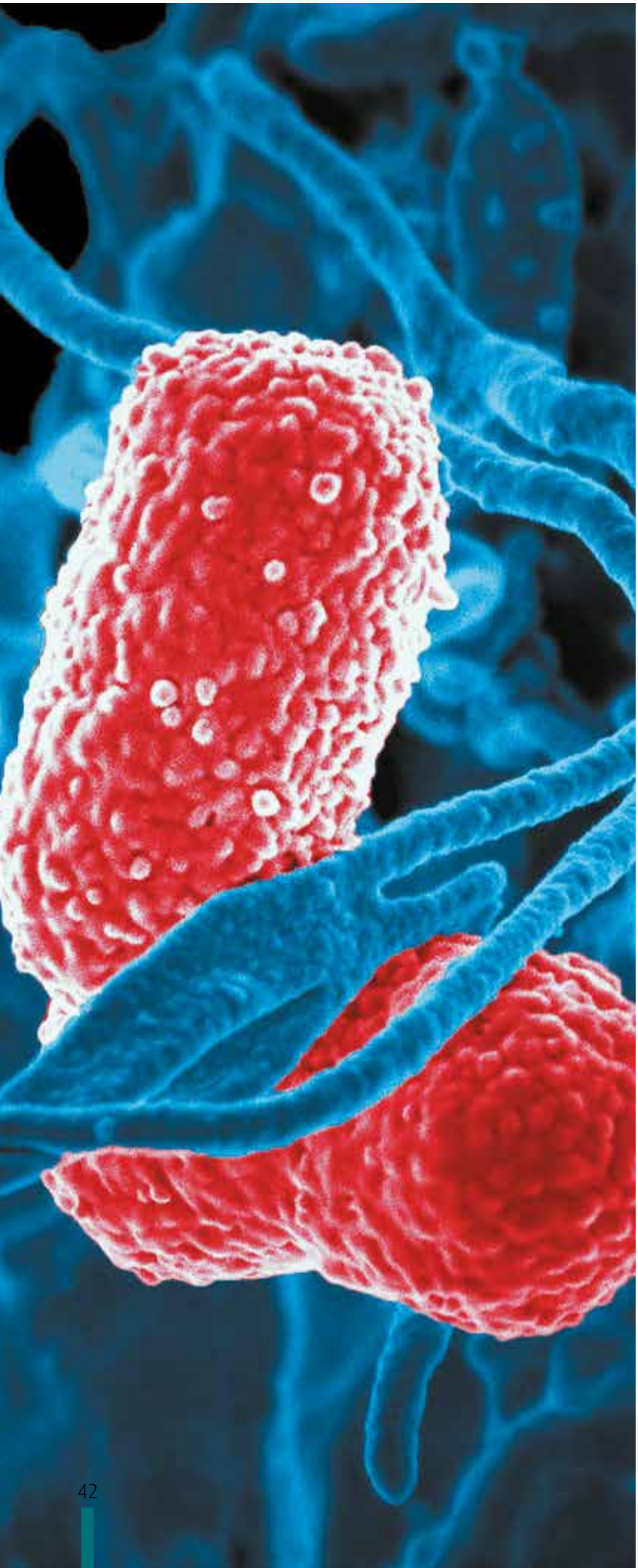


Figure 18 : Teneurs moyennes (µg/kg) des antibiotiques détectés dans la loche franche en amont et en aval d'un rejet de STEP

	Loche franche	
	BAF (L/kg)	**BSAF**
Triméthoprime	141 ± 81	0,3 ± 0,1
Fluméquine	-	0,7
Norfloxacine	591 ± 264	0,2 ± -2
Ciprofloxacine	422 ± 270	0,2 ± -6
Ofloxacine	152 ± 68	0,1 ± -3

Tableau 6 : BAF et BSAF pour les antibiotiques détectés dans la loche franche



Antibiorésistance

Depuis plus de cinquante ans, les antibiotiques sont utilisés afin de traiter ou de prévenir les maladies liées aux infections bactériennes. Ces utilisations, aussi bien chez l'Homme que chez les animaux, ont entrainé le développement de bactéries antibiorésistantes à un ou plusieurs antibiotiques. L'augmentation de l'antibiorésistance entraine un risque sanitaire accru si les infections résultant d'une contamination par des bactéries antibiorésistantes ne peuvent être traitées par certains antibiotiques.

Dans le cas de bactéries entériques, celles-ci sont en contact avec une quantité non négligeable d'un ou plusieurs antibiotiques dans le tube digestif d'un patient ou d'un animal lors d'un traitement. Certaines d'entre elles peuvent alors acquérir une antibiorésistance puis sont excrétées et rejoignent le milieu aquatique naturel via les eaux usées ou via le lessivage des sols agricoles.

La présence de bactéries entériques antibiorésistantes a été observée dans différents milieux naturels et effluents d'eaux usées (Figure 19). L'antibiorésistance augmente avec les concentrations en antibiotiques. En effet, il a déjà été établi une corrélation entre la consommation d'antibiotiques et l'antibiorésistance de bactéries commensales. Bien qu'aucun antibiotique n'ait été décelé dans les ruisseaux forestiers, une légère antibiorésistance (2%) est présente. Il s'agit d'une antibiorésistance naturelle (innée) de certaines bactéries (Servais and Passerat 2009).

La présence de bactéries entériques antibiorésistantes, potentiellement pathogènes, dans le milieu aquatique peut entrainer un risque sanitaire par l'amoindrissement de l'efficacité des traitements face à des infections causées par ces microorganismes. De plus, cela soulève aussi la question de la possibilité de dissémination de l'antibiorésistance vers les bactéries autochtones du milieu naturel. En effet, les bactéries fécales antibiorésistantes sont susceptibles de transférer leur antibiorésistance par échange de matériel génétique aux bactéries autochtones. Néanmoins, les études sur le bassin de la Seine n'ont pas permis à ce jour, de démontrer un transfert de l'antibiorésistance des bactéries fécales vers les bactéries autochtones.

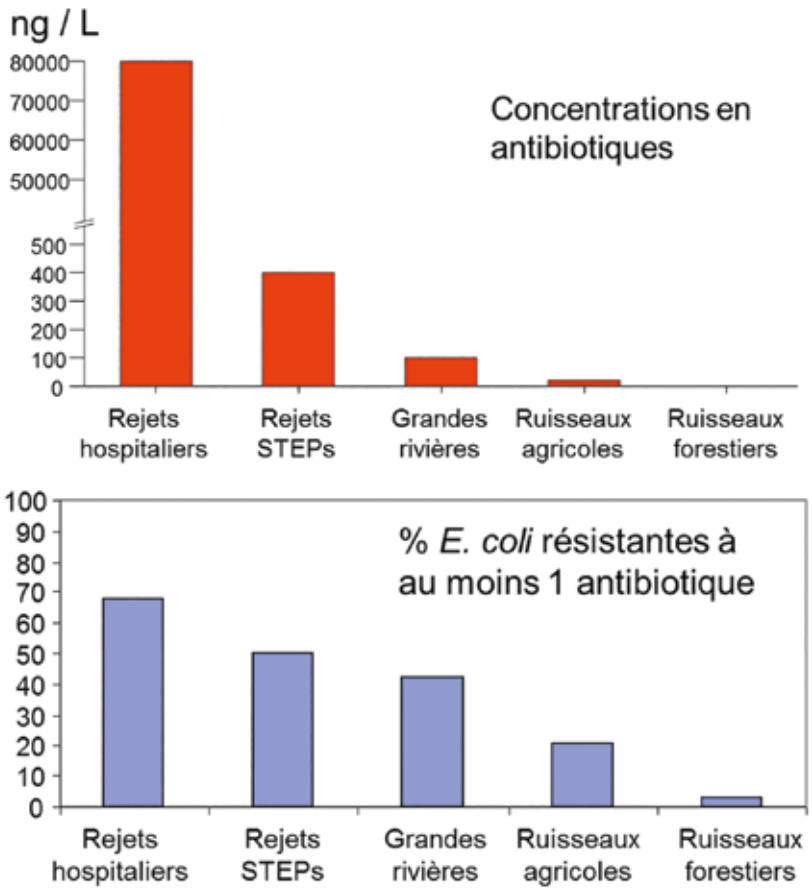


Figure 19 : Concentrations en antibiotiques (ng/L) et résistance (%) des bactéries entériques E. coli à au moins 1 antibiotique (amoxiciline, tétracycline, sulfaméthoxazole/triméthoprime, amoxiciline/acide clavulanique et céphalotine) dans divers types de rejets d'eaux usées (hospitalières et domestiques) et divers milieux naturels (les ruisseaux agricoles et forestiers ont été échantillonnés en amont de tout rejet domestique)

Effets des antibiotiques sur les processus biogéochimiques

La présence d'antibiotiques dans le milieu aquatique peut non seulement participer à l'augmentation de l'antibiorésistance des bactéries mais elle peut également conduire à un risque de perturbation des cycles biogéochimiques, en particulier pour les processus de dénitrification se produisant dans les sédiments. Ce processus majeur du cycle de l'azote consiste en la transformation anaérobie, du nitrate en diazote.

A partir de pilotes de laboratoire permettant de reproduire des conditions favorables à la dénitrification, des sédiments d'un affluent suburbain de la Seine ont été exposés à un flux continu en antibiotiques, à des concentrations environnementales (ng-µg/L) en deçà des concentrations inhibitrices (mg/L). Plusieurs étapes de la dénitrification ont été étudiées (réduction des nitrates, production de nitrites, production d'oxyde nitreux). Aucun des 4 antibiotiques testés (sulfaméthoxazole, fluméquine, vancomycine et tétracycline) n'inhibe la dénitrification aux concentrations environnementales. Des inhibitions partielles de la réduction des nitrates (≈40%) ont uniquement lieu à concentration élevée (>50 mg/L) de fluméquine et de sulfaméthoxazole.

La vancomycine stimule significativement la production de nitrites à partir de concentration environnementale (µg/L), il en est de même pour la fluméquine et le sulfaméthoxazole pour des concentrations élevées. En revanche, les taux de production d'oxyde nitreux, uniquement étudiés dans le cas de la tétracycline, demeurent inchangés quelle que soit le niveau d'exposition.

Exposées à la vancomycine ou à la tétracycline, les communautés bactériennes sédimentaires changent dès l'exposition aux plus faibles concentrations. Ce changement s'amplifie avec une augmentation de cette concentration. Néanmoins le nombre de taxons reste constant. De plus, alors qu'aucune activité dénitrifiante n'est initialement développée par les communautés cultivables pourtant enrichies en bactéries dénitrifiantes, la dénitrification a lieu en présence de tétracycline (2 mg/L) ou de vancomycine (> 256 mg/L) après 2 à 7 jours d'exposition. Une adaptation des communautés s'effectue donc en faveur d'espèces tolérantes voire résistantes à l'antibiotique au détriment d'espèces sensibles. En outre, des bactéries dénitrifiantes isolées de rivière parviennent à dénitrifier à des concentrations élevées de vancomycine (> 256 mg/L) y compris des bactéries à Gram positif (naturellement affectées par cette molécule). Cette insensibilité de bactéries dénitrifiantes autochtones vis-à-vis de 2 antibiotiques est troublante. Il convient désormais d'identifier l'origine génétique de cette insensibilité aux antibiotiques de bactéries de rivière (Laverman *et al.* 2015, Roose-Amsaleg *et al.* 2013).

6. Conclusions

Les travaux du programme PIREN-Seine sur les voies de contamination et le comportement des résidus pharmaceutiques, et en particulier des antibiotiques dans l'environnement, ont été parmi les premiers en France. Ils ont permis de mettre en évidence la contamination des cours d'eau du bassin de la Seine par ces composés.

Ainsi, la présence de médicaments a été démontrée dans la Seine et dans la Marne pour l'ensemble des classes thérapeutiques étudiées. Aucune variation saisonnière, ni de différences notables entre la Seine et la Marne n'ont été observées.

Concernant les antibiotiques, la moitié des molécules recherchées a été quantifiée dans de petits cours d'eaux ou de grands axes fluviaux. Les principaux antibiotiques appartiennent à la famille des sulfamides, des fluoroquinolones, des macrolides et des diaminopyrimidines. Ce sont des molécules utilisées aussi bien en médecine humaine qu'en médecine vétérinaire. Les concentrations sont comparables à celles mesurées en Europe.

Les apports de ces molécules dans les fleuves et rivières sont de deux origines : des apports ponctuels liés aux rejets de STEP, et des apports diffus par le ruissellement et l'épandage de boues urbaines et d'élevages.

En zone rurale, aucune contamination en antibiotique n'a été observée dans des rus purement forestiers. En revanche, une contamination apparait dès lors que ceux-ci traversent des zones agricoles ou d'élevages. La pisciculture est également une source de contamination puisque les antibiotiques y sont employés afin de maintenir la production.

Des sources d'origine urbaine s'ajoutent à ces dernières. Il s'agit principalement des rejets de stations d'épuration. Celles-ci doivent traiter des eaux contenant des antibiotiques provenant des établissements de santé et des villes. Les effluents hospitaliers sont très concentrés et contiennent des molécules dont l'usage est strictement réservé aux hôpitaux, telles que la vancomycine.

Ces molécules sont alors de bons traceurs de la source hospitalière dans l'environnement. Heureusement, les volumes des effluents hospitaliers sont faibles en comparaison de ceux des effluents domestiques. Ainsi en comparant avec les effluents domestiques qui sont peu concentrés mais de volumes plus élevés, les flux hospitaliers sont plus faibles. Ces effluents sont alors traités suivant différents processus dont l'efficacité varie en fonction de la taille de la STEP et de la technologie employée.

Les cours d'eau en aval de rejets d'épuration montrent une contamination en antibiotiques qui diminue avec l'éloignement à la source. Alors que les sulfamides se dégradent rapidement dans la rivière, les fluoroquinolones sont piégées progressivement par les sédiments.

En parallèle de la contamination du milieu aquatique par les antibiotiques, les poissons et les gammares (petits crustacés de la famille des amphipodes) en aval de stations d'épuration étaient également contaminés. Cette contamination peut également avoir des implications aux niveaux des processus biogéochimiques et être en partie responsable du développement de l'antibiorésistance.

L'antibiorésistance est aujourd'hui un défi majeur pour la société. Les prochains travaux sur le bassin de la Seine vont s'intéresser à caractériser l'antibiorésistance, sa dispersion et les relations entre antibiorésistance, antibiotiques et autres micropolluants antibactériens.

CHAPITRE 3
Composés perflu

oroalkylés

1. Quelques éléments de contexte

Les PFAS sont étudiés dans le cadre du PIREN-Seine depuis 2009. Le terme PFAS fait référence à une vaste famille de composés organofluorés dont le point commun est de comporter une chaine aliphatique fluorée. Cette famille mal caractérisée inclut des milliers de molécules per- et polyfluorée ainsi que des polymères employés dans de très nombreuses applications industrielles : agents antisalissure, retardateurs de flamme, fluides hydrauliques, additifs dans de nombreuses formulations telles certaines mousses anti-incendie et dans le revêtement des ustensiles de cuisine comme les poêles et les casseroles.

Exception faite des sources industrielles de PFAS, relativement rares sur le territoire national, le milieu urbain apparait, par analogie avec d'autres familles de micropolluants, comme une source majeure de PFAS, notamment à travers les émissions diffuses depuis les produits manufacturés. Néanmoins, très peu d'études se sont intéressées à la dynamique des PFAS dans les cours d'eau urbains et au transfert de ces composés vers les biocénoses de ces systèmes. En outre, au démarrage de ces travaux, l'état de contamination des cours d'eau franciliens par les PFAS n'avait jamais été renseigné, alors même que ces micropolluants faisaient l'objet d'un effort de recherche très important au niveau international et que leur présence était attestée à l'échelle globale.

Dans ce contexte, les travaux réalisés dans le cadre du programme PIREN-Seine visaient à combler ce manque de connaissances et à répondre en particulier aux questions suivantes :

> Quels est le niveau de contamination de l'axe fluvial par les PFAS, quelle est la dynamique temporelle de ces composés et quels sont ses facteurs de contrôle en milieu urbain ? Quels est l'ordre de grandeur des flux exportés à l'aval de l'agglomération parisienne ?

> Quel est le niveau d'imprégnation d'organismes modèles par les PFAS dans les cours d'eau sous influence urbaine en Île-de-France ? Quels sont les déterminants de la répartition entre les compartiments biotiques et abiotiques constitutifs de ces hydrosystèmes anthropisés ?

2. Nomenclature, propriétés physico-chimiques et toxicologiques

Nomenclature

Les composés per- et poly-fluoroalkylés (PFAS) constituent une vaste famille de molécules dont le point commun est de comporter une chaine aliphatique fluorée (CnF2n+1). On distingue les composés perfluoroalkylés, pour lesquels tous les atomes d'hydrogène de la chaine alkyle ont été substitués par des atomes de fluor, des composés polyfluoroalkylés pour lesquels au moins un atome de la chaine aliphatique est perfluoré (Buck *et al.* 2011) (Figure 20). On distingue également les composés non polymériques des polymères fluorés. La production industrielle de ces composés a débuté vers 1950 et la production mondiale dépassait 3 millions de tonnes en 2000.

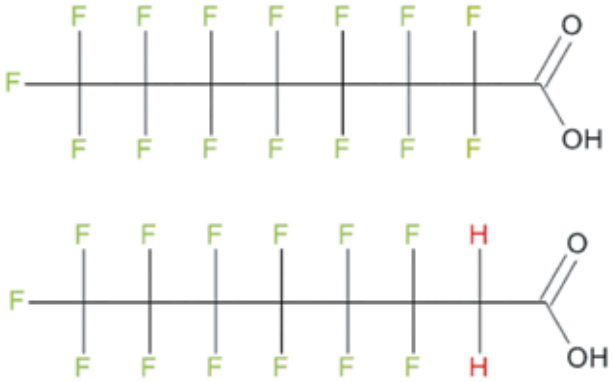


Figure 20 : Composés perfluoroalkylé (droite) et polyfluoroalkylé (gauche)

Règlementation

La production de l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) a été arrêtée en 2000 par le principal fabricant (3M) en raison de l'ubiquité de ce composé dans l'environnement, associée à un caractère fortement bioaccumulable et à des suspicions d'effets toxiques ; ces éléments ont conduit à sa classification comme Polluant Organique Persistant en 2009 (Convention de Stockholm), à de sévères restrictions d'usage dans le cadre de la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals) et à son inclusion dans la DCE en 2013. L'agence américaine de protection de l'environnement (US EPA) a lancé entre 2010 et 2015 un programme de réduction drastique (>95%) des émissions d'acide perfluorotanoïque (PFOA), des carboxylates à longue chaîne fluoroalkyle et de leur précurseurs (ex : fluorotélomères). La production de PFAS non polymériques s'est donc progressivement orientée vers des composés à chaine fluoroalkyle plus courte (généralement C4–C6). Néanmoins, les PFAS sont toujours détectés à l'échelle globale et les niveaux de PFAS « historiques » de plus haut poids moléculaire observés dans l'environnement semblent stables voire en augmentation.

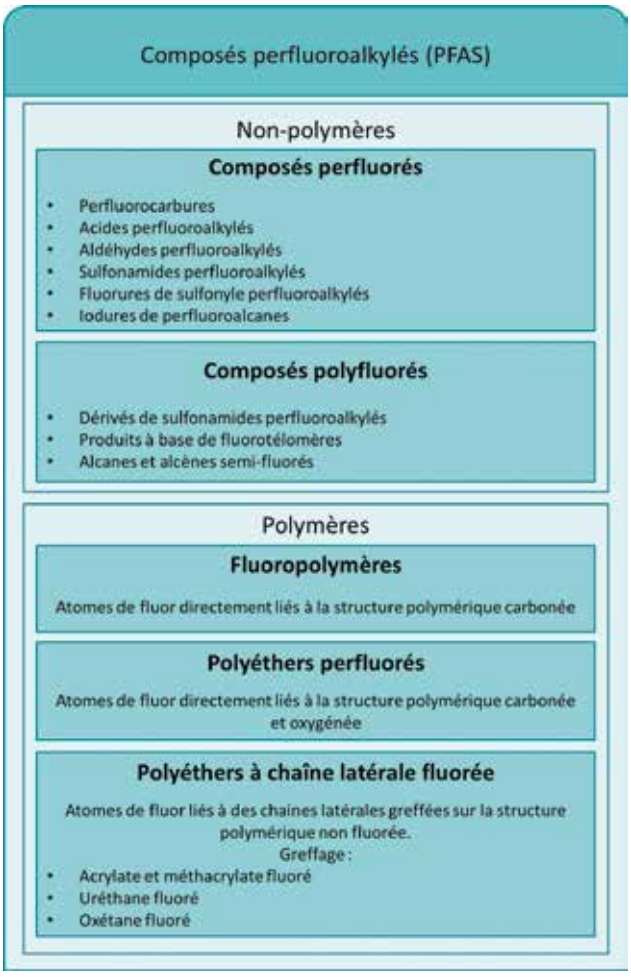


Figure 21 : Classification des PFAS pertinents d'un point de vue environnemental

Au sein du groupe des non-polymères, on distingue les acides perfluoroalkylés, constitués d'une chaine perfluoroalkyle et d'un groupement fonctionnel de type acide carboxylique, sulfonique, sulphinique, phosphonique ou phosphinique. Les acides carboxyliques et sulfoniques sont les composés les plus fréquemment recherchés dans l'environnement, en raison de leur abondance et leurs propriétés physico-chimiques qui peuvent leur conférer un caractère de contaminants globaux (susceptibles d'être transportés à l'échelle globale), bioaccumulables et toxiques. Deux principales sources d'acides carboxyliques et sulfoniques perfluoroalkylés existent dans l'environnement : les sources directes (diffuses ou ponctuelles) et les sources indirectes, résultant par exemple de l'oxydation troposphérique de précurseurs volatils par réaction avec les radicaux hydroxyles ou de la dégradation microbienne (oxydation aérobie) (Buck *et al.* 2011). Les travaux réalisés dans le cadre du PIREN-Seine ont essentiellement concerné les acides carboxyliques et sulfoniques ainsi que quelques précurseurs du PFOS pertinents dans l'objectif de mieux comprendre l'écodynamique de ce composé.

	Acides carboxyliques	**Formule**	$n_{perfluoro}$ C
PFBA	Acide perfluorobutanoïque	C_3F_7COOH	3
PFPeA	Acide perfluoropentanoïque	C_4F_9COOH	4
PFHxA	Acide perfluorohexanoïque	$C_5F_{11}COOH$	5
PFHpA	Acide perfluoroheptanoïque	$C_6F_{13}COOH$	6
PFOA	Acide perfluorooctanoïque	$C_7F_{15}COOH$	7
PFNA	Acide perfluorononanoïque	$C_8F_{17}COOH$	8
PFDA	Acide perfluorodécanoïque	C_9F1_9COOH	9
PFUnA	Acide perfluoroundécanoïque	$C_{10}F_{21}COOH$	10
PFDoA	Acide perfluorododécanoïque	$C_{11}F_{23}COOH$	11
PFTrDA	Acide perfluorotridécanoïque	$C_{12}F_{25}COOH$	12
PFTeDA	Acide perfluorotétradécanoïque	$C_{13}F_{27}COOH$	13
	Sulfonates		
PFBS	Perfluorobutane sulfonique	$C_4F_9SO_3H$	4
PFHxS	Perfluorohexane sulfonique	$C_6F_{13}SO_3H$	6
PFHpS	Perfluoroheptane sulfonique	$C_7F_{15}SO_3H$	7
PFOS*	Perfluorooctane sulfonique	$C_8F_{17}SO_3H$	8
PFDS	Perfluorodecane sulfonique	$C_{10}F_{21}SO_3H$	10
6:2 FTSA	Acide 6 :2 fluorotélomère sulfonique	$C_8H_4F_{13}SO_3H$	6
	Précurseurs du PFOS		
FOSA	Perfluorooctane sulfonamide	$C_8F_{17}SO_2NH_2$	8
MeFOSAA	Acide N-méthyl perfluorooctane sulfonamidoacétique	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2COOH$	8
EtFOSAA	Acide N-éthyl perfluorooctane sulfonamidoacétique	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOH$	8
MeFOSA	Acide N-méthyl perfluorooctane sulfonamide	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)H$	8
EtFOSA	Acide N-éthyl perfluorooctane sulfonamide	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)H$	8

Tableau 7 : PFAS ciblés dans le PIREN-Seine (*prise en compte des isomères ramifiés du PFOS (R-PFOS) et de l'isomère linéaire L-PFOS)

Propriétés physico-chimiques et devenir dans l'environnement

Depuis 1950, les PFAS et les tensio-actifs et polymères à base de PFAS ont fait l'objet de nombreuses applications industrielles (Buck *et al.* 2011). La variété de ces applications est principalement liée aux propriétés physico-chimiques originales de ces composés.

La stabilité des PFAS découle de l'extrême force de la liaison carbone–fluor (C–F), qui augmente avec le degré de substitution. Par ailleurs, la présence d'atomes de fluor sur la chaine alkyle renforce également les liaisons carbone–carbone (C–C) de la chaine perfluoroalkyle à travers des effets stériques et électrostatiques qui la protègent des réactions de type « attaque nucléophile » (Stock *et al.* 2007a). En outre, les chaines perfluoroalkyles présentent peu d'interactions intermoléculaires et repoussent virtuellement tous les composés non fluorés, possédant ainsi l'originalité d'être à la fois hydrophobes et lipophobes. Lorsque ce type de chaine est associé à un groupement fonctionnel polaire fortement hydrophile (ex : acide ou alcool), d'excellentes propriétés tensio-actives sont obtenues (Krafft et Riess, 2014).

Deux paramètres clés contrôlent les propriétés physico-chimiques des acides perfluoroalkylés : la longueur de la chaine perfluoroalkyle et la nature du groupement fonctionnel. Ces paramètres influent directement sur le devenir des PFAS dans l'environnement.

L'adsorption des acides perfluoroalkylés sur les sols et sédiments a été largement documentée, sur des supports modèles (quartz, alumine, calcite) ou naturels. Les coefficients de partage de type K_d ou K_{OC} augmentent avec la longueur de la chaine perfluoroalkyle. A longueur de chaine égale, les acides sulfoniques présentent des K_d supérieurs à ceux observés pour les acides carboxyliques. De manière similaire, ces caractéristiques conditionnent également les propriétés toxicocinétiques des PFAS, contrôlant ainsi leur aptitude à la bioaccumulation. Seuls les acides dont la chaine perfluoroalkyle comporte plus de 7 atomes de carbone sont ainsi considérés comme bioaccumulables et les temps de demi-vie chez les poissons sont également corrélés à la longueur de la chaine alkyle (Martin *et al.* 2003).

Le processus de bioamplification (élévation des niveaux de contamination avec le niveau trophique), a été mis en évidence pour différents PFAS, notamment en milieu marin côtier (Kelly *et al.* 2009).

Certains PFAS sont réactifs (sulfonamides ou alcools) et peuvent être dégradés par des processus biotiques et abiotiques. Cependant, il n'existe pas dans l'environnement de voie de dégradation connue pour les acides carboxyliques et sulfoniques; ainsi, des tests réalisés en conditions « environnementales » contrôlées n'ont pas permis de mettre en évidence la dégradation significative du PFOS à l'échelle de 285 jours (Stock *et al.* 2009).

Toxicologie

Chez les rongeurs, divers effets toxiques ont été observés pour les PFAS, principalement pour le PFOA et le PFOS, tels que l'altération du développement, l'immunotoxicité ou l'hépatoxicité. Différents mécanismes d'action des PFAS ont été proposés, parmi lesquelles la génération d'interférence dans les communications cellulaires (via une perturbation des jonctions lacunaires), l'altération de la dynamique bioénergétique des mitochondries, l'activation de récepteurs nucléaires, ou l'interaction avec les récepteurs activés par les proliférateurs de peroxysomes (PPARα) (Lau 2012). Une caractéristique importante des PFAS réside dans les différences de vitesse d'élimination observées au sein de cette famille, en lien avec des différences structurales mais également liées à des différences interspécifiques ou de genre. Ceci se traduit par des différences importantes de temps de demi-vie plasmatiques, comprises entre 0,4 h et 8 ans pour les acides carboxyliques et sulfoniques en fonction du modèle biologique considéré. Des différences en termes de réabsorption rénale pourraient en partie expliquer ces résultats (Lau 2012). Différents effets de type perturbation endocrinienne ont été mis en évidence *in vivo*, par exemple chez des rongeurs : inhibition de la croissance mammaire et retard de la puberté en lien avec une diminution de la synthèse hormonale ovarienne. Des effets potentiellement liés à une perturbation du système endocrinien (succès à l'éclosion) ont été observés chez des oiseaux terrestres (Lau 2012) ou marins (Tartu *et al.* 2014).

3. Dynamique des PFAS dans la Seine

Dynamique des PFAS lors d'un cycle de crue à Paris centre

Malgré l'abondance de données de surveillance permettant d'évaluer les niveaux de contamination des réseaux hydrographiques au plan international, la dynamique biogéochimique des PFAS dans les hydrosystèmes lotiques anthropisés demeure relativement mal connue. Un suivi hebdomadaire des concentrations dans la colonne d'eau (phases dissoute et particulaire) a été réalisé sur une période de quatre mois incluant un ou plusieurs épisodes de crue (Figure 22).

Sur la période considérée, la somme des PFAS a varié entre 30 et 90 ng/L, avec une concentration moyenne de 55 ng/L. Seuls le PFTrDA, le PFTeA et le PFDS n'ont jamais été détectés (Figure 23). Globalement, ces niveaux sont également en bon accord avec ceux déterminés dans la Seine à l'aval de Paris en période d'étiage (McLachlan *et al.* 2007) et sont voisins de la moyenne des valeurs déterminées dans 122 cours d'eau au niveau européen (Loos *et al.* 2009). Ceci suggère que la Seine dans Paris ne constitue pas un point chaud de contamination pour les PFAS au niveau européen ; néanmoins, la médiane de ∑PFAS pour ce site est environ trois fois supérieure à celle déterminée pour l'ensemble du réseau hydrographique national en 2012 (Figure 24) (Munoz *et al.* 2015). En outre, les niveaux de PFOS se sont avérés inférieurs à la concentration maximale admissible (NQE-CMA : 35 µg/L) mais systématiquement supérieurs à la norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA) fixée à 0,65 ng/L dans la directive 2013/39/UE. L'ensemble de ces observations tend à faire de la Seine en Île-de-France un site d'étude pertinent pour l'étude de l'écodynamique de ces composés dans les cours d'eau urbains.

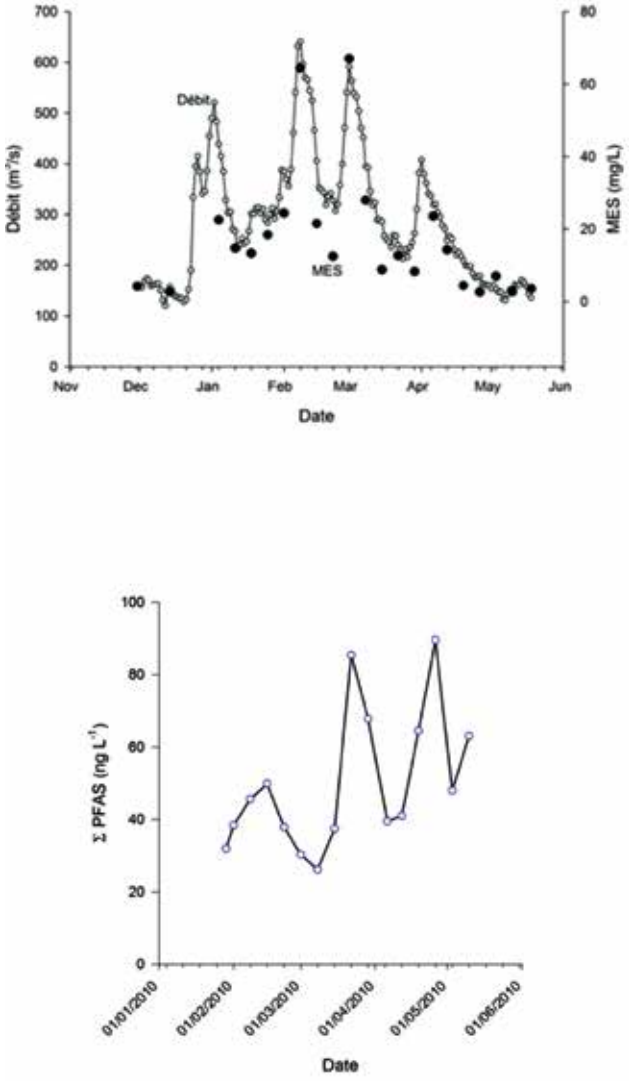


Figure 22 : Evolution temporelle du débit de la Seine et des concentrations en MES et PFAS à Paris-Austerlitz sur la période janvier-juin 2010

L'acide carboxylique le plus abondant est le PFHxA, suivi du PFPA et du PFOA. Le PFOS (isomères linéaires + ramifiés) est à la fois le sulfonate et le PFAS le plus abondant ; PFOS et PFHxS représentent ainsi à eux seuls plus de 55% de la quantité totale de PFAS dans la colonne d'eau (Figure 24). Ces résultats sont en bon accord avec le profil moyen observé dans les cours d'eau européens (Loos *et al.* 2009). Par ailleurs, la valeur du rapport PFHpA/PFOA dissous dans la Seine est de 0,5 ± 0,3 ; elle est donc inférieure à la valeur de 0,90, caractéristique d'environnements urbains dans lesquels les rejets directs (ex : effluents de station d'épuration) sont prépondérants par rapport au dépôt atmosphérique consécutif à l'oxydation atmosphérique de précurseurs volatils (Simcik and Dorweiler 2005). Le profil observé dans la Seine à Paris est, en outre, similaire à celui observé dans cette même étude sur des sites n'étant pas directement influencés par des activités industrielles liées aux PFAS (Munoz *et al.* 2015).

Les niveaux de MES et leur teneur en matière organique (MO) sont susceptibles d'influencer la répartition des PFAS entre les phases dissoutes et particulaires de la colonne d'eau (Ahrens *et al.* 2010). Les concentrations en MES observées lors de ce suivi présentaient des fluctuations importantes (3–67 mg/L), fortement corrélées avec le débit du fleuve. Les pics de crue sont ainsi caractérisés par la présence d'une importante charge solide en suspension dans la colonne d'eau. Dans la Seine, les acides carboxyliques dont la chaîne alkyle comporte moins de 10 atomes de carbone ont été détectés uniquement dans la phase dissoute. Inversement, deux acides carboxyliques de poids moléculaire plus élevé (PFDA et PFDoA) ont également été observés ponctuellement dans la phase particulaire, tandis que le PFHxS et le PFOS étaient systématiquement présents dans les deux phases. Ces observations sont cohérentes avec *i*) le fait que le coefficient de partage (K_d ou K_{oc}) des acides et sulfonates perfluorés est directement proportionnel à la longueur de la chaîne carbonée (Labadie et Chevreuil, 2011) et *ii*) le fait que, pour une même longueur de chaîne alkyle, les sulfonates présentent des coefficients de partage plus élevés que les acides carboxyliques. Ainsi, dans la Seine, les PFAS se trouvent essentiellement en phase dissoute quelles que soient les conditions hydrologiques, ce qui a des conséquences directes en termes de voies d'exposition des organismes aquatiques et de dynamique géochimique.

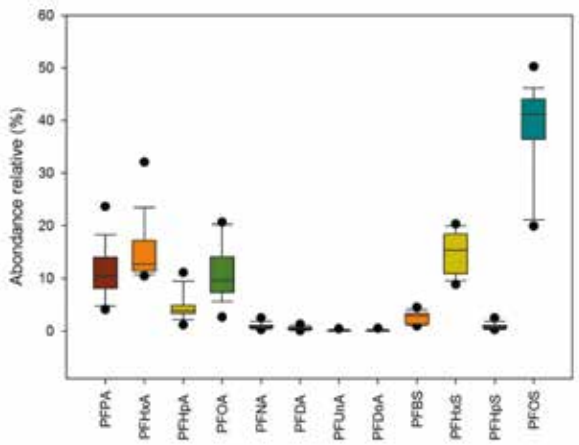


Figure 23 : Profil moléculaire des PFAS dans l'eau de Seine à Paris Austerlitz

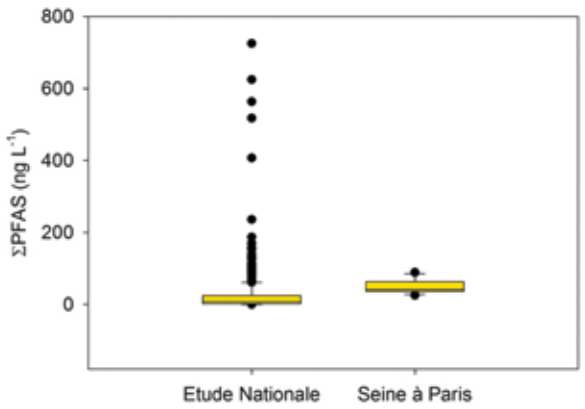


Figure 24 : Comparaison des niveaux observés à l'échelle du réseau hydrographique national en 2012 (Munoz *et al.* 2015) et dans la Seine à Paris en 2010

Une corrélation négative a été observée entre la concentration totale en PFAS dans l'eau de Seine et le débit du fleuve, ce qui tendrait à suggérer une dilution des apports issus de sources ponctuelles lorsque le débit augmente. La corrélation observée est cependant relativement faible puisque le modèle linéaire retenu n'explique que 25% de la variation de concentration observée. D'autres apports via le réseau d'assainissement ou les rejets urbains de temps de pluie sont susceptibles d'influer sur les niveaux observés en Seine. Par ailleurs, le rapport PFHpA/PFOA, qui permet d'estimer la contribution des apports directs au milieu (non atmosphériques) est lui aussi corrélé positivement avec le débit. Ceci suggère une augmentation des apports indirects (ex : dépôt atmosphérique puis ruissellement en milieu urbain) lors des épisodes de débit élevé, qui correspondent également aux périodes de fortes précipitations. Afin de mieux comprendre la dynamique des PFAS dans la Seine, il sera nécessaire dans le futur de mieux caractériser la variabilité temporelle des apports via les sources ponctuelles (STEP, SUTP), les apports atmosphériques et le transfert depuis les sols contaminés.

Le flux hebdomadaire des PFAS ($F_{h\sum PFAS}$) a été calculé comme étant la somme sur une semaine des flux journaliers :

$$F_{h\sum PFAS} = \sum C_{\sum PFASj} \times F_i \text{ où } C_{\sum PFASj}$$

est la concentration totale en PFAS déterminée le jour *j* et considérée comme constante jusqu'à la mesure suivante (en général : *j*+7) et F_i est le débit journalier de la Seine le jour *i* (m^3/j) (Figure 25).

Le flux hebdomadaire de ∑PFAS a varié entre 4 et 15 kg/semaine (médiane : 8 kg/semaine). Le flux total, cumulé sur l'ensemble de la période (~ 15 semaines), a été estimé à environ 140 kg (Figure 26). Extrapolé à une période d'un an, ce flux est de l'ordre de 500 kg mais sous-estime très probablement les flux associés à l'agglomération francilienne.

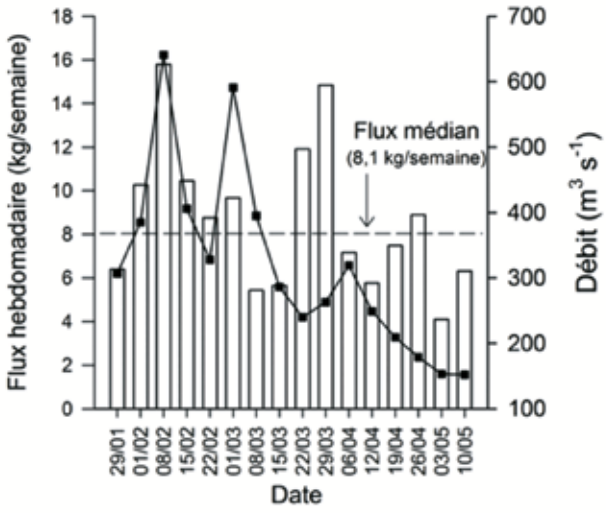


Figure 25 : Variation temporelle du flux de PFAS dans la Seine à Paris Austerlitz (janvier-mai 2010)

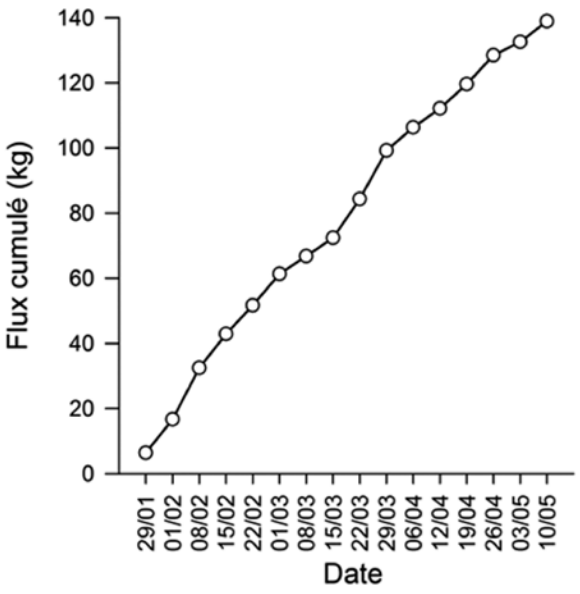


Figure 26 : Flux cumulé de PFAS dans la Seine à Austerlitz (janvier-juin 2010)

Dynamique spatio-temporelle des PFAS dans la Seine

Au cours des campagnes de mesure entre septembre 2011 et juillet 2012, l'ubiquité des PFAS a été mise en évidence sur l'axe Seine entre Marnay et Triel (Figure 27). Dans la colonne d'eau, les niveaux totaux de PFAS varient de 2 à 90 ng/L. On observe ainsi un gradient significatif de l'amont à l'aval (Figure 27), associé à l'augmentation de la pression anthropique sur l'écosystème fluvial et déjà documenté pour d'autres familles de contaminants organiques (Teil *et al.* 2014). Les niveaux observés à Triel sont en moyenne dix fois plus élevés que ceux observés à Marnay, des niveaux intermédiaires étant observés à Bougival.

Conformément aux observations réalisées en 2010 sur la Seine à Paris (cycle de crue), le PFOS (isomères linéaire + ramifiés), le PFHxS et le PFOA sont les composés majoritaires à Marnay et Bougival (Figure 28). On observe également une contribution non négligeable des acides carboxyliques à plus courte chaine (C5-C7). Un point notable est la forte augmentation de l'abondance relative du 6:2 FTSA à Triel (Figure 28). Ce sulfonate fluorotélomère est employé depuis quelques années comme alternative au PFOS (placage de métaux) mais peut également résulter de la dégradation de composés plus complexes à base de fluorotélomères et employés dans les mousses anti-incendie ou des emballages alimentaires (Buck *et al.* 2011). Les niveaux élevés de 6:2-FTSA observés à Triel, en moyenne 9 fois supérieurs à ceux observés à Bougival, pourraient également résulter de l'influence d'une source industrielle située dans le bassin de l'Oise. Il est probable que l'existence d'une ou plusieurs sources urbaines ou industrielles contribuent également à l'augmentation significative de l'abondance relative du 6:2-FTSA entre Marnay et Bougival. L'hypothèse de l'existence de sources distinctes pour ce composé à l'aval du bassin est confortée par l'absence de corrélation entre ses niveaux et ceux des PFAS majeurs (ex : PFOS), ce qui suggère que ce composé possède une dynamique propre.

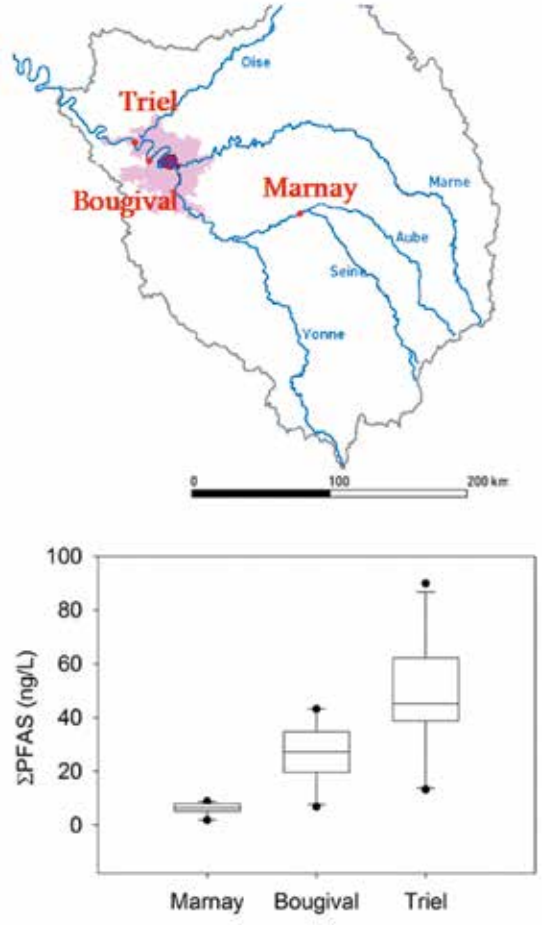


Figure 27 : Localisation des trois sites d'étude et variations spatio-temporelles des niveaux de PFAS dans la Seine

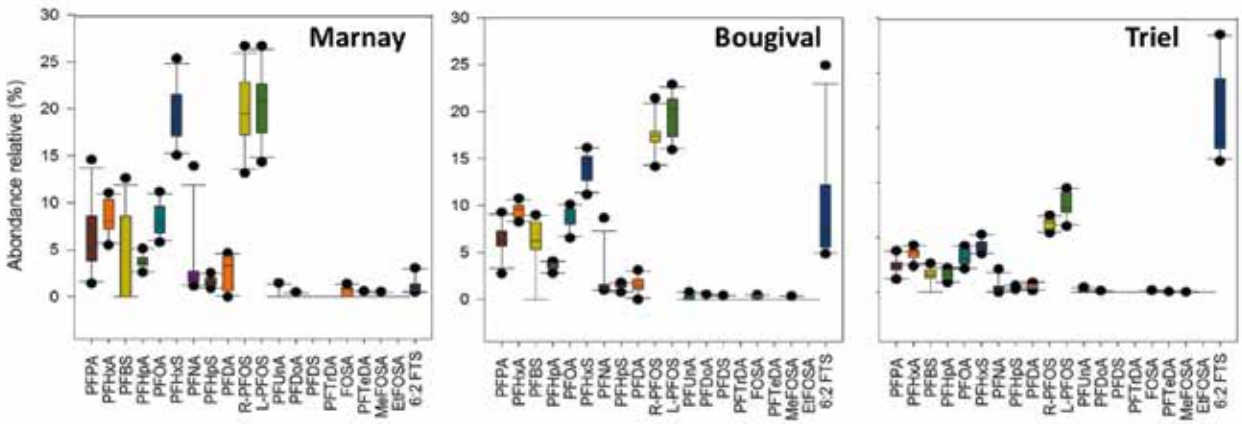


Figure 28 : Profil moléculaire des PFAS dans la phase dissoute de l'eau de Seine

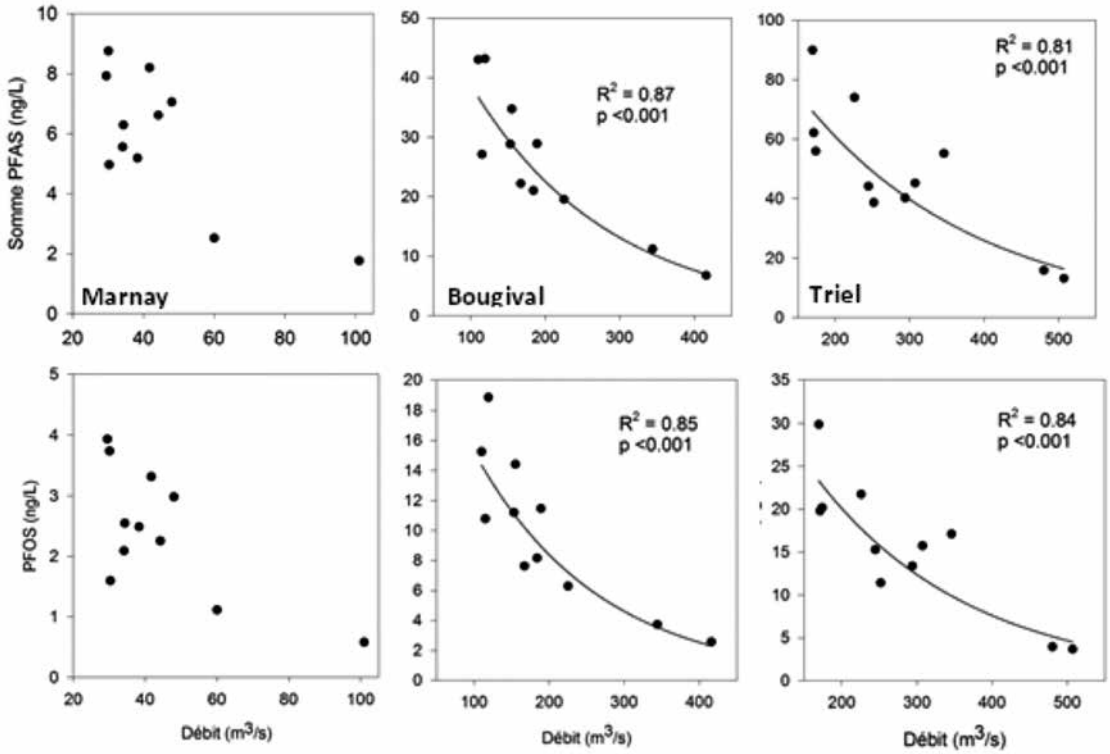


Figure 29 : Relations entre la concentration totale en PFAS dissous (haut) et le débit fluvial et entre la concentration en PFOS dissous et le débit fluvial (bas)

Aucune tendance significative n'a pu être mise en évidence lors de l'étude de la variation temporelle des niveaux de PFAS dans la Seine (phase dissoute). En conséquence, au vu des résultats déjà acquis sur le site de Paris Austerlitz, nous nous sommes intéressés aux relations existant entre débit fluvial et concentrations des PFAS.

Aucune corrélation significative n'est observée à Marnay entre la concentration totale en PFAS et le débit fluvial, ce qui suggère que cette station est à la fois sous l'influence de sources ponctuelles de PFAS mais également sous l'influence prépondérante de sources diffuses (ex : apports atmosphériques ou apports depuis les sols du bassin). Inversement, une forte corrélation négative est observée entre la concentration totale en PFAS et le débit fluvial pour les deux sites urbains, Bougival et Triel. Une observation similaire peut être faite entre les niveaux des principaux PFAS et le débit (Figure 29). Ces résultats sont donc concordants avec ceux acquis en 2010 à Paris centre et suggèrent que les sources ponctuelles de PFAS sont prédominantes dans la zone densément urbanisée. Sur les deux stations aval, la relation entre concentration et débit peut être modélisée par une exponentielle décroissante (Figure 29) ; la variation du débit explique ainsi plus de 80% de la variabilité de la concentration des PFAS sur les sites situés à l'aval de l'agglomération parisienne.

Le flux journalier moyen de PFAS dans la Seine (kg/j) a été estimé pour 4 campagnes (n=11) (Figure 30). Il apparait que la contribution de l'agglomération parisienne au flux de PFAS est considérable, puisque celui-ci augmente d'un facteur 80 environ entre Marnay et Triel (Figure 30). Sur la base du flux moyen journalier, l'ordre de grandeur du flux annuel de PFAS est respectivement de 10, 200 et 800 kg/an à Marnay, Bougival et Triel ; ces résultats sont en assez bon accord avec ceux obtenus en 2010 (environ 500 kg/an au niveau du quai d'Austerlitz à Paris) étant donnée les différences méthodologiques entre les deux études, notamment la fréquence d'échantillonnage.

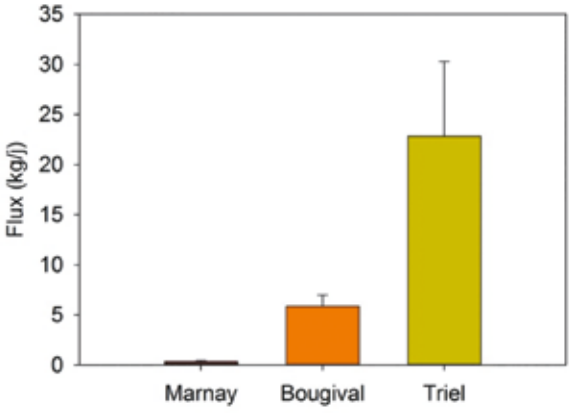


Figure 30 : Flux journalier moyen des PFAS dans la Seine

4. Transfert des PFAS vers deux modèles biologiques

L'accumulation d'un micropolluant organique par un organisme vivant (bioaccumulation) traduit à la fois la présence dans l'écosystème d'une contamination biodisponible mais aussi sa propre capacité à être accumulé.

La biodisponibilité peut être contrôlée par des facteurs environnementaux (extrinsèques) : variabilité spatio-temporelle des niveaux de contamination, pH, concentration et qualité de la matière organique dissoute, structure du réseau trophique, etc. La capacité de métabolisation d'un micropolluant est associée à sa réactivité, en lien direct avec ses propriétés physico-chimiques, mais elle est également contrôlée par des facteurs intrinsèques à l'organisme vivant considéré : capacités métaboliques, âge, état de santé, statut reproducteur. La bioaccumulation est observée pour des micropolluants biodisponibles pour lesquels, chez un organisme donné, la vitesse d'élimination (associée aux processus de métabolisation et d'excrétion) est inférieure à celle d'accumulation.

La bioaccumulation des micropolluants organiques peut résulter de contaminations plus ou moins récentes, mais n'induit pas nécessairement d'effet délétère sur l'organisme. Elle est évaluée en déterminant la teneur d'un composé donné dans des tissus, dans un organe, voire dans un organisme entier. La concentration est souvent normalisée par rapport au poids sec ou frais de l'échantillon analysé, voire à son taux lipidique lorsque l'on s'intéresse à des composés lipophiles. Dans le cas des PFAS, la normalisation par rapport au taux de lipides n'est pas pertinente car ces composés ne présentent pas d'affinité pour les lipides de réserve (triglycérides principalement). Inversement, il peut s'avérer intéressant de normaliser les teneurs en PFAS par rapport au niveau de protéines totales, voire, idéalement, par rapport aux niveaux de protéines présentant une affinité particulière pour les PFAS (ex : lipoprotéines, albumine plasmatique ou protéines de transport des acides gras (Stock *et al.* 2007b)).

Dans le cadre du PIREN-Seine, la bioaccumulation des PFAS a été étudiée chez deux modèle biologiques : le biofilm périphytique et le chevaine *Leuciscus cephalus* (Figure 31).

Le biofilm périphytique – ou « périphyton » – est constitué des organismes se développant sur les supports immergés, fixés ou non sur le substrat. À l'interface de la colonne d'eau et des substrats solides, il est composé d'algues, de bactéries, de fungi, de protozoaires, de zooplancton, d'invertébrés et de leurs larves, d'autres organismes benthiques ainsi que d'une matrice d'exopolymère (Fechner 2010). Le périphyton est un producteur primaire (algues), jouant parfois un rôle majeur dans la photosynthèse notamment dans les petits cours d'eau (faible ordre de Strahler) mais possède également une composante hétérotrophe (bactéries). Par ailleurs, le périphyton est situé à la base des réseaux trophiques lotiques et permet le développement de nombreux organismes aquatiques : invertébrés, crustacés, poissons, etc. (Fechner, 2010). Ce modèle biologique est utilisé en écotoxicologie (*i*) pour étudier l'impact des activités anthropiques – et de la pression chimique associée – à l'échelle de la communauté et (*ii*) pour évaluer les transferts de contaminants de la colonne d'eau vers la base du réseau trophique.

Figure 31 : Biofilm périphytique (gauche) et chevaine Leuciscus cephalus (droite)

Dans le cadre du PIREN-Seine, nous avons plus spécifiquement travaillé sur du biofilm collecté sur support artificiel (polyéthylène basse densité) colonisé après immersion. Le chevaine Leuciscus cephalus est un poisson omnivore bentho-pélagique qui se nourrit de vers, insectes ou mollusques et qui s'avère relativement sédentaire. Sa répartition géographique étendue fait également du chevaine une espèce sentinelle pertinente, fréquemment utilisée dans les études écotoxicologiques de terrain.

Bioaccumulation des PFAS par le biofilm

Dans la Seine, les niveaux de contamination du biofilm périphytique par les PFAS sont compris entre 8 et 65 ng/g ps (poids sec) et augmentent de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne. L'amplitude du gradient est cependant moindre que pour la colonne d'eau : les niveaux observés à Triel sont significativement supérieurs à ceux observés à Marnay mais aucune différence significative n'est observée entre les deux sites aval. Les niveaux totaux déterminés dans le périphyton sont de 5 à 60 fois supérieurs à ceux observés dans le sédiment, lorsque les valeurs sont exprimées en ng/g ps, tandis que ce rapport varie de 5 à 9 sur la base de concentrations normalisées par rapport au taux de carbone organique. Ceci reflète probablement l'adsorption des PFAS sur les microorganismes et la matrice d'exopolymère constitutifs du périphyton mais aussi leur accumulation intracellulaire (Fechner 2010). Les niveaux observés dans ce modèle biologique situé à la base du réseau trophique fluvial sont donc relativement élevés par rapport au milieu environnant. Ceci est susceptible d'avoir des implications en termes de voies d'exposition de la biocénose et de transfert vers le réseau trophique, par exemple dans le cas de la consommation par des gammares de litière colonisée par du biofilm ou de consommation directe du biofilm par broutage (mollusques ou poissons).

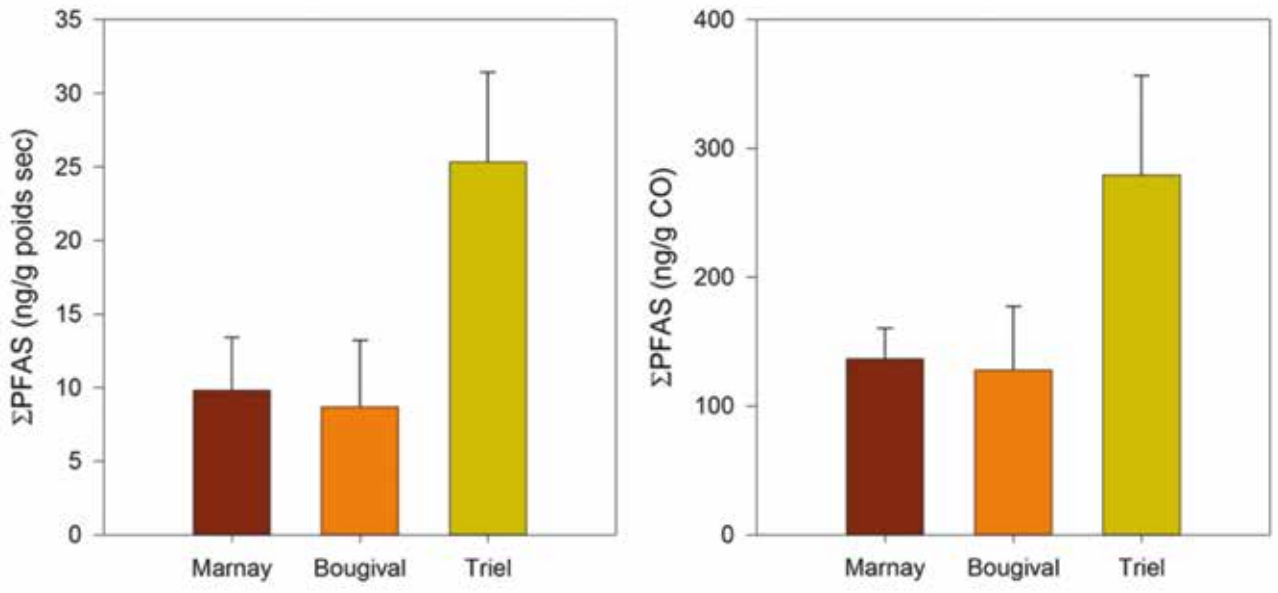


Figure 32 : Niveaux totaux de PFAS dans le périphyton collecté sur l'axe fluvial de la Seine, exprimés en ng/g ps (droite) et ng/g carbone organique (gauche)

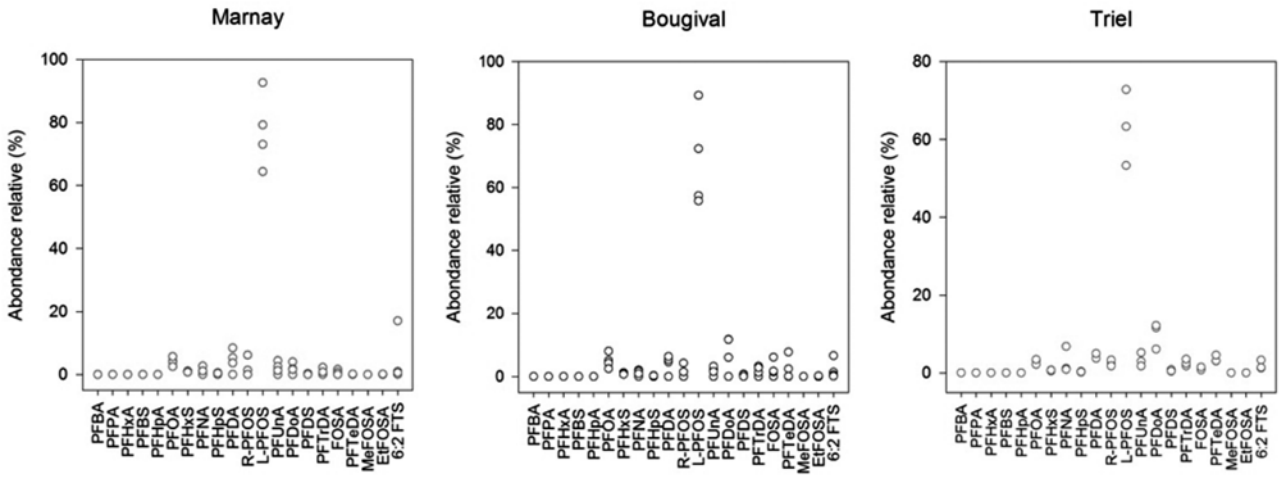


Figure 33. Profil moléculaire des PFAS dans le périphyton collecté sur l'axe fluvial de la Seine (% de ∑PFAS)

Le profil moléculaire des PFAS dans le biofilm est largement dominé par l'isomère linéaire du PFOS avec également une contribution des acides carboxyliques à longue chaine (Figure 33). Ce profil résulte à la fois des niveaux observés dans la colonne d'eau et du potentiel de bioaccumulation de chaque composé.

La relation entre les niveaux de contamination de la colonne d'eau et celle du péripyhton a été appréhendée quantitativement grâce au calcul du facteur de bioconcentration (BCF), défini par l'équation suivante :

$$BCF\ (\mathrm{L/kg}) = \frac{C_{biofilm}\ (\mathrm{ng/kg})}{C_{eau}\ (\mathrm{ng/L})}$$

où Cbiofilm est la teneur déterminée dans le biofilm et exprimée en ng/kg ps et où Ceau est la concentration déterminée dans la phase dissoute exprimée en ng/L (moyenne pour chaque campagne, n=2–4, Figure 34).

Pour tous les composés, les valeurs de BCF déterminées sur le site de Marnay sont significativement supérieures à celles observées sur les sites de Bougival et de Triel, tandis qu'aucune différence n'est observée entre Bougival et Triel.

Une analyse en composantes principales a permis de mettre en évidence la dépendance du BCF à la concentration en phase dissoute, ce qui serait cohérent avec le modèle conceptuel développé par Liu *et al.* (2011) décrivant la bioaccumulation des PFAS chez le mollusque bivalve Perna viridis par un modèle d'adsorption (ou d'interaction PFAS–protéines).

La valeur du BCF semble liée, dans une moindre mesure, au rapport C/N organique du biofilm, suggérant par exemple que la structure de la communauté de microorganismes constitutifs du biofilm (rapport algues/bactéries) puisse agir comme facteur de contrôle de l'accumulation des PFAS. Les taux de carbone et d'azote organique semblent négativement corrélés avec le BCF alors que le taux de carbone organique est un facteur de contrôle de l'accumulation des PFAS dans les sédiments (Munoz *et al.* 2015). Ceci souligne le potentiel d'accumulation des PFAS dans le biofilm mais met également en avant le manque actuel de connaissances sur les mécanismes régissant cette accumulation et la nécessité d'approfondir les processus mis en jeu et leurs facteurs de contrôle.

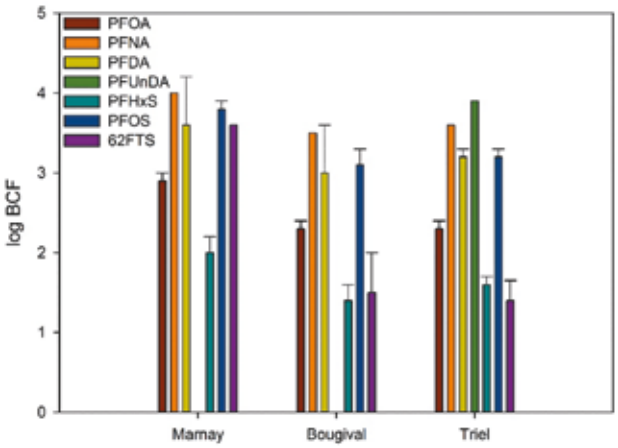


Figure 34. Facteurs de bioconcentration déterminés pour le périphyton collecté sur les sites de Marnay, Bougival et Triel

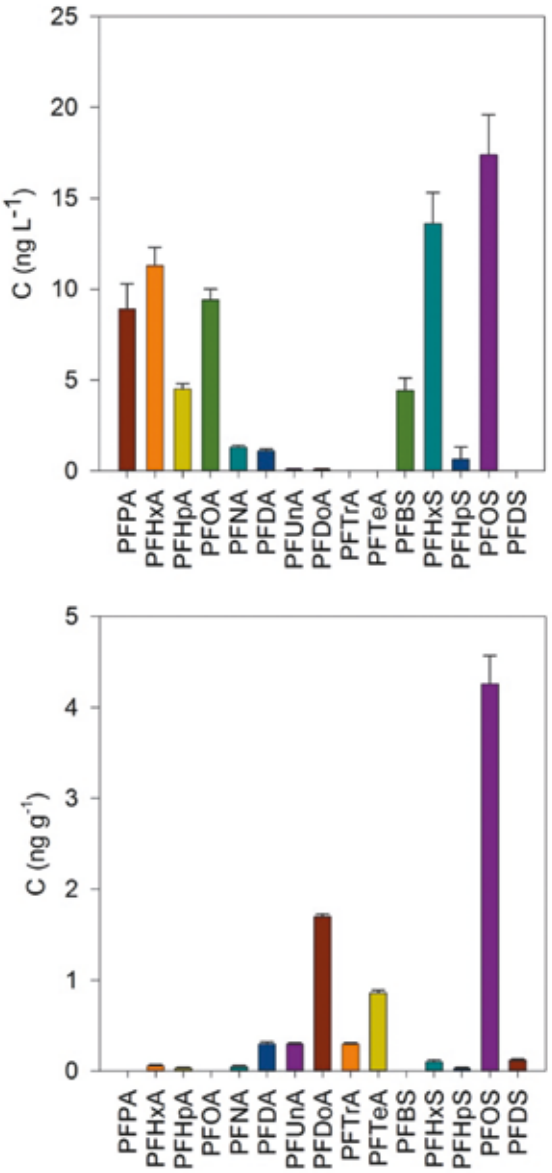


Figure 35 : Niveaux de PFAS dans l'Orge à Viry-Châtillon (avril 2010) : phase dissoute de la colonne d'eau (en haut) et sédiment (en bas)

Bioaccumulation des PFAS par le chevaine

Le lien entre contamination du milieu et bioaccumulation des PFAS chez le chevaine a été exploré sur le site atelier du bassin de l'Orge, dans sa partie aval fortement urbanisée (Viry-Châtillon, avril 2010). L'objectif était de documenter les niveaux de contamination et de déterminer les valeurs de différents descripteurs de la bioaccumulation pour une large gamme de PFAS. En l'état actuel des connaissances, ces descripteurs, essentiels à la paramétrisation de modèles prédictifs, ne peuvent être estimés qu'expérimentalement.

Les niveaux observés dans la colonne d'eau à Viry-Châtillon sont similaires à ceux observés dans la Seine à Paris à la même période, de même que le profil moléculaire qui est dominé par le PFOS, le PFHxS et le PFHxA. Les PFAS sont également présents dans le sédiment, à des niveaux supérieurs à la médiane nationale, inférieure au ng/g pour le PFOS (Figure 35).

Les valeurs de log K_d déterminées sur le site de Viry-Châtillon sont comprises entre 0,8 et 4,3 pour les carboxylates et entre 0,9 et 2,4 pour les sulfonates. L'adsorption des PFAS sur les sédiments est partiellement contrôlée par le taux de carbone organique de ces derniers (f_{oc}) (Munoz *et al.* 2015). Par conséquent, le coefficient de partage sédiment-eau normalisé par rapport au taux de carbone organique (K_{oc}) a été calculé ($2 < \log K_{oc} < 5,5$). L'influence des caractéristiques structurales des PFAS (longueur de chaine et groupement polaire) sur log K_{oc} est illustrée par la Figure 35.

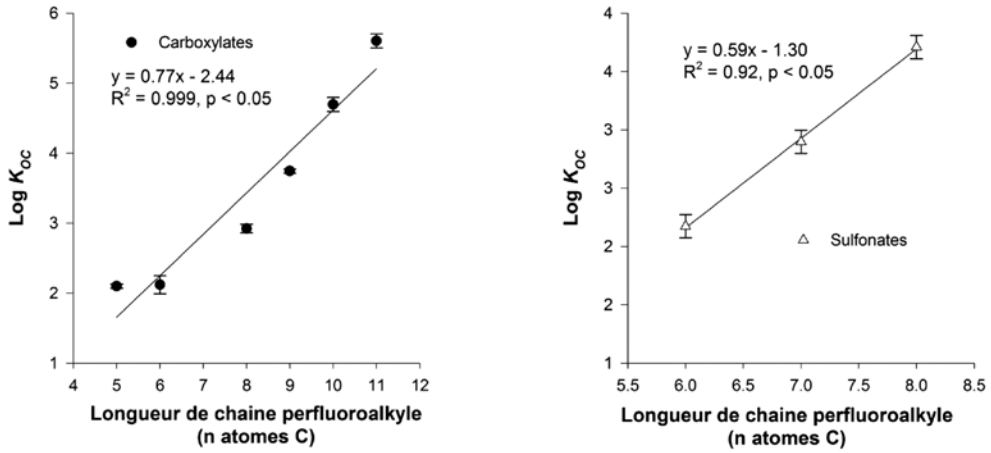


Figure 36 : Evolution du log K_{oc} en fonction de la longueur de la chaine perfluoroalkyle et du groupement fonctionnel des PFAS

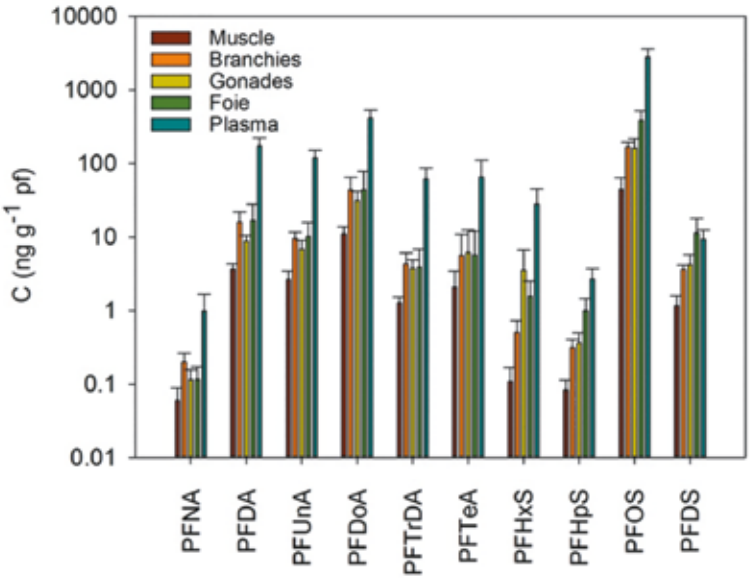


Figure 37 : Organotropisme des PFAS chez le chevaine ; concentrations exprimées en ng/g de poids frais (pf)

Tous les PFAS recherchés dans les chevaines ont été détectés (Figure 37). Ces composés présentent un organotropisme très marqué : les niveaux les plus élevés sont observés dans le plasma et sont de 7 à 56 fois supérieurs à ceux déterminés dans les tissus. Une forte variabilité interindividuelle est également observée.

En termes de distribution tissulaire, l'évolution est la suivante : plasma > foie > branchies > gonades > muscle (Figure 38), ce qui est cohérent avec des résultats observés chez d'autres espèces de poissons telles que la truite arc-en-ciel *Oncorhynchus mykiss* (Martin *et al.* 2003) ou l'esturgeon *Acipenser sinensis* (Peng *et al.* 2010). Les PFAS possèdent une forte affinité pour les protéines de transport plasmatiques ((Jones *et al.* 2003, Bischel *et al.* 2010) et les protéines de liaison hépatique aux acides gras (Luebker *et al.* 2002). Cette affinité pourrait expliquer les teneurs en PFAS plus élevées observées dans le plasma et le foie des chevaines. Chez le tacaud (*Trisopterus luscus*), le niveau de PFAS était corrélé positivement au taux de protéines, plutôt qu'au taux de lipides. La normalisation des teneurs en PFAS par rapport à la teneur en protéines est possible, afin de comparer de manière plus pertinente les variations interindividuelles et inter-spécifiques des niveaux de PFAS (Kelly *et al.* 2008). Appliquée aux données obtenues sur les chevaines prélevés dans l'Orge, cette approche a permis de réduire la variabilité inter-tissulaire, les niveaux plasmatiques demeurant néanmoins largement plus élevés que ceux observés dans les tissus (Figure 38).

La normalisation par rapport à la teneur en protéines spécifiques (ex : albumine plasmatique) permettrait peut-être de réduire cette variabilité.

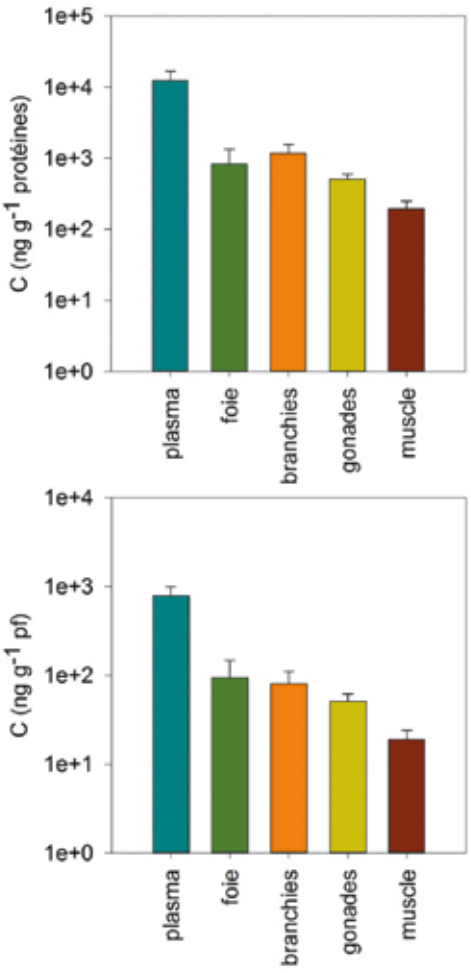


Figure 38 : Teneurs en ∑PFAS dans les tissus de chevaine, moyenne ± écart-type (n=5) exprimée en ng/g de protéines ou de poids frais (pf)

Le PFOS est le composé le plus abondant chez *L. cephalus*, avec une contribution moyenne de 73% de ∑PFAS. Comme pour le sédiment, la contribution relative des acides carboxyliques à longue chaîne (≥ 10 C) est notable : PFDoDA (14%), PFDA (5%) et PFUnDA (3%), tandis que la contribution individuelle des autres acides ne dépasse pas 2% de ∑PFAS. La contribution des acides à longue chaine passe de 2% dans l'eau à 17-32% chez le chevaine, en fonction des tissus considérés. Par ailleurs, on notera également que les teneurs musculaires en PFOS observées chez les chevaines de l'Orge (24-75 ng/g poids frais, pf) sont systématiquement supérieures à la NQE fixée à 9,1 ng/g pf (Directive 2013/39/UE). Enfin, bien que le PFBS et les carboxylates C6-C8 aient été détectés dans la colonne d'eau, ils n'ont pas été détectés chez le chevaine, ce qui est cohérent avec leur faible potentiel de bioaccumulation.

Les valeurs de log BAF_{muscle} sont comprises entre 1,6 et 5,0 (Figure 39), le seuil réglementaire pour le log BCF dans l'Union Européenne étant fixé à 3 pour un composé bioaccumulable et à 3,7 pour un composé très bioaccumulable. Pour les acides à longue chaîne perfluroalkylée (≥ C10), le log BAF est plus élevé que pour le PFOS, composé largement majoritaire dans tous les tissus/fluides. Tant pour les acides carboxyliques que pour les sulfonates, le log BAF est corrélé positivement avec la longueur de la chaine alkyle, dans tous les tissus. Ce résultat est cohérent avec le fait que les PFAS à longue chaine possèdent des coefficients de partage protéine-eau plus élevés, ce qui favoriserait leur bioaccumulation (Kelly *et al.* 2009).

Chez le chevaine, à longueur de chaine égale, le BAF des sulfonates est plus élevé que celui des acides carboxyliques (ex : ~2,7 unités log dans le muscle).

Pour les PFAS, il existe très peu de données pour les facteurs d'accumulation biote-sédiment (BSAF). Cette approche présente un intérêt tant pour des problématiques de recherche (interface écodynamique/écotoxicologie) que pour la gestion des écosystèmes aquatiques. Le BSAF exprime la bioaccumulation nette d'un contaminant par un organisme dans un milieu dont la contamination est appréhendée via celle du sédiment. Cette accumulation est le résultat de différents processus, via différentes voies d'exposition, et le BSAF des organismes non benthiques ne peut être déterminé que par le biais d'études *in situ* (Burkhard *et al.* 2005). En raison du caractère lipophobe des PFAS, la normalisation des teneurs en PFAS dans le biote par rapport au taux de lipides ne s'impose pas pour le calcul du BSAF. Le BSAF des différents PFAS est compris entre -0,1 et 4,3 et, fait notable, décroit avec la longueur de chaine. En l'état actuel des connaissances, le mécanisme sous-tendant cette évolution est mal compris mais un lien pourrait exister avec la biodisponibilité des composés. Le BSAF est un paramètre pertinent, utile pour la prédiction de la bioaccumulation des PFAS sur la seule base des teneurs sédimentaires, sous réserve de la prise en compte des caractéristiques de l'écosystème (Burkhard *et al.* 2005). Des travaux complémentaires sont néanmoins requis pour mieux comprendre le transfert des PFAS du sédiment au biote, en premier lieu les invertébrés benthiques qui constituent un lien direct entre le sédiment et les réseaux trophiques aquatiques (Bertin *et al.* 2014).

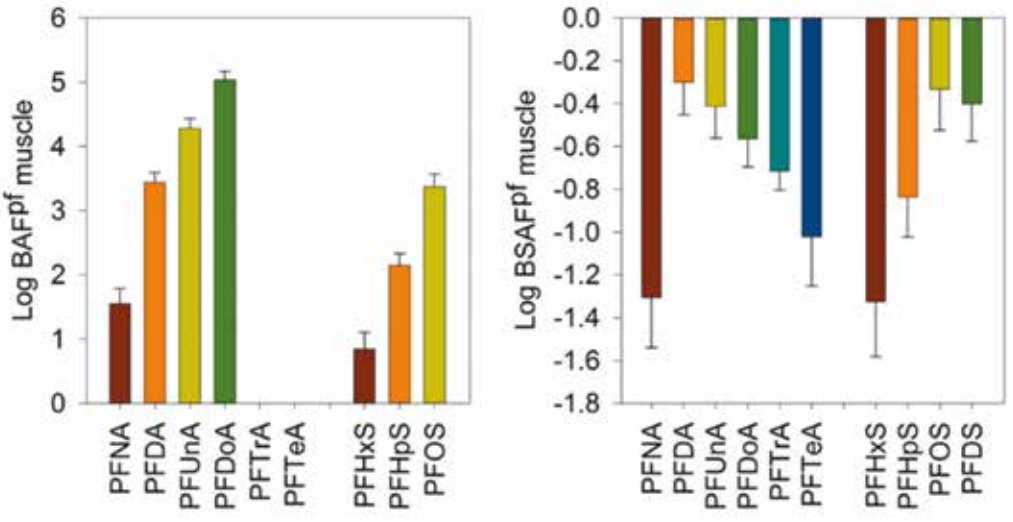


Figure 39 : Organotropisme des PFAS chez le chevaine ; concentrations exprimées en ng/g de poids frais (pf)

5. Conclusions

Le PIREN-Seine a constitué un cadre très favorable à la réalisation de ces travaux sur l'écodynamique des PFAS dans les cours d'eau urbains. Les résultats obtenus ont permis *i*) de mettre en évidence le caractère ubiquiste de ces micropolluants d'intérêt émergent, *ii*) d'illustrer l'impact de l'agglomération parisienne sur la qualité des eaux de surface, avec un focus particulier sur la Seine et un de ses affluents urbains, l'Orge, et *iii*) d'étudier le transfert de ces composés vers des modèles biologiques pertinents.

Les PFAS ont systématiquement été détectés dans la Seine à Paris, à des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de ng/L pour ∑PFAS. La concentration moyenne observée dans la Seine est proche de la moyenne européenne mais environ trois fois supérieure à la médiane observée à l'échelle du réseau hydrographique national. Le PFOS est actuellement le seul composé de cette famille à être inclus dans la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP) et dans la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union Européenne. Sa concentration dans la Seine s'est avérée inférieure à la concentration maximale admissible mais systématiquement supérieure à la norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA) fixée par la Directive 2013/39/UE.

Au niveau de l'axe fluvial, on observe un gradient de contamination très marqué de l'amont à l'aval de l'Île-de-France; les niveaux de PFAS dissous observés à Triel sont en moyenne dix fois plus élevés que ceux observés à Marnay, en lien avec les différences d'usage des sols et des émissions de PFAS vers l'écosystème fluvial. En outre, sur ce même transect amont-aval, le PFOS est généralement le composé majoritaire ; néanmoins une forte abondance relative d'un PFAS d'intérêt très récent, le 6:2 FTSA, est observée à Triel. Ce composé polyfluoré est employé depuis quelques années comme alternative au PFOS mais peut également résulter de la dégradation de composés plus complexes à base de fluorotélomères. Les niveaux plus élevés de 6:2-FTSA observés à Triel résultent très vraisemblablement de l'influence de sources urbaines ou industrielles. L'hypothèse de l'existence de sources distinctes pour ce composé à l'aval du bassin est confortée par l'absence de corrélation entre ses niveaux et ceux des PFAS majeurs, ce qui suggère que ce composé possède une dynamique propre.

A l'amont du bassin, aucune corrélation significative n'est observée entre la concentration totale en PFAS et le débit fluvial, ce qui suggère l'influence prépondérante de sources diffuses. Inversement, une forte corrélation négative est observée entre la concentration totale en PFAS et le débit fluvial pour les sites urbains à l'aval du bassin, suggérant ici la prépondérance de sources ponctuelles. La contribution de l'agglomération parisienne au flux de PFAS dans la Seine est considérable, puisque celui-ci augmente d'un facteur 80 environ entre Marnay et Triel (10 vs 800 kg/an).

L'ensemble de ces observations tend à faire de la Seine un point chaud de contamination au niveau national et un site atelier pertinent pour l'étude de l'écodynamique de ces composés dans les cours d'eau urbains.

Par ailleurs, ces travaux se sont également intéressés au transfert des PFAS vers les organismes aquatiques dans un contexte de pression chimique accrue en zone urbaine. Deux modèles biologiques ont été considérés : *i*) le biofilm périphytique, situé à la base du réseau trophique et dont la contamination par les micropolluants organiques est rarement documentée et *ii*) le chevaine, fréquemment utilisé dans les études écotoxicologiques in situ et pour la surveillance de la qualité des milieux aquatiques.

Concernant le biofilm périphytique, l'objectif était d'explorer le potentiel de ce modèle biologique à refléter la biodisponibilité des PFAS. Plus précisément, il s'agissait de déterminer les facteurs de bioconcentration des PFAS dans la Seine et leurs déterminants potentiels : niveau de contamination de la colonne d'eau, concentration en cations majeurs dissous, caractéristiques du biofilm (caractère hétérotrophe vs autotrophe). Les niveaux de PFAS déterminés dans le périphyton sont largement supérieurs à ceux observés dans le sédiment, reflétant ainsi l'adsorption des PFAS sur les microorganismes et la matrice d'exopolymère constitutifs du périphyton mais aussi leur accumulation intracellulaire. Les niveaux observés dans ce maillon clé du réseau trophique fluvial sont donc relativement élevés par rapport au milieu environnant, ce

qui a des implications en termes de voies d'exposition de la biocénose et de transfert vers le réseau trophique. Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent une augmentation des niveaux de contamination du biofilm par les PFAS de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne. L'amplitude de ce gradient est cependant moindre que pour la colonne d'eau et l'accumulation des PFAS dans le biofilm parait contrôlée par des facteurs environnementaux tels que la concentration en PFAS dissous ou la structure de la communauté de microorganismes constitutifs du biofilm. Ces résultats soulignent le potentiel d'accumulation des PFAS dans le biofilm mais illustrent également le manque actuel de connaissances sur les mécanismes régissant cette accumulation et la nécessité d'approfondir les processus mis en jeu et leurs facteurs de contrôle.

Le lien entre contamination du milieu et bioaccumulation des PFAS chez le chevaine a été exploré sur le site atelier du bassin de l'Orge, dans sa partie aval fortement urbanisée. Les résultats obtenus ont confirmé la distribution tissulaire atypique des PFAS chez les poissons et démontré l'intérêt relatif de la normalisation des concentrations par rapport à la teneur en protéines totales pour réduire la variabilité interindividuelle. Les teneurs du PFOS, largement majoritaire chez le chevaine, observées dans le muscle dorsal des individus prélevés de l'Orge en 2010 étaient systématiquement supérieures à la NQE fixée par la Directive 2013/39/UE. Ces travaux ont également permis de déterminer les valeurs de différents descripteurs de la bioaccumulation pour une large gamme de PFAS ; l'influence des caractéristiques structurales des PFAS (longueur de chaine et groupement polaire) sur ces descripteurs a été mise en évidence pour une large gamme de composés. Ces résultats ont ainsi apporté une contribution importante au paramétrage de modèles prédictifs du devenir des PFAS dans les hydrosystèmes car, en l'état actuel des connaissances, ces descripteurs ne peuvent être estimés qu'expérimentalement.

La compréhension du transfert des micropolluants vers les biocénoses aquatiques constitue un enjeu majeur pour l'évaluation du risque écotoxique associé à la présence de micropolluants dans les eaux de surface. Les travaux en cours dans le cadre du PIREN-Seine se focalisent principalement sur le transfert des PFAS dans le réseau trophique d'une rivière urbaine ; réalisé sur le site atelier de l'Orge, ce projet vise à étudier la bioamplification de ces composés mais également à estimer l'importance relative de facteurs autres que la position trophique dans la bioaccumulation du PFOS et des PFAS non réglementés à ce jour. Ces connaissances seront utiles à la mise en œuvre d'une approche graduée pour la surveillance de la qualité des milieux aquatiques dans le cadre de la Directive Cadre sur l'eau de l'Union Européenne.

Par ailleurs, un autre enjeu de recherche majeur réside dans l'amélioration de notre compréhension de la dynamique des PFAS dans les hydrosystèmes continentaux. Dans le cadre de la Zone Atelier Seine, une approche intégrée pourra être envisagée à différentes échelles spatiales : petits bassins versants périurbains ou urbains vs continuum fluvio-estuarien. L'objectif sera *i*) de mieux appréhender la dynamique des apports de PFAS et *ii*) de mieux hiérarchiser les facteurs de contrôle de la dynamique des PFAS dans les milieux récepteurs. Sur la Seine, une approche de modélisation pourra être développée sur la base du travail réalisé pour les alkylphénols dans le cadre du PIREN-Seine. Ce travail devra nécessairement prendre en compte les PFAS les plus réactifs, susceptibles d'être transformés en PFOS ou en carboxylates fluoroalkylés.

Conclusions générales

Les travaux engagés dans le cadre du PIREN-Seine ont permis d'apporter de nombreuses connaissances sur les trois familles de micropolluants citées dans ce fascicule, qu'il s'agisse de leur niveau d'imprégnation, de leur source et de leur dynamique dans le bassin de la Seine ou encore de leur impact sur la biocénose.

Des similitudes entre molécules

Même si les objectifs divergeaient sensiblement entre les études et que l'état d'avancement des travaux du PIREN-Seine diffère entre familles de molécules, ces travaux font ressortir plusieurs similitudes. D'une part, ils démontrent l'ubiquité de ces molécules dans nos environnements. L'utilisation de ces molécules depuis plusieurs décennies et leur généralisation de consommation ou d'utilisation dans les produits de notre quotidien a conduit à une diffusion généralisée de ces contaminants dans nos environnements. On les retrouve dans toutes les matrices environnementales, qu'il s'agisse du compartiment aquatique, atmosphérique et dans les sols. Les travaux engagés sur ces trois familles confirment cette contamination des hydrosystèmes continentaux dès les têtes de bassin versant. D'autre part, les travaux engagés ont mis en évidence des gradients de pollution selon l'urbanisation, témoignant de l'impact de l'agglomération parisienne sur la contamination de la Seine. Les profils longitudinaux ou les suivis en amont et en aval de Paris ont mis en évidence des gradients très marqués dans le cas des PFAS, et dans une moindre mesure pour certains résidus pharmaceutiques ou les alkylphénols.

Des situations contrastées au regard du cadre réglementaire

S'il n'existe actuellement pas de réglementation concernant les résidus médicamenteux dans le domaine de l'eau, à l'exception du diclofénac et de deux hormones inscrites sur la liste de vigilance (Directive 2013/39/UE, 2013), très peu de dépassements des valeurs seuils sont observés pour les alkylphénols (NP, OP). Pour le PFAS, le PFOS est actuellement le seul composé de cette famille à être inclus dans la Convention de Stockholm sur les POP et dans la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union Européenne. Sa concentration dans la Seine s'est avérée inférieure à la concentration maximale admissible mais systématiquement supérieure à la norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA) fixée par la Directive 2013/39/UE. Pour cette molécule, les teneurs musculaires en PFOS observées chez les chevaines de l'Orge sont systématiquement supérieures à la NQE fixée pour le biote. Ces observations posent la question du risque lié à ces molécules pour le biote.

Des enjeux différents selon les molécules

Les enjeux sont différents entre ces trois groupes de molécules. Si pour les alkylphénols les enjeux semblent limités suite à la faible fréquence des dépassements des NQE-MA, des enjeux plus importants apparaissent pour les PFAS suite aux concentrations observées dans les hydrosystèmes continentaux et dans les muscles de chevaines. Pour la colonne d'eau, la question des sources et de la dynamique de ces composés se pose donc pour appréhender les leviers d'une réduction. Pour le biote, des études complémentaires devront être menées pour renseigner les niveaux de contamination d'autres organismes modèles de la biocénose. Pour les résidus pharmaceutiques, l'antibiorésistance est aujourd'hui un défi majeur pour la société et au cœur des préoccupations. Les prochains travaux sur le bassin de la Seine vont s'intéresser à caractériser l'antibiorésistance, sa dispersion et les relations entre antibiorésistance, antibiotiques et autres micropolluants antibactériens.

Des perspectives communes : mieux cerner les sources diffuses et les dynamiques de ces contaminants dans les hydrosystèmes continentaux

Quelle que soit la famille de molécule, qu'il s'agisse des trois familles ici présentées ou plus généralement des familles de polluants étudiées dans le cadre du PIREN-Seine, une meilleure connaissance des sources diffuses de pollution apparait nécessaire pour mieux comprendre les origines et la dynamique de ces contaminants dans nos écosystèmes fluviaux. Dans ce contexte, des travaux ont été engagés dans le cadre du PIREN-Seine pour mieux appréhender la contamination par les apports atmosphériques et les stocks contenus dans les sols, et aussi sur la contribution de ces sources de contamination au flux à l'échelle du bassin versant. Malgré la contribution significative de ces travaux, certaines sources agricoles (effluents d'élevage, ruissellement agricole, etc.) ou urbaines (rejets de station d'épuration, rejets urbains de temps de pluie) restent assez mal documentées pour avoir une vision claire de leur contribution à l'échelle du bassin de la Seine.

Aujourd'hui, un véritable enjeu de recherche réside dans l'amélioration de notre compréhension de la dynamique de ces contaminants dans les hydrosystèmes continentaux. L'approche « bilan » à l'échelle de petit bassin versant ou à plus grande échelle spatiale permet de répondre pour partie à cet enjeu. Cette approche a été récemment mise en œuvre pour 5 familles de micropolluants à savoir les HAP, les PCB, les phtalates – objets du premier fascicule micropolluants –, les alkylphénols, mentionnés dans ce fascicule et les PBDE. Les premiers résultats obtenus grâce à cette approche permettent d'observer des schémas très contrastés entre les différents contaminants. S'il reste de nombreuses voies d'amélioration pour le calcul de ces flux, comme une meilleure prise en compte des variabilités spatio-temporelles à la fois des concentrations en polluants et des différents paramètres extérieurs, ce premier travail permet d'observer les ordres de grandeurs des flux de contaminants et d'identifier les principales sources émettrices vers le système Seine pour chacun des groupes étudiés. Aussi, ce bilan sur l'état des connaissances des concentrations dans les différents réservoirs servira de base de réflexion pour les prochains projets d'étude portant sur les micropolluants dans le bassin de la Seine.

La réalisation de ces bilans pointe cependant quelques lacunes dans les données à disposition. A titre d'exemple, très peu de données sont acquises au cours de crues, période au cours de laquelle une part significative des flux de polluants peut transiter dans les hydrosystèmes. Un manque de spatialisation des données est également observé.

Mise en perspective avec d'autres polluants ?

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 primordiale, d'une part parce que la Directive Cadre européenne sur l'Eau met l'accent sur la qualité biologique du milieu, et d'autre part parce que, conjointement, de forts stress, probablement d'origine chimique, commencent à être mesurés dans le milieu.

Ce fascicule s'est focalisé sur trois familles de polluants. A ce jour, il convient de mettre en perspective ces trois familles au regard du très large panel de molécules organiques, présentes et susceptibles d'être présentes dans nos milieux. Des analyses d'eau de surface en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution témoignent de la présence de plusieurs milliers de molécules dans les eaux de surface. La présence de ces nombreux polluants renvoie à la question de la priorisation des recherches sur ces différentes molécules selon leur intérêt scientifique, réglementaire ou sanitaire, mais aussi à la hiérarchisation des molécules selon les risques écotoxicologiques.

Références

> Ahrens, L., Taniyasu, S., Yeung, L.W.Y., Yamashita, N., Lam, P.K.S. and Ebinghaus, R. (2010) Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan. Chemosphere 79(3), 266-272.

> Andreu, V., Ferrer, E., Rubio, J.L., Font, G. and Pico, Y. (2007) Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry in soils treated with sewage sludges. Science of The Total Environment 378(1-2), 124-129.

> ANSM (2017) L'évolution des consommations d'antibiotiques en France entre 2000 et 2015, 36 pages.

> Ashton, D., Hilton, M. and Thomas, K.V. (2004) Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. Science of the Total Environment 333, 167-184.

> Bertin, D., Ferrari, B.J.D., Labadie, P., Sapin, A., Garric, J., Budzinski, H., Houde, M. and Babut, M. (2014) Bioaccumulation of perfluoroalkyl compounds in midge (Chironomus riparius) larvae exposed to sediment. Environmental Pollution 189(0), 27-34.

> Bischel, H.N., MacManus-Spencer, L.A. and Luthy, R.G. (2010) Noncovalent Interactions of Long-Chain Perfluoroalkyl Acids with Serum Albumin. Environmental Science & Technology 44(13), 5263-5269.

> Björklund, K., Cousins, A.P., Strömvall, A.-M. and Malmqvist, P.-A. (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. Science of the Total Environment 407, 4665-4672.

> Bressy, A., Gromaire, M.C., Lorgeoux, C. and Chebbo, G. (2011) Alkylphenols in atmospheric depositions and urban runoff. Water Science and Technology 63(4), 671-679.

> Bressy, A., Gromaire, M.C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F. and Chebbo, G. (2012) Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. Water Research, 6799-6810.

> Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A. and van Leeuwen, S.P.J. (2011) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. Integrated environmental assessment and management 7(4), 513-541.

> Burkhard, L., Cook, P. and Lukasewycz, M. (2005) Comparison of Biota-Sediment Accumulation Factors across Ecosystems. Environmental Science & Technology 39, 5716-5721.

> Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Lardy, S., Augagneur, S. and Budzinski, H. (2007) Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species Eurytemora affinis (Calanoid, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates. Chemosphere 70(2), 281-287.

> Chaumet-Riffaud, P. and Ronco, P. (1986) Pharmacologie générale, Heures de France, 10-18.

> Chevreuil, M., Blanchard, H., Dargnat, C., Gasperi, J., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Moreau, E., Ollivon, D., Teil, M.J. and Mouchel, J. (2009) La micropollution organique dans le basin de la Seine. N°9, F.P.-S. (ed), 68 pages.

> Cladière, M. (2012) Flux et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin de la Seine, Thèse de l'Université Paris-Est, 253 pages.

> Cousins, I.T., Staples, C.A., Klecka, G.M. and Mackay, D. (2002) A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. Human and Ecological Risk Assessment 8(5), 1107-1135.

> Dachs, J., Van Ry, D.A. and Eisenreich, S.J. (1999) Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary. Environmental Science & Technology 33, 2676-2679.

> Dinh, Q.T. (2012) Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire, Thèse de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes, 204 pages.

> Diniz, M.S., Salgado, R., Pereira, V.J., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, M.A.M. and Noronha, J.P. (2015) Ecotoxicity of ketoprofen, diclofenac, atenolol and their photolysis byproducts in zebrafish (Danio rerio). Science of the Total Environment 505, 282-289.

> Fechner, L.C. (2010) Acquisition de tolérance et modification de structure des communautés périphytiques : une réponse précoce à la pression urbaine dans les milieux aquatiques,Thèse de l'Université Paris Est, 362 pages.

> Ferrier-Battner, A. and Chahwakilian, P. (2012) Evolution comparée des ventes de médicaments dans 7 pays européens (2000 – 2011), LIR, Paris, 33 pages.

> Gasperi, J., Gromaire, M.C., Kafi, M., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2010) Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. Water Research 44(20), 5875-5886.

> Giesy, J.P., Kannan, K. (2002) Perfluorochemical surfactants in the environment. Environ. Sci. Technol. 36, 146A-152A.

> Giger, W. (2009) Hydrophilic and amphiphilic water pollutants: using advanced analytical methods for classic and emerging contaminants. Analytical and Bioanalytical Chemistry 393(1), 37-44.

> Gros, M., Petrović, M. and Barceló, D. (2008) Tracing Pharmaceutical Residues of Different Therapeutic Classes in Environmental Waters by Using Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Automated Library Searching. Analytical Chemistry 81, 898-912.

> Houde, F., DeBlois, C. and Berryman, D. (2002) Liquid chromatographic-tandem mass spectrometric determination of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenol carboxylic acids in surface water. Journal of Chromatography A 961, 245-256.

> Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. and Lester, J.N. (2007) The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment. Environmental Pollution 145, 738-744.

> Jones, P.D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J.L. and Giesy, J.P. (2003) Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. Environmental Toxicology and Chemistry 22(11), 2639-2649.

> Jonkers, N., Knepper, T.P. and De Voogt, P. (2001) Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. Environmental Science & Technology 35(2), 335-340.

> Jonkers, N., Kohler, H.-P.E., Dammshäuser, A. and Giger, W. (2009) Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. Environmental Pollution 157, 714-723.

> Kaartinen, L., Salonen, M., Älli, L. and Pyörälä, S. (1995) Pharmacokinetics of enrofloxacin after single intravenous, intramuscular and subcutaneous injections in lactating cows. Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics 18, 357-362.

> Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. and Guwy, A.J. (2009) The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. Water Research 43, 363-380.

> Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D. and Gobas, F. (2008) Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a Canadian Arctic marine food web. Environmental Science & Technology 42(19), 7069-7077.

> Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., Surridge, B., Hoover, D., Grace, R. and Gobas, F.A.P.C. (2009) Perfluoroalkyl Contaminants in an Arctic Marine Food Web: Trophic Magnification and Wildlife Exposure. Environmental Science & Technology 43(11), 4037-4043.

> Krafft, M.P. and Riess, J.G. (2014) Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability-Part one. Chemosphere 19(14), 01012-01011.

> Kümmerer K. (2003) Significance of antibiotics in the environment. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 52:5-7.

> Labadie, P. and Chevreuil, M. (2011) Biogeochemical dynamics of perfluorinated alkyl acids and sulfonates in the River Seine (Paris, France) under contrasting hydrological conditions. Environmental Pollution 159(12), 3634-3639.

> Lau, C. (2012) Perfluoroalkyl acids: Recent research highlights. Reproductive Toxicology 33(4), 405-409.

> Laverman, A.M., Cazier, T., Yan, C., Roose-Amsaleg, C., Petit, F., Garnier, J., and Berthe, T. (2015) Exposure to vancomycin causes a shift in the microbial community structure without affecting nitrate reduction rates in river sediments. Environ Sci Pollut Res. DOI 10.1007/s11356-015-4159-6.

> Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S. and Bidoglio, G. (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. Environmental Pollution 157(2), 561-568.

> Luebker, D.J., Hansen, K.J., Bass, N.M., Butenhoff, J.L. and Seacat, A.M. (2002) Interactions of flurochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. Toxicology 176(3), 175-185.

> Marcomini, A., Capel, P.D., Lichtensteiger, T., Brunner, P.H. and Giger, W. (1989a) Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills. Journal of Environmental Quality 18, 523-528.

> Marcomini, A., Capel, P.D., Lichtensteiger, T., Brunner, P.H. and Giger, W. (1989b) Behavior of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills. Journal of Envionmental Quality, 523–528.

> Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R. and Muir, D.C.G. (2003) Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (Oncorhynchus mykiss). Environmental Toxicology and Chemistry 22(1), 189-195.

> McLachlan, M.S., Holmstrom, K.E., Reth, M. and Berger, U. (2007) Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent. Environmental Science & Technology 41(21), 7260-7265.

> Moreau-Guigon, E., Labadie, P., Gasperi, J., Blanchard, M., Cladière, M., Teil, M., Tlili, K., Desportes, A., Bourges, C., Alliot, F., Lorgeoux, C. and Chevreuil, M. (2011) Diffusion de perturbateurs endocriniens par le compartiment atmosphérique et les amendements agricoles, contamination des sols et transferts hydriques : exemple des PCB, HAP, PBDE, alkylphénols, phtalates et du BPA, 34 pages.

> Munoz, G., Giraudel, J., Botta, F., Lestremau, F., Dévier, M., Budzinski, H. and Labadie, P. (2015) Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: a French nationwide survey. Science of the Total Environment 517, 48-56.

> Peng, H., Wei, Q., Wan, Y., Giesy, J.P., Li, L. and Hu, J. (2010) Tissue Distribution and Maternal Transfer of Poly- and Perfluorinated Compounds in Chinese Sturgeon (Acipenser sinensis): Implications for Reproductive Risk. Environmental Science & Technology 44(5), 1868-1874.

> Roose-Amsaleg, C., Yan, C., Hoang, A.M., Laverman, A.M. (2013) Chronic exposure of river sediments to environmentally relevant levels of tetracycline affects bacterial communities but not denitrification rates. Ecotoxicology 22, 1467-1478. doi: 10.1007/s10646-013-1133-2.

> Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M.J., Agüera, A. and Fernández-Alba, A.R. (2010) Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. Water Research 44, 578-588.

> Scheytt, T.J., Mersmann, P. and Heberer, T. (2006) Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. Journal of Contaminant Hydrology 83, 53-69.

> Servais, P. and Passerat, J. (2009) Antimicrobial resistance of fecal bacteria in waters of the Seine river watershed (France). Science of the Total Environment 408, 365-372.

> Servos, M.R. (1999) Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. Water Quality Research Journal of Canada 34(1), 123-177.

> Simcik, M.F. and Dorweiler, K.J. (2005) Ratio of perfluorochemical concentrations as a tracer of atmospheric deposition to surface waters. Environmental Science & Technology 39(22), 8678-8683.

> Staples, C.A., Dome, P.B., Klecka, G.M., Oblock, S.T. and Harris, L.R. (1998) A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. Chemosphere 36(10), 2149-2173.

> Stock, N.L., Furdui, V.I., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A. (2007a) Perfluoroalkyl contaminants in the canadian arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination. Environmental Science & Technology 41(10), 3529-3536.

> Stock, N.L., Martin, J.W., Ye, Y. and Mabury, S.A. (2007b) An undergraduate experiment of perfluorinated surfactants in for the measurement fish liver by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of Chemical Education 84(2), 310-311.

> Stock, N.L., Muir, D.C.G. and Mabury, S. (2009) Persistent Organic Pollutants, John Wiley & Sons, Ltd, 25-69.

> Tamtam, F. (2008) Sources et devenir des antibiotiques dans le bassin versant de la Seine Première approche pour une évaluation des risques environnementaux, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 243 pages.

> Tartu, S., Gabrielsen, G.W., Blévin, P., Ellis, H., Bustnes, J.O., Herzke, D., Chastel, O., 2014. Endocrine and Fitness Correlates of Long-Chain Perfluorinated Carboxylates Exposure in Arctic Breeding Black-Legged Kittiwakes. Environ. Sci. Technol. 48, 13504-13510.

> Teil, M.-J., Tlili, K., Blanchard, M., Labadie, P., Alliot, F. and Chevreuil, M. (2014) Polychlorinated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Phthalates in Roach from the Seine River Basin (France): Impact of Densely Urbanized Areas. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 66(1), 41-57.

> Thevenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonte, P., Colin, J.-L., de Ponteves, C. and Meybeck, M. (2007) Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. Science of The Total Environment, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed - Seine Special Issue 375(1-3), 180-203.

> Thiele-Bruhn, S. (2003) Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 166, 145-167.

> Thurman E.M., Dietze J.E. and Scribner E.A., (2002). Occurrence of antibiotics in water from fish hatcheries. USGS Fact Sheet 120-02, 4 pages.

> Tlili, K. (2011) Contamination de l'environnement francilien par les Ether de biphényl polybromés (PBDE) impact sur la qualité de l'atmosphère et des écosystèmes aquatiques, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 218 pages.

> Van Ry, D.A., Dachs, J., Gigliotti, C.L., Brunciak, P.A., Nelson, E.D. and Eisenreich, S.J. (2000) Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary. Environmental Science & Technology 34, 2410-2417.

> Zhang, Y.Z., Song, X.F., Kondoh, A., Xia, J. and Tang, C.Y. (2011) Behavior, mass inventories and modeling evaluation of xenobiotic endocrine-disrupting chemicals along an urban receiving wastewater river in Henan Province, China. Water Research 45(1), 292-302.

Glossaire

- **Adsorption :** phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.
- **Aérobie :** se dit d'un organisme ou d'un objet ayant besoin de dioxygène pour exister, se reproduire ou fonctionner.
- **Aliphatique :** classe d'hydrocarbures qui, par opposition aux composés aromatiques, ne vérifient pas les règles d'aromaticité de Hückel.
- **Amphiphile :** se dit d'une espèce chimique lorsqu'elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.
- **Antibiorésistance :** capacité d'un micro-organisme à résister aux effets des antibiotiques.
- **Anti-hypertenseur :** classe de médicaments qui sont administrés pour réduire l'hypertension artérielle. Synonyme : Hypotenseur.
- **Attaque nucléophile :** attaque d'un anion ou d'une molécule présentant un doublet libre sur un atome de carbone appauvri en électrons.
- **Bactérie commensale :** bactérie vivant aux dépends d'un organisme hôte mais ne lui causant pas de dommage.
- **Bactérie entérique :** bactérie présente naturellement dans les intestins et/ou le colon.
- **Benthique :** relatif au fond de l'eau, qu'elle soit douce ou de mer.
- **Bioaccumulation :** capacité de certains organismes vivants à absorber et à concentrer certaines substances chimiques dans tout ou une partie de leur organisme.
- **Biocénose :** ensemble des êtres vivants coexistant dans un espace écologique donné, ainsi que leurs organisations et interactions.
- **Biodégradation :** décomposition de matières organiques par des micro-organismes comme les bactéries, les champignons ou les algues.
- **Biofilm :** communauté multicellulaire de micro-organismes adhérant entre eux et à une surface, et marquée par la sécrétion d'une matrice adhésive et protectrice. Il se forme généralement dans l'eau ou en milieu aqueux.
- **Biote :** ensemble des organismes vivants présents dans un habitat, un lieu ou une région précise.
- **Boues urbaines ou boue d'épuration :** principaux déchets produits par une station d'épuration à partir des effluents liquides. Ces sédiments résiduaires sont surtout constitués de bactéries mortes et de matière organique minéralisée.
- **Coefficient de partage (K_d, K_{oc}) :** rapport des activités chimiques d'un soluté entre deux phases.
- **Effluent :** désigne les eaux usées domestiques et urbaines et, par extension, les eaux usées issues des procédés industriels.
- **Eléments traces métalliques :** éléments métalliques naturellement présents en quantité variable dans les sols, dont certains sont indispensables aux organismes qui y vivent.
- **Exopolymère :** substance produite par un organisme vivant et sécrétée dans l'environnement.
- **Exutoire pluvial :** ouverture ou conduit permettant de collecter et d'évacuer les eaux de pluie.
- **Hydrophobe :** se dit d'un composé qui repousse ou est repoussé par l'eau.

- **Hydrophile :** se dit d'un composé qui attire ou est attiré par l'eau, et pouvant s'y lier.
- **Lentique :** relatif aux eaux stagnantes, comme les lacs et les étangs.
- **Lessivage :** transport d'éléments par l'eau de pluie ruisselant sur les sols.
- **Lipophobe :** se dit d'un composé qui repousse ou est repoussé par les graisses et/ou l'huile.
- **Lipophile :** se dit d'un composé qui est attiré par la graisse et/ou l'huile et pouvant s'y lier.
- **Log K_{ow} :** logarithme du coefficient de partage eau/octanol, ou mesure de la solubilité différentielle de composés chimiques dans deux solvants.
- **Lotique :** relatif à des eaux courantes d'une certaine vitesse, comme les rivières.
- **Métaboliser :** assimiler par l'ensemble des réactions biochimiques qui se produisent au sein de la matière vivante.
- **Métabolite :** composé organique intermédiaire ou issu du métabolisme (Ex : glucose).
- **Milieu récepteur :** lieu où sont déversées les eaux épurées ou non : rivière, lac, étang, fossé, mer, etc.
- **Organisme modèle :** espèce étudiée de manière approfondie pour comprendre un phénomène biologique particulier, en supposant que les résultats de ces expériences seront partiellement valables pour la connaissance d'autres organismes.
- **Pélagique :** relatif à la colonne d'eau, qu'elle soit douce ou de mer, excluant les côtes et le fond.
- **Périphyton :** mélange complexe d'algues, de cyanobactéries, de champignons et microbes hétérotrophes et de détritus.
- **Perturbateur endocrinien :** molécule ou agent chimique ayant des propriétés hormono-mimétiques et pouvant agir sur l'équilibre hormonal des espèces, causant des anomalies physiologiques, notamment reproductives.
- **Phase particulaire/Phase dissoute :** état dans lequel un élément chimique peut-être retrouvé dans un liquide, sous forme de particule, ou dissoute au sein du liquide.
- **Potentiel œstrogénique :** capacité d'une substance chimique à mimer l'action des œstrogènes.
- **Précurseur :** composé participant à une réaction qui produit un ou plusieurs autres composés.
- **Réseau trophique :** ensemble de chaînes alimentaires reliées entre elles au sein d'un écosystème et par lesquelles l'énergie et la biomasse circulent.
- **Retardateur de flamme :** composé chimique ayant la capacité de diminuer l'inflammabilité d'un matériau.
- **Stress oxydatif ou stress oxydant :** agression des constituants d'une cellule, due aux espèces réactives oxygénées et aux espèces réactives oxygénées et azotées oxydantes.
- **Surfactant ou tensio-actif :** composé modifiant la tension superficielle entre deux surfaces. Les agents mouillants sont un exemple de surfactant.
- **Surverses unitaires de temps de pluie :** évacuations par débordement à la partie supérieure d'une cuve ou d'un bassin par temps de pluie.
- **Temps de demi-vie :** temps mis par une substance (molécule, médicament ou autre) pour perdre la moitié de son activité pharmacologique ou physiologique.
- **Tête de bassin versant :** partie amont des bassins versants qui, en zone de relief notamment, sont le plus souvent moins exposés aux pressions anthropiques que les parties aval et qui constituent des secteurs de référence à préserver.
- **Ubiquité :** capacité pour un élément d'être présent en tout lieu ou en plusieurs lieux simultanément.
- **Xénobiotique :** substance présente dans un organisme vivant mais qui lui est étrangère, il n'est ni produit par l'organisme lui-même, ni par son alimentation naturelle.

Sigles

- **4-NP :** para-nonylphénol
- **4-t-OP :** para-tertiaire octylphénol
- **ANSM :** Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé
- **APnEC :** acides alkylphénoxy polyéthoxy acétiques
- **APnEO :** alkylphénols polyéthoxylés
- **BAF :** facteurs de bioaccumulation
- **BCF :** facteur de bioconcentration
- **BPA :** bisphénol A
- **BSAF :** facteurs d'accumulation biote/sédiment
- **CAPnEC :** alkylphénols dicarboxylés
- **DCE :** Directive-Cadre sur l'eau
- **EH :** équivalents-habitants
- **FBC :** facteurs de bioaccumulation
- **HAP :** hydrocarbures aromatiques polycycliques
- **Kh :** constante de Henry
- **KH :** constante de Henry
- **MES :** matière en suspension
- **MO :** matière organique
- **NP :** nonylphénol
- **NPnEC :** acide nonylphénoxy acétique
- **NPnEO :** nonylphénol éthoxylé
- **NQE :** norme de qualité environnementale
- **NQE-MA :** norme de qualité environnementale moyenne annuelle
- **OP :** octylphénol
- **OPUR :** Observatoire des polluants urbains
- **PBDE :** éthers de biphényles polybromés, ou polybromodiphényléther
- **PCB :** polychlorobiphényles
- **PFAS :** composés per- et poly-fluoroalkylés
- **PFOA :** acide perfluorooctanoïque
- **PFOS :** acide perfluorooctane sulfonique
- **POP :** polluants organiques persistants
- **PPARα :** récepteur activé par les proliférateurs de peroxysomes
- **PVC :** polychlorure de vinyle
- **RAT :** retombées atmosphériques totales
- **REACH :** Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals
- **SDAGE :** Schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux
- **SIAAP :** Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne
- **STEP :** station d'épuration
- **SUTP :** surverses unitaires de temps de pluie
- **TBBPA :** tétrabromobisphénol A

Notes

Notes

Cet ouvrage est édité par la cellule transfert des connaissances du PIREN-Seine, et son contenu est issu des recherches menées au sein du programme. Sauf mention contraire, les productions du PIREN-Seine sont régies par licence Creative Communs CC-BY-NC-SA v4.0 ou ultérieure (pas d'utilisation commerciale, partage des conditions initiales à l'identique).

Editeur :

ARCEAU-IdF 2018

Création graphique et impression :

www.idbleue.com

Crédits photos :

Photo de couverture © serpla/Depositphotos ; p.6 © ryanking999/Depositphotos ; p.10 © JanPietruszka/Depositphotos ; p.28 © Voyagerix/Depositphotos ; p.39 © Xofc ; p.46 © belchonock/Depositphotos ; p.64 © boonsom/Depositphotos ; pp. 8, 42, 44 : domaine public ; pp. 9, 15, 27, 40 © PIREN-Seine

PIREN Seine

ZA Zone Atelier
LTER FRANCE SEINE

Le **PIREN-Seine** est un programme de recherche interdisciplinaire en environnement dont l'objectif est de développer une vision d'ensemble du fonctionnement du bassin versant de la Seine et de la société humaine qui l'investit, pour permettre une meilleure gestion qualitative et quantitative de la ressource en eau. Il est l'un des programmes composant la Zone Atelier Seine du CNRS.

La *cellule transfert des connaissances* a pour but de valoriser les productions de savoirs scientifiques issues des recherches du **PIREN-Seine**, et de favoriser la mise à disposition de ces informations à un large public, des professionnels de la gestion de l'eau aux élus en passant par les usagers. Soutenue par l'Agence de l'eau Seine-Normandie et l'EPTB Seine Grands Lacs, et animée depuis octobre 2016 par l'association ARCEAU-IdF, cette cellule répond à une forte volonté de la part des chercheurs de participer au transfert des savoirs scientifiques et techniques vers la société civile. Elle est ainsi chargée de la rédaction et de l'édition de documents thématiques, de la mise en ligne de contenus scientifiques adaptés à la fois aux professionnels et au grand public, et de la mise en place d'ateliers de co-réflexion du programme.

La collection de fascicules du **PIREN-Seine** analyse différents aspects du fonctionnement du bassin de la Seine, correspondant aux multiples domaines de recherche du programme. Ils s'adressent à tous les publics concernés par l'analyse et la gestion du bassin versant de la Seine et des problématiques environnementales et humaines qui y sont liées. Tous ces fascicules sont disponibles en téléchargement gratuit au format PDF sur le site du programme. Une première série de neuf fascicules a été publiée en 2009. En 2011, six nouveaux titres sont venus enrichir la collection. En 2017, la production des fascicules reprend avec une nouvelle collection, pour permettre aux acteurs du domaine de l'eau et de l'environnement de rester informés des dernières recherches scientifiques menées par le **PIREN-Seine**.

Pour plus d'information,
retrouvez-nous sur :
www.piren-seine.fr

ISBN 978-2-490463-03-9
9782490463039

PIREN Seine Transfert

Les partenaires du PIREN-Seine