



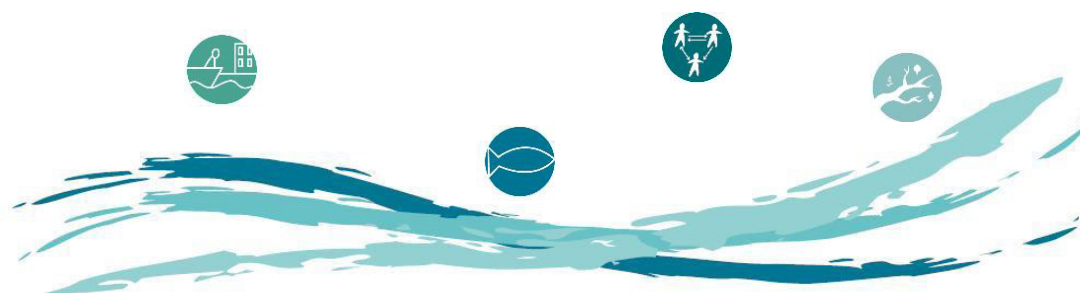
Programme PIREN-Seine

Rapport de synthèse 2011-2015

Volume 5

“Contamination sur le long terme”

Direction et secrétariat :
UMR CNRS 7619 Metis
Université P&M Curie
Tour 56, 3e étage, boîte 105
4, place Jussieu
75252 Paris cedex 05



Programme PIREN-Seine

Rapport de synthèse phase 6 (2011-2015)

Axe 5

“Contamination à longue échelle de temps”

Sommaire général

« Contamination à longue échelle de temps » : Introduction générale.....	3
Transferts du bisphénol A et des phtalates à l'échelle du bassin élémentaire de la Charmoise.....	7
Sources, flux et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine.....	25
Contamination de l'atmosphère par les composés perturbateurs endocriniens en Ile-de-France.....	75
Contamination des sols franciliens par les éléments métalliques et les micropolluants organiques.....	93
Dynamique des métaux dans l'Orge : développement d'un indicateur de la pression urbaine.....	123
La dynamique du zinc dans les rivières du bassin de la Seine.....	137

« Contamination à longue échelle de temps » : Introduction générale¹

Johnny Gaspéri^{1*}, Sophie Ayrault², Elodie Moreau-Guigon³

¹ LEESU, Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

² LSCE, CEA-CNRS-UVSQ/IPSL, campus CNRS, avenue de la terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette.

³ UMR METIS 7619, UPMC/CNRS/EPHE, Tour 46/56 4ème ét., 4 place Jussieu 75005 Paris.

* gasperi@u-pec.fr

Les contaminations vues à grande échelle de temps constituent une problématique étudiée depuis plusieurs années par les équipes du PIREN-Seine, à travers, par exemple, le temps de réponse des nappes phréatiques à un changement de pratique agricole ou le cycle anthropique du plomb. Elles sont aujourd'hui au cœur de préoccupations telles que la gestion des sols industriels pollués ou la présence de nombreux contaminants dans les milieux récepteurs (exemple des PCB dans nos fleuves). Ces préoccupations renvoient à des questions sur les stocks de polluants à longue échelle de temps et sur leur dynamique. Ces stocks potentiellement mobilisables joueront un rôle, à plus ou moins long terme, sur l'atteinte du bon état chimique imposé par la Directive Cadre sur l'Eau. Ils nous confèrent aussi un point de vue éclairant sur ce que nous laissons aux générations futures.

Les études menées lors des phases précédentes avaient montré que si les contaminations en aval de l'agglomération parisienne ont globalement diminué de façon significative, celles dans les zones amont, en grande majorité rurales, n'ont pas diminué de façon aussi significative pour tous les polluants. Pour des composés « historiques » comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), on observe une contamination des cours d'eau bien en amont de la zone urbaine. Pour des composés plus récemment étudiés dans le cadre du PIREN-Seine (phtalates, bisphénol A, alkylphénols, polybromodiphényl éthers), on observe des concentrations amont de niveau proche de celles observées dans les zones aval. Ce constat soulève deux interrogations qui ont guidé la construction de la phase VI. La première est relative à l'origine de ces molécules très en amont du bassin de la Seine et de leur rémanence. La seconde question se réfère aux stocks de polluants qui se sont accumulés au sein des différents compartiments (atmosphère, sols, nappes) et à la dynamique de ces stocks.

Pour répondre à ces interrogations, nous avons proposé d'étudier les stocks de polluants et d'évaluer leurs émissions. Nous avons porté notre attention sur les stocks mal connus et mal maîtrisés qui conduisent à une pollution diffuse et durable. Ces stocks peuvent être constitués par les sols, les sédiments du lit mineur et du lit majeur, les zones de dépôts de déchets divers (décharges plus ou moins contrôlées, sites et sols pollués, friches industrielles, remblais ...) et des produits en usage dans la ville (émissions des bâtiments). Les autres points d'émissions, plus ponctuels et mieux identifiés, (les stations d'épuration, les rejets urbains de temps de pluie ...) ont été également pris en compte, dans le but d'évaluer la part des pollutions diffuses et des sources ponctuelles dans la contamination de longue durée du bassin. Globalement, ces études nous ont donné des pistes pour évaluer les contraintes

¹ En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :

Gaspéri J., Ayrault S., Moreau-Guigon E., (2016) – Introduction générale. Dans « Contamination à longue échelle de temps », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

temporelles du retour au bon état chimique.

L'objectif général du projet « Contamination à longue échelle de temps » du PIREN-VI a été centré autour de l'étude de la dynamique actuelle de circulation des contaminants dans le continuum atmosphère – sol- rivière, pour mieux en appréhender les mécanismes de stockage. L'ensemble du projet s'est articulé autour de quatre actions, liées entre elles par les processus de transfert dans le continuum atmosphère-sol-rivière et par la rémanence des molécules dans ces compartiments.

1. Circulation et transfert des polluants à l'échelle de trois petits bassins versants
2. Emissions atmosphériques à grande échelle, dépôts et contamination des sols
3. Dynamique des sédiments dans le lit mineur
4. Contamination à long terme du lit majeur

Pour ce thème, sept rapports de synthèse sont ici présentés. Ils ne sont pas exhaustifs de l'ensemble des travaux du projet et présentent les éléments les plus aboutis des travaux effectués pendant la Phase 6.

1. Circulation et transfert des polluants à l'échelle de trois petits bassins versants

Dans cette action, trois bassins versants complémentaires ont été considérés : l'Orgeval, Bure (site pour l'étude du stockage des déchets radioactifs de l'Andra) et la Charmoise. Afin de mieux appréhender la contamination des zones amont, cette action a pour objectifs de : (1) de cerner les mécanismes de transfert de contaminants de l'atmosphère à l'exutoire de petits bassins versants (dépôt et exportation de polluants), (2) de comprendre à cette échelle la rémanence de nombreuses molécules organiques, (3) de bien cerner le rôle des apports atmosphériques dans la circulation des polluants. Trois synthèses ont été rédigées :

- **Cas des HAP et des bassins versants amont par Gateuille et al.**
- Transferts du bisphénol A et des phtalates à l'échelle du bassin élémentaire de la Charmoise par Tran et al.
- Sources, flux et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine par Cladière et al.

2. Emissions atmosphériques à grande échelle, dépôts et contamination des sols

Les objectifs de cette action sont : (1) d'améliorer les connaissances sur les émissions atmosphériques à grande échelle, (2) de cartographier la contamination des sols pour évaluer la zone sur laquelle la pression urbaine s'exerce et la disponibilité environnementale des polluants. Deux synthèses sont proposées :

- Contamination de l'atmosphère par les composés perturbateurs endocriniens en Ile-de-France par Moreau-Guigon et al.
- Contamination des sols franciliens par les éléments métalliques et les micropolluants organiques par Gasperi et al.

3. Dynamique des sédiments dans le lit mineur

L'objectif de cette action est l'étude des processus de formation/dissolution des phases réactives (diagenèse précoce) dans le sédiment afin d'évaluer le temps de résidence des polluants, en particulier métalliques, dans les sédiments du lit mineur. Il se focalise sur plusieurs métaux dont le fer, le zinc et le plomb. Deux synthèses sont ici proposées

- Dynamique des métaux dans l'Orge : développement d'un indicateur de la pression urbaine » par Le Pape et al.

- La dynamique du zinc dans les rivières du bassin de la Seine par Bonnot et al.

4. Contamination à long terme du lit majeur

Notre démarche a été guidée par une méthodologie commune d'étude des stockages sur le long terme et le développement d'observatoires tels que ceux proposés sur les petits bassins amont, sans pour autant nous focaliser sur un polluant ou sur une famille de polluants, afin d'assurer la pérennité des méthodologies et l'acquisition de banques d'échantillons, capables de répondre aux questions actuelles mais aussi futures.

Le projet « Contamination à longue échelle de temps » a évolué en concertation avec les autres axes proposés dans la Phase VI du PIREN-Seine. Ainsi, l'érosion (le transfert de particules dans les bassins versants, action 1) et l'étude du transfert et des stocks de pesticides ont été des points communs avec l'axe « Quelle agriculture pour demain ? ». Les sites retenus pour l'étude de la dynamique des sédiments (action 3) ont été, en partie, communs avec les sites instrumentés par l'axe « Biogéochimie de l'axe fluvial ». En retour, l'axe « Contamination » a contribué à définir l'état actuel de la contamination sur les sites suivis par l'axe « Biogéochimie de l'axe fluvial », ainsi que par l'axe « Ecologie et Ecotoxicologie ». Enfin, des interactions ont eu lieu avec l'axe transversal « Cartographie historique » (action 4) par l'exploitation des sites de carottage déjà identifiés (Lorgeoux et al., in prep) et la reconnaissance de sites potentiellement favorables à la sédimentation. Notons enfin que des essais de carottage ont eu lieu sur des sites amont (Marne, Orge, notamment, sans succès – sédimentation non « datable »).

- Cas des HAP et des bassins versants amont par Gateuille et al.

Transferts du bisphénol A et des phtalates à l'échelle du bassin élémentaire de la Charmoise²

Tran Bich Chau, Teil Marie-Jeanne, Blanchard Martine, Moreau-Guigon Elodie,
Alliot Fabrice, Chevreuil Marc*

EPHE, UMR 7619 METIS (UPMC - Univ Paris 06 / CNRS / EPHE), 4 place
Jussieu, 75252, Paris Cedex 05, France

* *marc.chevreuil@upmc.fr*

Sommaire

1	Introduction	7
2	Présentation de l'étude.....	8
3	Niveaux de contamination et transferts de plastifiants à l'échelle du bassin versant élémentaire de la Charmoise	9
4	Contamination des dépôts atmosphériques totaux.....	20
5	Bilan des apports et de l'exportation de plastifiants à l'échelle du bassin versant élémentaire de la Charmoise	21
6	Conclusions	22
7	Références bibliographiques.....	23

1 Introduction

Durant ces vingt dernières années, une succession d'études expérimentales et épidémiologiques ont démontré que de nombreux produits chimiques présents dans notre quotidien sont susceptibles d'interférer avec nos systèmes endocriniens et ainsi de nuire à notre santé. Ces produits perturbateurs endocriniens (PE), font déjà l'objet d'interdictions et de régulations d'usage. C'est le cas du bisphénol A (BPA) et des phtalate alkyl esters (PAE). Cependant certains de ces composés restent largement utilisés dans la fabrication de nombreux produits de consommation courante.

Les PAE présentent diverses applications dans la vie quotidienne, comme l'industrie automobile, les revêtements pour sols et murs, les équipements médicaux, les médicaments, les emballages alimentaires, les produits cosmétiques. Le di-éthylhexyl phtalate (DEHP) peut atteindre jusqu'à 50% de la composition du PVC et n'est pas chimiquement lié aux polymères. Il peut ainsi être libéré dans l'environnement tout à la fois ou successivement lors de : la production de PVC, l'utilisation du produit final, le stockage, l'élimination ou même les activités de recyclage.

² En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :

Tran Bich C., Teil M.J., Blanchard M., Moreau-Guigon E., Alliot F., Chevreuil M., (2016) – Transferts du bisphénol A et des phtalates à l'échelle du bassin élémentaire de la Charmoise. Dans « Contamination à longue échelle de temps », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

Bien que très étudié dans les années 1930 pour ses propriétés estrogéniques, le BPA ne fut jamais utilisé comme œstrogène de synthèse du fait de la découverte du diéthylstilbestrol. En 1960 débute son utilisation massive dans l'industrie du plastique. Le BPA est utilisé pour la production de polycarbonate et contrairement aux PAE, chimiquement lié aux polymères. Cependant, après hydrolyse, il est libéré dans l'environnement lors de la production de polycarbonate et aussi de l'utilisation de produits manufacturés.

Les PAE et le BPA sont susceptibles de se lier aux récepteurs spécifiques des hormones ou de modifier leur synthèse et leur métabolisme (Akingbemi, 2004). L'exposition à ces composés a été associée à des niveaux d'hormones perturbés, des effets néfastes sur la reproduction (en particulier sur la fertilité masculine), des pubertés précoces, une augmentation de l'incidence des maladies chroniques et un rôle potentiel dans le développement de cancers (Moore et al, 2002). Une dose journalière admissible (DJA) de 0,05 mg/kg de poids corporel a été recommandée en 2005 pour le BPA et le DEHP par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA).

Le BPA est interdit dans les biberons et autorisé par l'UE dans les plastiques en contact alimentaire avec une limite de migration spécifique de 0,6 mg par kg de nourriture (directive 2011/8 / CE). En France, suite à la loi n ° 2012-1442, la fabrication, l'importation, l'exportation et la commercialisation de tout emballage contenant du BPA dans la distribution alimentaire, doit cesser au 1^{er} Janvier 2015.

Enfin, le DEHP fait partie de la liste des substances dangereuses prioritaires inscrites dans la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et sa concentration dans l'eau suivie en moyenne annuelle (norme de qualité environnementale - NQE) ne doit pas dépasser 1,3 mg L⁻¹.

2 Présentation de l'étude

Nos objectifs ont été :

- de renseigner l'importance et la dynamique des apports en plastifiants (PAE et BPA) au réseau d'assainissement et leur devenir après traitement des eaux usées dans une station d'épuration recevant des rejets domestiques et hospitaliers (STEP de Fontenay les Briis – Essonne, France).
- d'évaluer l'impact du rejet de cette STEP sur la contamination de l'eau du cours d'eau élémentaire de la Charmoise (Figure 1).
- de caractériser l'impact de l'épandage des boues de la STEP sur la contamination d'un sol agricole du même bassin.
- de déterminer en parallèle l'apport de contaminants par les dépôts atmosphériques sur ce bassin.
- de réaliser ainsi un bilan global des apports et de l'exportation de plastifiants à l'échelle d'un bassin versant élémentaire du bassin de l'Orge.

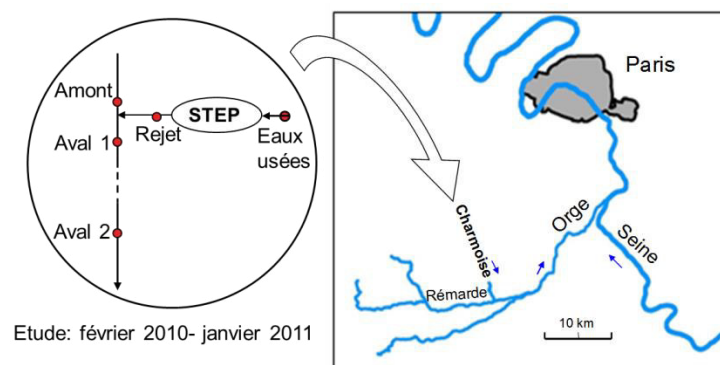


Figure 1. Bassin versant de la Charmoise et localisation des points de prélèvement

Ce bassin élémentaire est équipé d'un réseau séparatif et la STEP fonctionne avec une filière biologique à boues activées (bassin combiné aération/décantation), correspondant à une capacité de 5000 équivalents habitants /1000 m³/jour (300 à 550 m³/jour traités). Les boues produites sont déshydratées sur lit de sable et stockées sous abri jusqu'à leur épandage sur des parcelles agricoles situées sur la commune de Fontenay-les-Briis.

3 Niveaux de contamination et transferts de plastifiants à l'échelle du bassin versant élémentaire de la Charmoise

3.1 Transferts des plastifiants par l'assainissement en zone rurale

Le BPA et les PAE ont toujours été détectés dans les eaux usées entrant dans la STEP avec des concentrations élevées, excepté le DnOP (Figure 2). Les concentrations moyennes de l'eau brute étaient de 4 µg de L⁻¹ pour le BPA et allaient de 0,7 µg L⁻¹ à 33,3 µg L⁻¹ pour les différents PAE, le DEHP et le DINP étant les plus abondants (30% et 25%, respectivement), suivis par le DIDP (21%) et le DiBP (9%), les proportions étant en accord avec leur consommation (DEHP > DiNP > DiDP > DiBP).

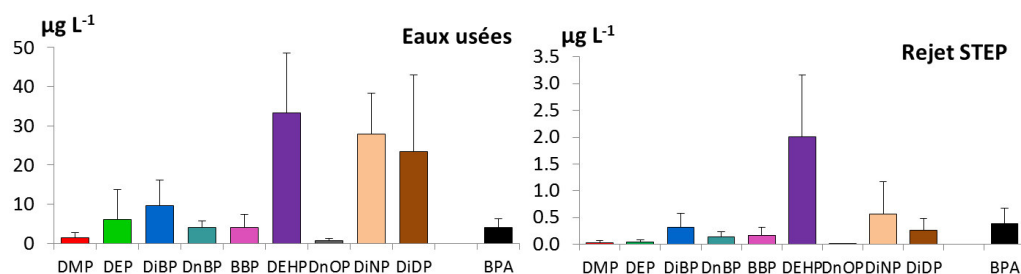


Figure 2. Concentrations en BPA et PAE dans les eaux usées et le rejet de la STEP de Fontenay-les-Briis

Les concentrations sont considérablement plus faibles dans le rejet de STEP avec des facteurs moyens d'élimination de 90% à 98%, les valeurs respectives dans les eaux épurées étant de $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ pour le BPA et de $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$ pour la $\Sigma 9\text{PAE}$ (Figure 3).

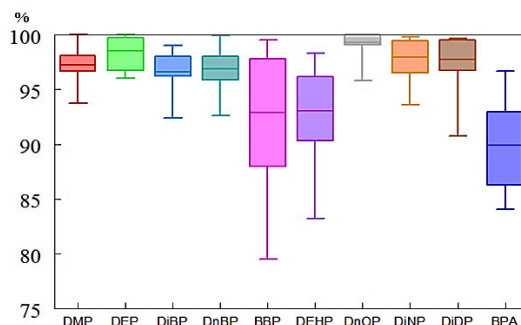


Figure 3. Rendement moyen d'élimination des PAE et du BPA dans la STEP.

Les composés sont éliminés au cours du traitement combiné « décantation + biodégradation » conduisant simultanément à l'élimination de 95% de la charge en particules. Le BPA faiblement adsorbé (6%) en regard du DEHP (78%), est seulement partiellement éliminé par décantation (Tableau 1. Bilan de l'élimination des PAE et du BPA par la STEP). Les concentrations moyennes de BPA dans la phase dissoute, diminuent de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ pour les eaux usées à $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ pour le rejet de STEP. Samaras et al (2013) ont rapporté que le mécanisme d'accumulation du BPA dans les boues était d'importance mineure et que son élimination en STEP était principalement due à sa biodégradation.

De même, pour le DMP et le DEP majoritairement distribués dans la phase dissoute, la décantation a joué un rôle mineur. Pour ces PAE, la volatilisation et la biodégradation représentent les principales voies d'élimination. En effet, le DMP, DEP, DnBP et DiBP, sont rapidement dégradés sous conditions aérobies par des bactéries ubiquistes telles que *Pseudomonas fluorescens* (Zeng et al, 2004). Par ailleurs, l'efficacité d'élimination du BPA par la STEP a varié en fonction de la température tout au long de l'année, contrairement à celle du DEHP pour lequel la température jouant un rôle mineur à long terme sur son adsorption aux particules.

Tableau 1. Bilan de l'élimination des PAE et du BPA par la STEP

Composé	Rendement	Rétention	Elimination (%)
	eau (%)	boues (%)	Dégradation/volatilisation
BPA, DMP, DEP	> 90	5	≈ 85
DiBP, DnBP	> 90	15	≈ 75
BBP	> 90	45	≈ 55
DEHP, DnOP, DiNP, DiDP	> 90	75	≈ 15

3.2 Impact sur la contamination de la Charmoise

3.2.1 Qualité de l'eau brute

En dépit de la chute des concentrations en sortie de STEP, les PAE et le BPA sont néanmoins rejetés dans la Charmoise (Figure 4. Concentrations en BPA et DEHP dans l'eau brute de la Charmoise ($\mu\text{g L}^{-1}$) et débit de la rivière (L s^{-1})). Les concentrations de BPA, en amont du rejet de STEP, sont restées faibles ($2,2 \text{ ng L}^{-1}$ à 175 ng L^{-1}) du fait de sources limitées en milieu rural. A l'aval immédiat du rejet (Aval 1), elles ont été multipliées par 4 par rapport à l'amont et une corrélation ($p < 0,01$) a été observée entre les concentrations dans le rejet de STEP et dans la rivière. Puis les concentrations ont diminué de 2 fois à l'aval éloigné (Aval 2). Trois mécanismes sont à évoquer i) la dilution par des apports d'eau latéraux entre les 2 points aval, ii) la photo-dégradation, iii) la biodégradation, iiiii) la sédimentation de matières en suspension.

De plus, les variations annuelles du BPA aux 3 sites montrent un cycle saisonnier avec des concentrations élevées en hiver lorsque le débit de la rivière était maximal (Figure 4). En raison de la configuration étroite et peu profonde de la Charmoise, deux paramètres peuvent interférer avec le sort des plastifiants i) une augmentation durant l'été des activités de biodégradation par les microorganismes aussi bien dans la STEP que dans la rivière ii) la photo-dégradation plus élevée en été.

Dans la Charmoise, les PAE ont été détectés aux 3 sites. Le DEHP est resté prépondérant sans jamais dépasser la NEQ de $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ avec une concentration moyenne en aval immédiat du rejet, de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. En été, des concentrations élevées de DEHP jusqu'à $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ont été temporairement rencontrées, indiquant une eau de mauvaise qualité. Cependant, nos valeurs de DEHP maximales au rejet de STEP, sont restées deux fois plus faibles que la valeur de la « predicted environmental concentration » (PEC) de $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ déterminée pour l'eau de rivière (Naito et al, 2006).

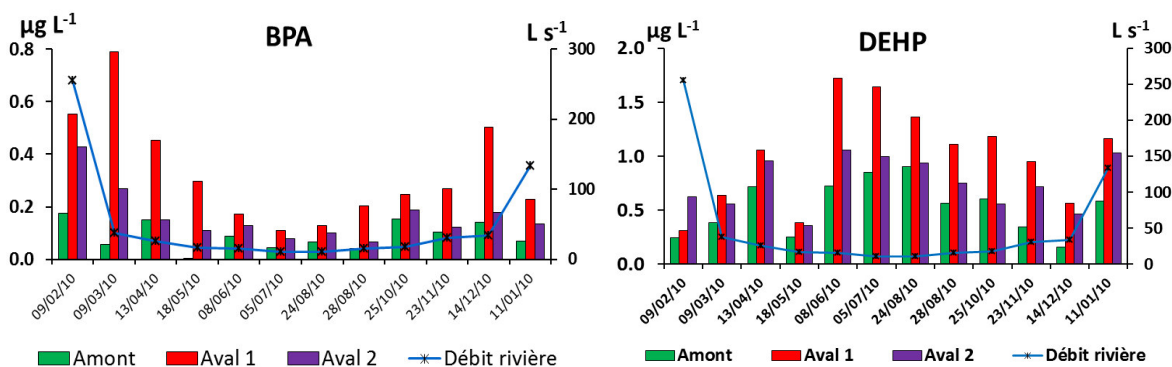


Figure 4. Concentrations en BPA et DEHP dans l'eau brute de la Charmoise ($\mu\text{g L}^{-1}$) et débit (L s^{-1}).

Les variations spatiales des concentrations de PAE ont affiché la même tendance que le BPA mais à un niveau de concentration plus élevé et avec une amplitude inférieure (Figure 4). Tout d'abord, le DEHP a montré des concentrations relativement élevées, même en amont du rejet en raison de sources diffuses d'origine atmosphérique et agricole. En effet, des concentrations en $\Sigma 9\text{PAE}$ variant de 1369 à 2377 ng L^{-1} ont été mesurées dans les retombées atmosphériques à Fontenay-les-Briis pour la même période alors qu'elles n'étaient que de 2.7 ng L^{-1} pour le BPA. A l'aval du rejet de la STEP, les

concentrations en DEHP étaient deux fois plus élevées qu'en amont et comparables à celles de l'aval éloigné.

Ainsi, le BPA et le DEHP ont montré des évolutions différentes dans le bassin de la Charmoise. En amont le BPA est présent à des concentrations plus faibles et plus stables que le DEHP. En aval du rejet de STEP, parmi les paramètres environnementaux qui contrôlent le comportement du BPA dans l'eau de la rivière, les processus de dégradation dépendant de la température semblent prévaloir contre les conditions hydrologiques avec une concentration minimale en été dans des conditions de basses eaux. Simultanément, de faibles concentrations de BPA dans le rejet ont été observées à cette période.

Les concentrations de DEHP en amont étaient 4 fois plus élevées en été qu'en hiver dans des conditions de basses eaux. De plus, en aval du rejet de STEP, une augmentation d'un facteur 6 a été observée en été, le débit de sortie de STEP étant alors de même niveau que celui de l'écoulement de la rivière (Figure 4). En outre, l'efficacité d'élimination du DEHP par la STEP restant stable tout au long de l'année, une moindre dilution du rejet de STEP pourrait être évoquée pour expliquer les niveaux de DEHP élevés en été, celui-ci étant alors la principale source d'apport de DEHP à la rivière.

Ainsi les concentrations du BPA et des PAE présentent des variations saisonnières. Pour le BPA, elles sont plus faibles en été, probablement en relation avec une augmentation de la dégradation de ce composé. A l'opposé, les PAE présentent des niveaux plus élevés en été en raison de la moindre dilution des apports relativement constants de la STEP.

3.2.2 Qualité des MES et du sédiment

Les PAE de masse moléculaire élevée, sont stables et peu biodégradables dans l'environnement, en particulier le DEHP, qui prévaut dans les MES du rejet de STEP. Ainsi, le DEHP est le composé prédominant, suivi par le DINP, le DIDP et le DiBP.

Les teneurs en plastifiants dans les MES de la Charmoise en aval du rejet, montrent un impact important de la STEP. Les niveaux de BPA et de Σ 9PAE ont augmenté d'amont en aval du point de rejet, respectivement d'un facteur 2 et 3,6 (de 22 à 45 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour la Σ 9PAE et de 0.9 à 2.4 ng g^{-1} PS pour le BPA).

Toutefois, les niveaux de BPA et de Σ 9PAE dans les MES en aval immédiat du rejet, étaient 5 et 9 fois plus faibles que dans le rejet lui-même (396 contre 45 $\mu\text{g g}^{-1}$ PS pour la Σ 9PAE et 305 contre 59 ng g^{-1} PS pour le BPA), correspondant à une dilution des particules du rejet dans la rivière (Figure 5). En effet, les proportions de PAE en phase particulaire (en % du total) dans la Charmoise en aval du rejet, étaient plus faibles que dans le rejet de STEP lui-même.

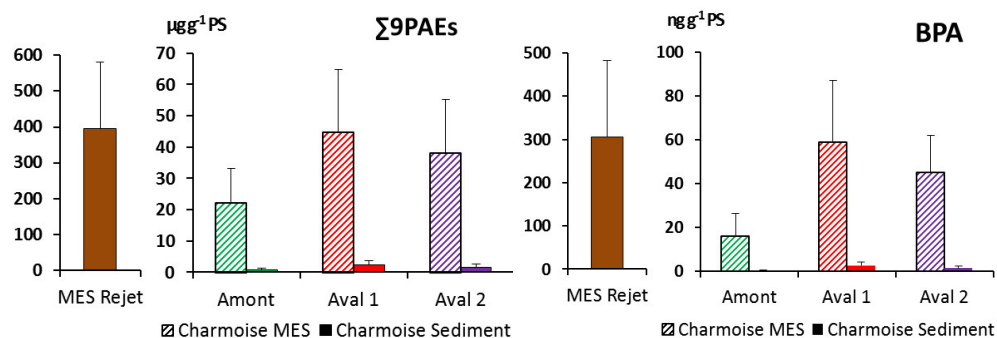


Figure 5. Teneurs en PAE (µg g⁻¹ PS) et en BPA (ng g⁻¹ PS) moyenne ± SD dans les MES du rejet de STEP, les MES (hachuré) et le sédiment (plein) de la Charmoise en amont, aval proche (Aval 1) et aval éloigné (Aval 2) du rejet de STEP.

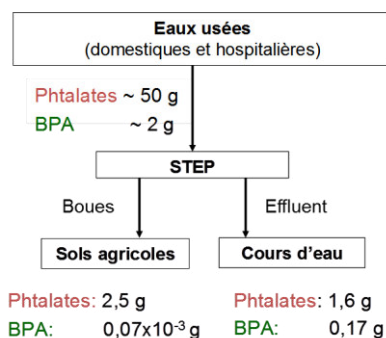
A l'aval éloigné du rejet, les teneurs en contaminants dans les MES ont diminué, en relation avec une sédimentation des particules et confirmant un processus de dilution par des apports latéraux entre les 2 sites aval (la concentration en MES dans la Charmoise ayant chuté de 44 à 29 mg L⁻¹ entre ces 2 sites).

Des variations saisonnières ont été observées pour le BPA et les PAE, avec des niveaux de BPA minimaux et de PAE maximaux en été. Pendant cette période, la profondeur de la colonne d'eau était faible avec un fort ensoleillement favorisant la biodégradation favorisée par la température de l'eau plus élevée et la photo-dégradation. Ainsi, le BPA est moins stable dans l'environnement que les PAE avec une demi-vie de 0,4 à 1,1 jours dans l'eau, contre 44 à 548 jours, pour le DEHP (Suzuki et al, 2004; Staples et al, 1998).

3.3 Bilan des flux journaliers en PAE et BPA par l'assainissement dans le bassin de la Charmoisee

Après traitement, une quantité résiduelle de contaminants dans les eaux de sortie de STEP présente un flux de 1.6 g/jour pour les PAE et de 0.17 g/jour pour le BPA déversé dans la Charmoise.

Ainsi, 75% des PAE correspondant à 6.4 g/jour et 5 % du BPA à seulement 0.18 mg/jour, sont éliminés des eaux usées vers les boues résiduaires qui sont ultérieurement épandues sur les sols agricoles proches de la STEP.



3.4 Impact de la contamination de la Charmoise sur le biote

Les teneurs moyennes en PAE ($\mu\text{g g}^{-1}\text{PS}$) et en BPA ($\text{ng g}^{-1}\text{PS}$) chez un crustacé, le gammare (*Gammarus pulex*) et chez un poisson cobitidé, la loche franche (*Nemacheilus barbatulus*), prélevés en aval éloigné du rejet de STEP en 2010-2011 sont présentées sur la Figure 6.

Le gammare a montré une contamination globale en PAE deux fois plus élevée que la loche, avec cependant, des distributions similaires. Le DEHP a été le composé prépondérant chez les deux espèces, suivi du DiNP, du DiDP et du DiBP.

Le BPA a présenté des teneurs du même ordre de grandeur chez le gammare et chez la loche qui étaient inférieures à celles des PAE d'un facteur 10. La faible concentration de ce composé dans l'eau de surface ne signifie pas son absence dans les organismes aquatiques. Takahashi et al. (2003) ont trouvé des niveaux de BPA $< 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ dans l'eau rivière mais de 2 à $8,8 \text{ ng g}^{-1}$ poids frais dans le périphyton et de $0,3$ à 12 ng g^{-1} poids frais dans le benthos. En outre, Belfroid et al. (2002) ont rapporté des niveaux de BPA de 2 à $75 \text{ ng g}^{-1}\text{PS}$ dans le foie et de 1 à $11 \text{ ng g}^{-1}\text{PS}$ dans le muscle de brème (*Abramis brama*) avec des concentrations dans l'eau de surface de $0,01$ à $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ seulement.

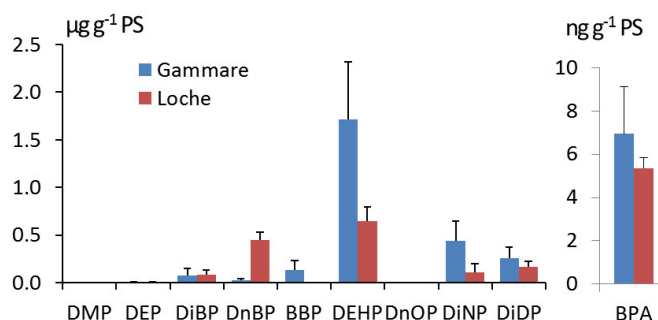


Figure 6. Teneurs en PAE et en BPA chez le gammare et la loche.

La contamination de l'eau de surface et du sédiment peut conduire à une accumulation des plastifiants dans les organismes aquatiques. Le bioaccumulation factor (BAF) et le biote-sédiment accumulation factor (BSAF) de ces composés ont été calculés selon les formules suivantes:

$$\text{BAF} = [\text{teneur } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ PS organisme}] / [\text{concentration } \mu\text{g L}^{-1} \text{ eau brute}]$$

$$\text{BSAF} = [\text{teneur } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ PS organisme}] / [\text{teneur } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ PS sédiment}]$$

Les valeurs de BAF pour le DEHP sont plus élevées chez le gammare que chez la loche d'un facteur 3 (Tableau 2. Facteur de bioaccumulation (BAF) en L kg^{-1} et facteur d'accumulation biote/sédiment (BSAF) des plastifiants dans le gammare et la loche.). Ce résultat pourrait être expliqué par des capacités métaboliques de détoxification moins développées chez les invertébrés. Par ailleurs, le BAF du DEHP de la loche est du même ordre de grandeur que celui du gardon d'une étude antérieure (Dargnat, 2008).

Le BSAF est supérieur chez le gammare pour la plupart des composés (d'un facteur 4 pour le DEHP) ceci pouvant être relié au mode de vie benthique de ce crustacé.

Le DEHP, le DiDP, le DiNP et le BBP sont les molécules qui possèdent le plus fort BAF, le DMP et le DnOP n'ayant pu être quantifiés dans les gammars. Dans le programme REACH, des expériences de bioconcentration chez le Poisson montrent qu'une substance qui a une valeur de BAF > 2000 traduit

un potentiel de bioaccumulation moyen et un BAF > 5000, place la substance dans la catégorie « très bioaccumulable » (Inoue et al. 2012).

Tableau 2. Facteur de bioaccumulation (BAF) en $L\ kg^{-1}$ et facteur d'accumulation biote/sédiment (BSAF) des plastifiants dans le gammare et la loche.

	Gammare		Loche	
	BAF	BSAF	BAF	BSAF
DMP	-			
DEP	167	1,2	140	0,7
DiBP	349	2,2	222	2,6
DnBP	437	3,3	321	1,9
BBP	1589	0,1		
DEHP	2646	3,9	886	1.1
DnOP	-			
DiNP	1347	1,9	236	0.3
DiDP	1442	1,0	372	0.5
BPA	58	7,9	21	2,5

3.5 Impact de l'épandage de boues sur une parcelle de sol agricole du bassin de la Charmoise

3.5.1 Qualité des boues

La contamination des boues résulte de la prévalence du DEHP, suivi du DiNP à des teneurs allant de quelques $\mu g\ kg^{-1}$ à quelques centaines de $\mu g\ kg^{-1}$ PS (Figure 7). Le BPA présente des teneurs très faibles (en moyenne < 1 $ng\ kg^{-1}$ PS). Les teneurs en plastifiants ont varié en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, le DEHP, DiNP et DiDP étant fortement piégés en raison de leur log Kow élevé. Les teneurs individuelles des boues sont ici conformes à la distribution de ces composés en phase particulaire dans les eaux usées. Une valeur limite pour la teneur du DEHP de 100 $mg\ kg^{-1}$ dans les boues à usage agricole, a été proposée par un comité de travail de l'Union européenne (Document de travail sur les boues, troisième projet, le 27 Avril 2000, <http://www.ewa-online.eu/comments.html>. Accessed 13 March 2015).

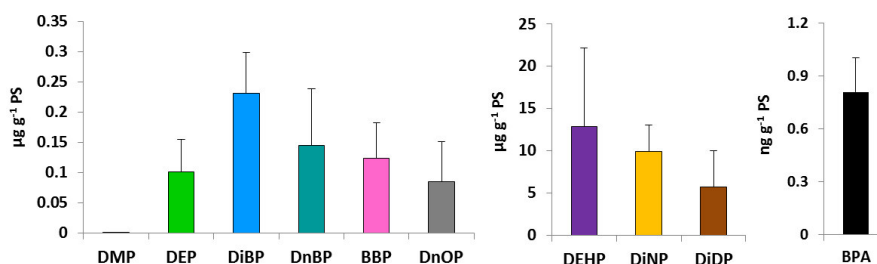


Figure 7. Taux moyens de PAE ($\mu\text{g kg}^{-1}$ PS) et de BPA (ng kg^{-1} PS) dans les boues déshydratées de la STEP de Fontenay-les-Briis

3.5.2 Devenir des plastifiants dans le sol d'une parcelle agricole au cours du temps

Les teneurs de contaminants dans le sol avant l'épandage des boues étaient très faibles avec une valeur maximale de $29 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS pour le DEHP et $< \text{LQ}$ pour le BPA (Figure 8).

Dans le sol avant épandage, la distribution des PAE a présenté une forte proportion de DEP, de DiBP et de DnBP, ces composés plus volatils et largement présents dans l'air ambiant pouvant être apportés au sol par les retombées atmosphériques et le ruissellement de surface (Figure 9).

Après épandage, la distribution des PAE dans l'horizon 0 - 20 cm du sol de la parcelle agricole et dans la boue épandue étaient comparables avec un enrichissement en PAE de masse moléculaire élevée dans le sol (Figure 8 et Figure 9). Le composé principal était le DEHP, avec la séquence suivante: DEHP > DiNP > DiDP > DiBP > DnBP.

L'impact de l'épandage des boues urbaines sur le sol d'une parcelle agricole est à l'origine de teneurs plus élevées en PAE les plus lourds, dans la couche superficielle (0-20 cm) que dans la profondeur. En revanche, des composés plus mobiles et plus solubles : DEP, DiBP et DnBP, deviennent plus abondants en profondeur.

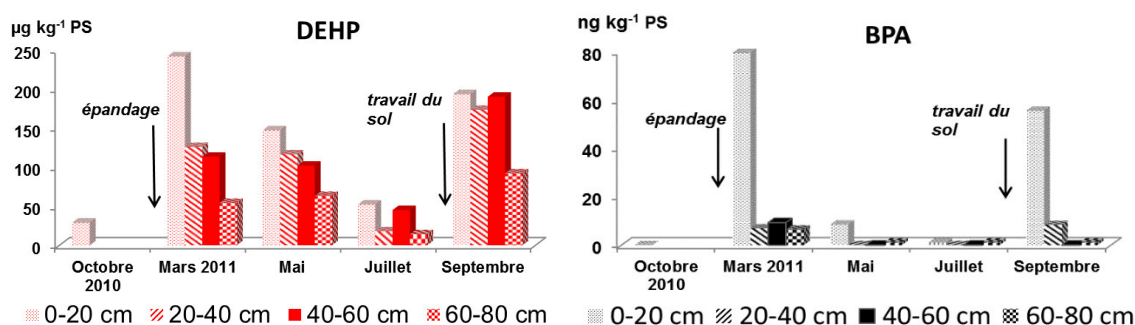


Figure 8. Evolution du DEHP ($\mu\text{g kg}^{-1}$ PS) et du BPA (ng kg^{-1} PS), dans 4 horizons d'une parcelle agricole épandue.

Après l'épandage des boues, les teneurs en DEHP dans l'horizon de surface du sol ont été 8 fois plus élevées (29 contre $242 \mu\text{g kg}^{-1}$ PS). Une variation dans le temps, correspondant à une diminution d'un facteur deux a été observée entre le printemps et l'été. De même, une forte augmentation de DEHP (10 fois) a été mesurée en France dans des champs de culture de maïs expérimentaux pendant la période après épandage de boues d'épuration (Patureau et al., 2007).

Des niveaux de BPA très faibles ont été mesurés dans tous les échantillons, de <LQ à 79 ng kg⁻¹ PS. Une augmentation de 79 fois a été observée dans l'horizon de surface après épandage de boues (<LQ contre 79 ng kg⁻¹ PS). Des niveaux de BPA plus élevés, de 0,7 à 4,6 µg kg⁻¹ PS, ont été rapportés pour l'horizon de surface (0-10 cm) de sols agricoles en Espagne (Sánchez-Brunete et al., 2009).

En Septembre 2011, les échantillons effectués après travail du sol ont présenté, une augmentation de 55 fois du BPA et de 3,7 fois des PAE dans l'horizon de surface (*Figure 8*). Dans le même sol agricole, le comportement des antibiotiques avait montré un phénomène similaire, à savoir, les parcelles modifiées les plus anciennes affichaient les niveaux d'antibiotiques les plus élevés (Dinh 2012). L'homogénéisation des sols agricoles par le labour pourrait conduire à une libération de résidus liés peu extractibles entraînant ainsi une augmentation des teneurs en plastifiants dans les différents horizons du sol, les résidus liés de BPA semblant plus importants et/ou plus facilement remobilisables que pour les PAE. La teneur moyenne du DEHP prenant en compte les quatre horizons étudiés était de 134 µg kg⁻¹ PS après épandage contre 162 µg kg⁻¹ PS après labour. Au contraire, pour le BPA, le contenu était plus élevé après épandage (25,5 ng kg⁻¹ PS) qu'après labour (16,0 ng kg⁻¹ PS) ce qui pourrait s'expliquer par une stabilité plus faible de ce composé que celle du DEHP dans le sol agricole.

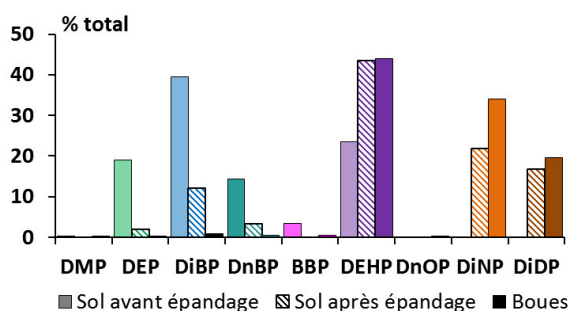


Figure 9. Distribution des PAE (% du total) dans la boue de STEP et dans l'horizon 0 – 20 cm d'une parcelle agricole avant et après épandage

3.5.3 Distribution des plastifiants dans le sol d'une parcelle agricole en fonction de la profondeur

La distribution des PAE dans les différents horizons du sol (*Figure 10*, a montré que pour les composés de poids moléculaire élevé, les plus fortes teneurs étaient rencontrées dans l'horizon de surface 0 - 20 cm). Des profils similaires ont été observés pour le DEHP et DnBP dans des sols amendés et de prairie au Danemark (Vikelsøe et al., 2002). Les PAE avec des Kow élevés ont présenté une faible mobilité dans le sol en raison de leur tendance à s'adsorber sur les particules, en particulier dans l'horizon de surface enrichi en matière organique (MO) après l'épandage des boues. En outre, le log Koc de ces composés, allant de 5,5 à 6,8, est en faveur de leur liaison à la MO. A l'opposé, les PAE de faible poids moléculaire (DMP, DEP, DIBP et DnBP) étaient aussi les plus mobiles et par conséquent, plus abondants dans la profondeur du sol.

Le BPA a également été rencontré au niveau le plus élevé dans l'horizon de surface ce qui pourrait être expliqué en partie, par sa valeur de log Koc élevée, de 2,7 à 3,1 (Ivashechkin et al., 2004). En effet, des expériences d'adsorption sur sol en laboratoire ont indiqué une faible mobilité du BPA (Fent et al., 2003). En outre, le BPA n'a pas été détecté dans le sol pendant la période d'été (Juillet 2011) probablement en raison d'une biodégradation plus élevée en période chaude.

Les processus de adsorption peuvent avoir lieu à la fois avec la phase solide du sol (Von Oepen et al., 1991) et avec la MO dissoute (Spark et Swift, 2002), la rétention des composés résultant de

mécanismes d'adsorption à la surface des particules et des processus de migration à l'intérieur des agrégats (Pignatello 1999) par diffusion à travers les nanopores (Wauchope et al., 2002). La structure comme la taille des particules (argile, limon) et la teneur en MO des sols influencent le transfert des composés. Vikelsøe et al (2002) ont observé une rétention maximale de DEHP dans les sols en présence d'argile dans les couches supérieures. En outre, l'intensité et la nature des interactions avec la fraction organique varie en fonction de sa composition et des propriétés chimiques des molécules. De plus, la fraction minérale dans les argiles ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$), participe également à cette rétention (Vischetti et al., 2010). L'horizon supérieur du sol agricole enrichi en MO par les boues d'épuration peut donc avoir une capacité de rétention supérieure à celle de l'horizon profond, le potentiel d'adsorption des PAE étant corrélée à sa teneur en MO du sol (Rhind et al 2013; Niu et al. 2014).

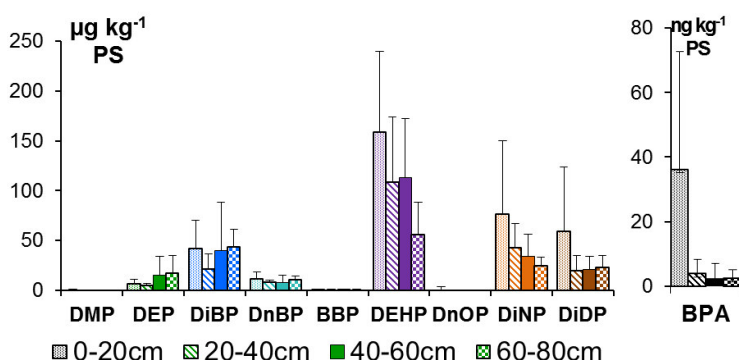


Figure 10. Teneur moyenne ($n = 4$) en PAE ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{PS}$) et en BPA ($\text{ng kg}^{-1} \text{PS}$) dans plusieurs horizons d'une parcelle agricole épandue

Les caractéristiques du sol agricole déterminées pour les horizons 0 - 30 cm et 50 - 80 cm, ont présenté une texture générale argilo limoneuse (Tableau 3). L'horizon de surface a été caractérisé par les plus hauts niveaux de MO et de carbone organique, liés à l'épandage de boues. En outre, les sables et les limons grossiers étaient plus abondants dans l'horizon de surface, tandis que les argiles ont présenté une répartition inverse.

Tableau 3. Caractéristiques du sol

	Horizon	
	0-30 cm	50-80 cm
Densité g cm ⁻³	1.67	1.78
Granulométrie g kg ⁻¹		
	172	323
- Argiles (< 2 µm)	221	277
- Limons fins (2/20 µm)	325	275
- Limons grossiers (20/50 µm)	239	107
- Sables fins (50/200 µm)	43	18
- Sables grossiers (200/2000 µm)		
Matière volatile à 550 °C (g/100g)	4.4	4.9
Matière organique (g kg ⁻¹)	18.2	6.5
Carbone organique (g kg ⁻¹)	10.5	3.8

Ainsi, bien que les matériaux adsorbants que sont les argiles ou les limons de particules de petite taille aient été plus abondants en profondeur, la proportion élevée de MO et de carbone organique à la surface, semble être le facteur principal contrôlant la migration des contaminants dans le sol.

3.5.4 Estimation de la demi-vie et de la PEC des plastifiants dans le sol agricole

Nous avons estimé une demi-vie pour le DEHP à partir de sa disparition dans l'horizon 0 - 20 cm pour la période post-épandage jusqu'à celle de travail du sol. La valeur de 64 jours qui a été calculée, est cohérente avec des données de la littérature de 42 à 126 jours (Erhardt and Prueß 2001). En effet, le DEHP présente une faible dégradation de seulement 10% en 70 jours à 20°C (Cartwright et al. 2000).

Une valeur de 36 jours pour le BPA confirme notre hypothèse de sa plus grande biodégradabilité dans le sol. Cousins et al (2002) ont rapporté une valeur plus faible de 4,5 jours. Cependant, Ying and Kookana (2005) ont montré que bien que le BPA se dégrade rapidement dans le sol en 7 jours sous conditions aérobies, une faible dégradation est observée en conditions anaérobies durant les 70 jours de son étude.

Une « Predictive Environnementale Concentration » dans les sols agricoles (PEC du sol) a été calculée à partir des teneurs en composés dans les boues d'épuration sachant que le règlement relatif à l'épandage des boues d'épuration en France autorise une application maximale de 30 tonnes de matière sèche par hectare tous les 10 ans (décret 97-1133). Cette quantité correspond à 0,3 g par cm² appliqué sur l'horizon de surface (0-20 cm) soit un volume de 20 cm³ de boues.

La teneur en DEHP des boues épandues en novembre 2010 était de 33 µg g⁻¹ PS qui correspondait à 10 µg du DEHP par volume de boues de 20 cm³. La densité des terres agricoles pour l'horizon de surface étant de 1,67 g cm⁻³ (Tableau 3), le poids de 20 cm³ de sol a été estimé à 33,4 g. La PEC pour le DEHP s'est théoriquement élevé à 0,3 µg g⁻¹ PS. La teneur expérimentale dans le sol amendé étant de 0,16 µg

g⁻¹ PS cela suggère une dégradation significative du DEHP dans ce sol et/ou la formation de résidus non extractibles, comme cela a déjà été démontré pour les pesticides (Barriuso et al, 2008).

Nos valeurs sont ici très inférieures à la PEC du DEHP de 2,6 pg g⁻¹ PS donnée par le modèle UESES pour les sols agricoles amendés avec des boues d'épuration (Risk Assessment Report Union européenne CAS N ° 117-81-7). Cette PEC dans les sols agricoles à partir de modèles EUSES, avait été estimé sur la base des contributions suivantes: 2,5% par la production, 2,5% en emploi industriel, 32% par l'emploi de produits finis et 63% par le traitement des déchets.

4 Contamination des dépôts atmosphériques totaux

A l'échelle globale ou continentale, l'atmosphère constitue un vecteur majeur pour le transfert de nombreux composés organiques persistants. Les dépôts atmosphériques sur le bassin versant de la Charmoise présentent des concentrations de BPA de l'ordre de quelques ng L⁻¹ (41 ng L⁻¹ en moyenne) et de PAE de quelques centaines de ng L⁻¹. (de 1369 à 2377 ng L⁻¹ en $\sum$ 9 PAE). Les concentrations du BPA ont été du même ordre que celles du DEP et du BBP et du DiDP. Le profil de répartition en PAE indique que le DEHP demeure le composé prépondérant (48% du total) avec une concentration moyenne de 909 ng L⁻¹ suivi du DiBP (23%) et du DiNP (17%).

Aux Pays-Bas, Peters et al. (2008) ont montré des concentrations de BPA dans les retombées atmosphériques de 6 à 130 ng L⁻¹ et de PAE à des concentrations relativement supérieures (DMP : 40 ng L⁻¹, DEP : 183 ng L⁻¹, DiBP : 696 ng L⁻¹, DBP : 425 ng L⁻¹, BBP : 164 ng L⁻¹, DEHP : 2370 ng L⁻¹, DnOP : 204 ng L⁻¹, DiNP : 2347 ng L⁻¹ et DiDP <100 ng L⁻¹).

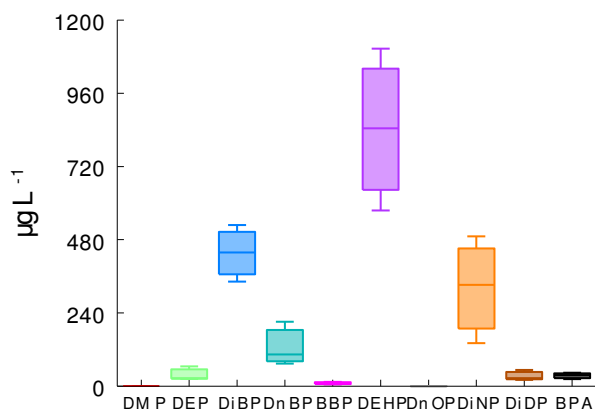


Figure 11. Concentrations du BPA et des PAE dans les dépôts atmosphériques à Fontenay-les-Briis.

5 Bilan des apports et de l'exportation de plastifiants à l'échelle du bassin versant élémentaire de la Charmoise

Les mesures effectuées dans différents compartiments ont permis d'estimer l'équilibre entrée/sortie pour les plastifiants à l'échelle du bassin versant rural de la Charmoise par les trois voies principales que sont les rejets de STEP, l'épandage des boues et les dépôts atmosphériques. Pour estimer les apports en BPA et PAE par les dépôts atmosphériques, la quantité de pluie cumulée (715,4 mm, données Météo – France à Fontenay-les-Briis) de février 2010 à janvier 2011 a été utilisée ainsi que la surface du bassin versant de la Charmoise (10,5 km²).

Pour les PAE, les principaux intrants aux eaux de surface ont été le dépôt atmosphérique (90%), tandis que pour le BPA, la contribution la plus élevée a été le rejet de STEP (Figure 12). Les PAE sont des composés semi-volatils et qui ont un temps de résidence atmosphérique supérieur à celui du BPA et peuvent donc subir des transports à plus longue distance.

La Commission OSPAR (2006) a rapporté que les sources ponctuelles de PAE représentent seulement 5 à 10% du rejet dans l'environnement. Les sources diffuses sont beaucoup plus importantes (90 à 95%) et comprennent les émissions de PAE lors de l'utilisation des produits finis ainsi que la dégradation des déchets (décharges, véhicules de démantèlement). En Suède, il a été estimé que 91% des rejets industriels de PAE se font sous forme d'émissions atmosphériques contre seulement 7% sous forme de rejets liquides.

Le BPA est rencontré dans les effluents d'industries métallurgiques, chimiques et de papeteries. Une autre source ponctuelle importante est l'émission lors de la mise en décharge et l'incinération de produits finis. Cette émission a été estimée à plus de 75 tonnes par an aux Etats-Unis, sur la base de l'incinération incontrôlée des déchets ménagers. En outre, son émission a été observée lors de l'incinération de circuits imprimés à partir de déchets électroniques. Une concentration élevée (3610 µg L⁻¹) de BPA a ainsi été déterminé dans le lixiviat d'un site d'enfouissement en Allemagne, la dégradation des déchets en plastique enterrés, constituant la principale contribution à ces niveaux élevés. Les sources diffuses sont liées à l'usage domestique de produits contenant du BPA, comme lors de la pulvérisation de peinture. De leurs différentes sources de dispersion, les PAE et le BPA peuvent être émis dans l'air puis incorporés dans les retombées atmosphériques.

Cependant, à l'exutoire de la rivière, le bilan de charge de masse pour le BPA était plus élevé qu'en entrée. Ce résultat suggère une sous-estimation des apports par ruissellement, même en zone rurale. À l'échelle de ce sous bassin, les eaux pluviales n'ont pas été prises en compte, ce qui conduit à une sous-estimation des apports de plastifiants à la rivière. Une étude précédente, réalisée dans le bassin de l'Orge équipé d'un système séparatif, a montré une augmentation des concentrations en PAE, en conditions de fort débit, liée à des processus de ruissellement (Teil et al., 2013).

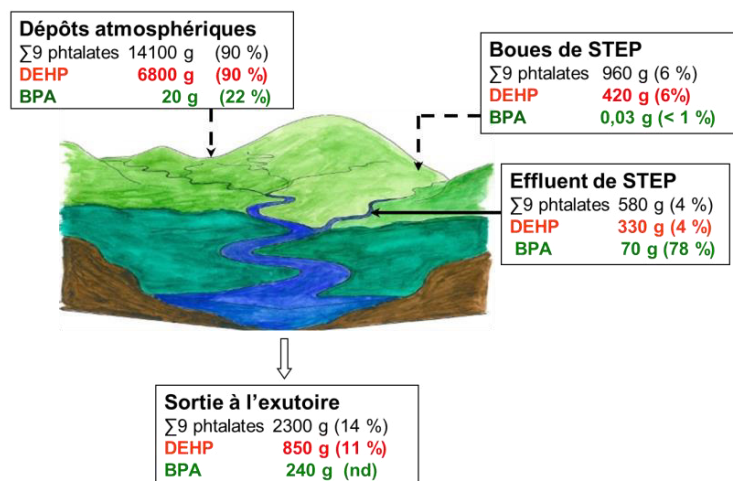


Figure 12. Estimation des apports annuels (g/an) en BPA et PAE au bassin versant de la Charmoise

6 Conclusions

L'ubiquité des plastifiants dans les eaux de surface et les eaux usées a été démontrée. L'épuration des eaux usées par le système décantation/biodégradation de la STEP est efficace avec un rendement supérieur à 90%. Le comportement des plastifiants dans le bassin élémentaire de la Charmoise montre un cycle saisonnier dans les eaux de surface avec des valeurs en période chaude plus faibles pour le BPA et à l'inverse plus élevées pour les PAE en relation avec la biodégradation élevée pour le BPA et un facteur hydrologique de concentration pour les PAE. Le BPA et les composés légers de PAE sont plus abondants en phase dissoute qu'en phase particulaire à l'opposé des composés lourds de PAE (DEHP, DiNP, DiDP). Une dissipation rapide des apports a lieu en rivière dans colonne d'eau et le sédiment. Toutefois, deux indicateurs biologiques, crustacé et poisson, sont contaminés par les deux groupes chimiques. L'épandage des boues de STEP présente un impact limité sur la qualité du sol agricole. L'atmosphère semble un vecteur majeur pour les PAE et moindre pour le BPA. La mobilité des plastifiants à travers le sol agricole diffère en relation avec leur solubilité et leur affinité pour la MO. Le bilan de masse des contaminants à l'échelle du bassin de la Charmoise montre que pour le BPA, les rejets d'assainissement sont très inférieurs à l'exportation à l'exutoire. En ce qui concerne le DEHP les dépôts atmosphériques sont supérieurs aux rejets de l'assainissement à l'inverse du BPA.

L'étude des transferts de plastifiants à l'échelle de bassins versants de plus grandes dimensions permettrait de compléter notre compréhension de leur devenir dans l'environnement. Le développement de la caractérisation des modalités de percolation et d'exportation à partir de sols contaminés en conditions contrôlées permettrait de mieux appréhender leur diffusion. Enfin, l'étude du potentiel de dégradation des PAE et du BPA par des microorganismes dans des matrices liquides ou solides, constituerait une approche à développer en parallèle.

7 Références bibliographiques

- Barriuso E, Benoit P, Dubus I (2008) Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soil: magnitude, controlling factors and reversibility. *Environ. Sci. Technol.* 42:1845–1854. doi:10.1021/es7021736
- Belfroid A, Van Velzen M, Van der Horst B, Vethaak D (2002). Occurrence of BPA in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere*, 49: 97-103.
- Cartwright CD, Thompson IP, Burns RG (2000) Degradation and impact of phthalate plasticizers on soil microbial communities. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19:1253-1261. doi:10.1002/etc.5620190506
- Commission OSPAR, 2006 Update: OSPAR Background Document on Phthalates. ISBN 1-905859-04-X http://www.ospar.org/v_publications/download.asp?v1=p00270
- Cousins IT, Staples CA, Klečka GM, Mackay D (2002) A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 8:1107-1135. doi:10.1080/1080-700291905846
- Dargnat C (2008) Source, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse de Doctorat Géosciences et Ressources Naturelles de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie 17 décembre 2008: 320 p.
- Dinh Q.-T. (2012) Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire. Thèse : Systèmes intégrés, environnement et biodiversité. Ecole Pratique des Hautes Etudes, Paris, 204 p. (EPHE/Université Paris VI).
- Erhardt W and Prüëß A (2001) Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/organics_in_sludge.pdf
- Fent G, Hein WJ, Moendel MJ, Kubiak R (2003) Fate of 14C-bisphenol A in soils. *Chemosphere* 51:735-746. doi:10.1016/S0045-6535(03)00100-0
- Inoue Y, Hashizume N, Yoshida T, Murakami H, Suzuki Y, Koga Y, Takeshige R, Kikushima E, Yakata N, Otsuka M (2012) Comparison of bioconcentration and biomagnification factors for poorly water-soluble chemicals using common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 63: 241-248.
- Ivashechkin P, Corvini FX, Dohmann M (2004) Behaviour of endocrine disrupting chemicals during the treatment of municipal sewage sludge. *Water Science & Technology* 50:133 - 151.
- Naito W, Gamo Y, Yoshida K (2006). Screening-level risk assessment of di(2-ethylhexyl)phthalate for aquatic organisms using monitoring data in Japan. *Environmental monitoring assessment* 115, 451 - 471.
- Niu L, Xu Y, Xu C, Yun L, Liu W (2014) Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks. *Environmental Pollution* 195:16-23. doi:10.1016/j.envpol.2014.08.014
- Patureau D, Laforie M, Lichtfouse E, Caria G, Denaix L, Schmidt JE (2007) Fate of organic pollutants after sewage sludge spreading on agricultural soils: a 30 years field-scale recording. *Water Practice and Technology* 2: 1-10. doi10.2166/wpt.2007.0008
- Peters R J B, Beeltje H et Delft R J van (2008). Xeno-estrogenic compounds in precipitation. *Journal of Environmental Monitoring*. 10: 760 - 769.

Pignatello J J (1999) The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy* 69:69, 1-73. doi:10.1016/S0065-2113(08)60946-3

Rhind S M, Kyle C E, Kerr C, Osprey M, Zhang Z L, Duff E I, Lilly A, Nolan A, Hudson G, Towers W Bell J, Coull M, McKenzie C (2013) Concentrations and geographic distribution of selected organic pollutants in Scottish surface soils. *Environmental Pollution* 182:15-27. doi:10.1016/j.envpol.2013.06.041

Samaras V, Stasinakisa A, Mamais D, Thomaidis N S, Lekkas T D (2013). Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials* 244, 259 - 267.

Sánchez-Brunete C, Miguel E, Tadeo J L (2009) Determination of tetrabromobisphenol-A, tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216:5497–5503. doi.org/10.1016/j.chroma.2009.05.065.

Spark K and Swift R (2002) Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Science of the total environment* 298:147-161. doi:10.1016/S0048-9697(02)00213-9.

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

Suzuki T, Nakagawa Y, Takano I, Yaguchi K, Yasuda K (2004). Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity. *Environ Sci Technol* 38, 2389-2396.

Takahashi A., Higashitani T., Yakou Y., Saitou M., Tamamoto H., Tanaka H. (2003). Evaluating bioaccumulation of suspected endocrine disruptors into periphytons and benthos in the Tama River *Water Science & Technology* 47, 71–76.

Teil M J, Blanchard M, Moreau-Guigon E, Dargnat C, Alliot F, Bourges C, Desportes A, Chevreuil M (2013). Phthalate fate in the hydrographic network of the river Seine basin (France) under contrasted hydrological conditions. *Water Air and Soil Pollution* 224, 1592 - 1606.

Vikelsø J, Thomsen M, Carlsen L (2002) Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Science of the Total Environment* 296:105-116. doi:S0048-9697Z02.00063-3

Vischetti C, Corti G, Monaci E, Cocco S, Coppola L, Agnelli A 2010. Pesticide adsorption and degradation in fine earth and rock fragments of two soils of different origin. *Geoderma*, 154(3-4), 348-352. doi:10.1016/j.geoderma.2009.11.006

Von Oepen B, Kördel W, Klein W (1991) Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere* 22:285-304. doi:10.1016/0045-6535(91)90318-8

Wauchope RD, Yeh S, Linders J, Kloskowski R, Tanaka K, Rubin B, Katamaya A, Kördel W, Gerstl Z, Lane M, Unsworth JB 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pesticide Management Science* 58:419-445. doi:10.1002/ps.489

Ying G G and Kookana R S (2005) Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 2640–2645. doi:10.1897/05-074R.1

Zeng F, Cui K, Li X, Fud J, Sheng G (2004). Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescens* FS1. *Process Biochemistry* 39, 1125–1129.

Sources, flux et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine³

Mathieu Cladière¹, Johnny Gaspéri^{1*}, Bruno Tassin¹, Céline Bonhomme¹,
Laurianne Vilmin², Nicolas Flipo²

¹ LEESU, Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

² Centre de Géosciences, Ecole des Mines ParisTech.

* gasperj@u-pec.fr

Sommaire

1	Introduction	23
2	Matériels et méthodes.....	27
3	Résultats et discussion.....	30
4	Conclusions et perspectives	68
5	Références bibliographiques.....	71

1 Introduction

Cette synthèse se focalise sur les alkylphénols (AP) et le bisphénol A (BPA). Les AP sont essentiellement utilisés dans la synthèse d'alkylphénols éthoxylés (APEO), majoritairement des nonylphénols éthoxylés NPEO (80%) et des octylphénols éthoxylés OPEO (20%) très largement utilisés comme surfactants non ioniques dans de nombreuses applications industrielles et domestiques. La consommation mondiale de mélange d'alkylphénols éthoxylés s'élevait à 500 000 tonnes en 2002

(Ying et al. 2002). Le BPA est principalement utilisé comme monomère dans la synthèse de résines époxydes (revêtement interne des cannettes de soda et boîtes de conserve) et dans les plastiques polycarbonates très utilisés comme matériau pour leur grande résistance (volets mécaniques, phares de voiture, etc.) et dans l'industrie alimentaire (contenants en plastique micro-ondables). En 2007, la production mondiale de BPA était évaluée à 3 000 000 tonnes et serait en progression continue (Vandenberg et al. 2007).

L'effet perturbateur endocrinien et la toxicité du BPA sur l'environnement aquatique sont aujourd'hui reconnus. Les alkylphénols éthoxylés présentent, quant à eux, peu de danger direct pour

³ En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :

Cladière M., Gaspéri J., Tassin B., Bonhomme C., Vilmin L., Flipo N., (2016) – Sources, flux et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine. Dans « Contamination à longue échelle de temps », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

l'environnement. Toutefois, ces composés peuvent être biodégradés par des processus tant anaérobies qui produisent les alkylphénols éthoxylés à courtes chaînes (nonylphénol mono et di éthoxylé NP_{1&2}EO), que des processus aérobie qui produisent des acides carboxyliques (acide nonylphénoxy acétique NP₁EC) (Giger et al. 2009). Finalement les deux processus mènent à la production de 4-nonylphénol (4-NP) dont les activités endocriniennes sont avérées (Zhang et al. 2003).

Dans le cadre conjoint des phases VI du programme PIREN-Seine et du programme Observatoire des Polluants Urbain (OPUR phase 3), le LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains,) s'est intéressé à la présence et aux flux des AP et du BPA dans la partie amont du bassin de la Seine. Cette synthèse est tirée du travail de thèse de Mathieu Cladière et se structure autour de trois grandes parties, reprenant les trois questions initialement soulevées au cours de ce travail.

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 ?

L'étude de la contamination du bassin versant de la Seine s'est attachée à évaluer la pollution globale du bassin versant à travers la caractérisation des retombées atmosphériques, des sols et des têtes de bassin. L'impact de l'agglomération parisienne a été abordé à travers l'étude des différentes sources urbaines par temps sec et par temps de pluie et d'autre part par le suivi de l'axe fluvial Seine.

Les retombées atmosphériques totales ont été étudiées sur trois stations de l'Île-de-France dans le cadre du projet EndocrinAir (Programme National de Recherche sur les Perturbateurs Endocriniens). Un total de 32 sols a été échantillonné et analysé ; ces sols se répartissent sur l'ensemble de la région Île-de-France. L'étude des têtes de bassin a été effectuée sur le bassin de l'Orgeval (instrumenté depuis 50 ans par le GIS Oracle) pour caractériser la pollution de fond et l'impact des activités agricoles sur les sols et les eaux de surface.

Au niveau de l'agglomération parisienne, les sources urbaines ont été considérées par temps sec et par temps de pluie. Par temps sec, les rejets des cinq stations d'épuration les plus importantes de l'agglomération parisienne (Seine Amont, Marne Aval, Seine Centre, Seine Aval et Seine Grésillons), ont été analysés. Par temps de pluie, les surverses unitaires ont été échantillonnées au niveau de l'un des plus grands déversoirs d'orage de la région parisienne (Clichy) tandis que l'étude de la qualité des eaux des exutoires pluviaux a été effectuée dans le cadre du projet ANR ville durable INOGEV (InNOvation pour la Gestion durable de l'Eau en Ville). Les données générées dans ce projet sont reprises dans ce travail afin d'offrir une vision élargie de la contamination des sources urbaines. Les rejets de STEP par temps de pluie ont déjà été étudiés par Gilbert (2011) qui a constaté pour Seine Centre et Seine Amont que leur qualité ne différait pas de celle obtenue par temps sec. L'étude de la contamination de l'axe fluvial Seine a été effectuée entre Marnay, dans l'Aube, et Meulan, dans les Yvelines, et vise à déterminer l'impact de l'agglomération parisienne sur les eaux de surface.

Quelle est la biodégradabilité des alkylphénols et du bisphénol A dans le milieu naturel ?

Les études portant sur la biodégradation des composés organiques sont généralement réalisées en laboratoire dans des réacteurs fermés dont les conditions diffèrent du milieu naturel (Zhang et al. 2009a, Jurado et al. 2009), une seule étude est disponible sur la détermination des constantes de biodégradation des alkylphénols directement à partir de mesures dans le milieu naturel (Jonkers et al. 2005a). A la suite de ces travaux, nous avons déterminé les constantes de biodégradation des alkylphénols à chaîne courte dans la Seine. Pour cela, une approche originale a été mise en œuvre à travers l'utilisation d'un modèle hydraulique et biogéochimique (ProSe développé au Centre de Géoscience de l'Ecole des Mines ParisTech). Deux campagnes de suivi d'une masse d'eau de Maisons-Laffitte à Triel-sur-Seine (toutes deux dans les Yvelines) ont été accomplies en intégrant le rejet de la station d'épuration Seine Aval et la confluence avec l'Oise. Les données obtenues par la modélisation sont ensuite utilisées pour simuler les chroniques journalières de concentrations des alkylphénols à Meulan pour l'année 2010. Enfin quatre scénarios prospectifs ont été élaborés pour les horizons 2050 et 2100 afin d'évaluer le devenir de ces chroniques journalières selon les changements

climatiques, l'évolution de la population francilienne et l'optimisation de la station d'épuration de Seine Aval.

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

Les flux globaux d'alkylphénols et de bisphénol A en Seine ont été déterminés pour l'année 2010 à l'exutoire de l'agglomération parisienne au niveau de Meulan. Ces flux annuels permettent d'estimer les quantités d'alkylphénols et de bisphénol A exportées annuellement par le fleuve vers son estuaire. A partir des données fournies par les gestionnaires des réseaux d'assainissement de l'agglomération parisienne ou d'estimations, les flux émis en 2010 par les sources urbaines de temps sec (rejets de STEP) et de temps de pluie (surverse unitaire, eaux des exutoires pluviaux) ont été évalués. Ces flux permettent d'évaluer la représentativité des sources urbaines devant les flux retrouvés en Seine.

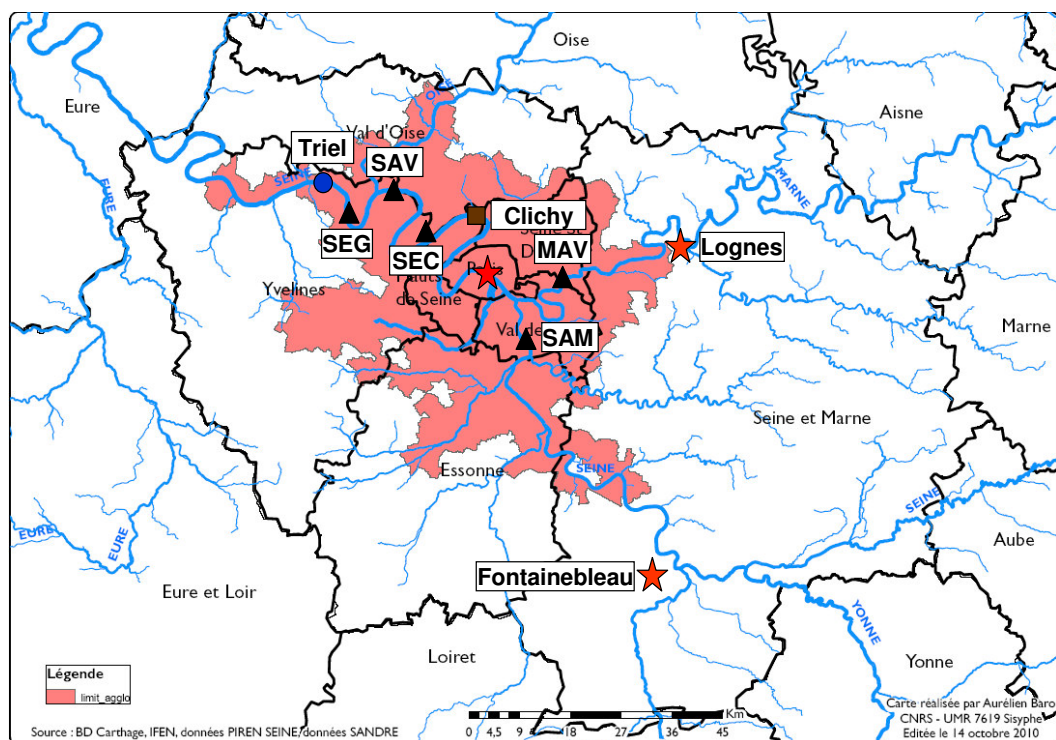
2 Matériels et méthodes

2.1 Sites d'étude et campagnes d'échantillonnage

Dans le but de cerner au mieux l'influence de l'agglomération parisienne sur les flux de BPA et des dérivés des nonylphénols ($4\text{-NP} + \text{NP}_1\text{EC} + \text{NP}_1\text{EO} + \text{NP}_2\text{EO} \rightarrow \Sigma\text{NP}$) exportés à l'exutoire de l'Île-de-France et en milieu urbain, différentes campagnes de prélèvement ont été menées en 2010 et 2011.

Pour les eaux de surface, des campagnes de prélèvements mensuelles sur la Seine ont été menées entre février 2010 et février 2011 en trois points : Marnay, le site de référence amont (avant l'entrée en Île-de-France), Bougival situé juste en aval de Paris et Triel-sur-Seine situé après la majorité des rejets urbains d'Île-de-France. Parmi ces trois points de prélèvement sur la Seine, seul Triel sera considéré dans cette étude ; il peut être considéré comme intégrant les flux exportés d'IDF par la Seine (Cladière et al. 2014, Cladière et al. 2014, Cladière et al. 2013) (Figure 1).

L'objectif principal de ce travail étant d'évaluer la part des apports urbains aux flux en Seine à l'aval de l'agglomération, les sources liées à l'assainissement ont fait l'objet d'investigation, dans le cadre du programme de recherche OPUR. Par temps sec, les rejets des cinq plus grandes STEP de la région parisienne, gérées par le SIAAP, (Seine Amont : SAM ; Seine Centre : SEC ; Seine Aval : SAV ; Seine Grésillons : SEG et Marne Aval : MAV) ont été analysés mensuellement de janvier 2011 à novembre 2011 (Figure 1). Ces cinq STEP traitent quotidiennement les eaux usées produites par près de 8,5 millions d'habitants sur les 11,8 millions que compte l'Île-de-France (soit plus de 70% de la population).



- Rivière – Eau de surface
- ▲ Rejets de STEP (8,5 millions habitants)
- Rejet unitaire de temps de pluie
- ★ Retombées atmosphériques

Figure 1 : Sites d'échantillonnage

En période pluvieuse, des rejets urbains de temps de pluie issus du ruissellement des eaux de pluie sur les surfaces urbaines imperméabilisées sont également déversés, souvent sans traitement, directement en Seine. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux rejets unitaires de temps de pluie composés d'un mélange d'eau usée et d'eau de ruissellement urbain. Afin d'étudier les flux de ces déversements, 8 campagnes ont été réalisées sur le déversoir de Clichy (géré par le SIAAP) qui est un des plus importants de la région.

Enfin, les retombées atmosphériques totales (sèches et humides) sur une période d'une semaine ont été analysées à Paris, Lognes et Fontainebleau (Figure 1).

Un bassin amont a été également considéré au cours de ce travail. Il s'agit du bassin versant de l'Orgeval est situé à 50 km à l'ouest de l'agglomération parisienne (Figure 2). Il couvre une superficie de 104 km². Ce bassin est typique du plateau de la Brie : l'agriculture occupe 81 % de sa superficie, les forêts 18 % tandis que les routes et les villages comptent pour moins de 1 %. Dans le cadre de cette étude, le bassin de l'Orgeval a été sélectionné pour représenter les têtes de bassin, souvent peu impactés par les activités urbaines. Ce bassin est également un site atelier du PIREN-Seine.

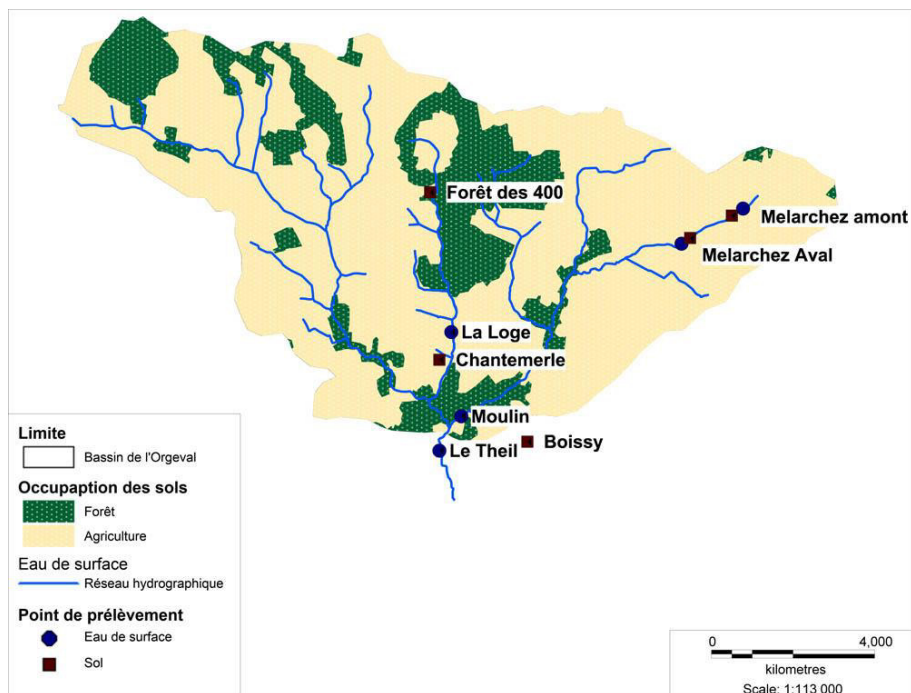


Figure 2 : Sites de prélèvement sur le bassin de l'Orgeval

2.2 Analyses

Afin d'analyser le BPA, les dérivés du nonylphénol et de l'octylphénol dans les phases dissoute et particulaire (matière en suspension ; MES) séparément, les échantillons d'eau ont été filtrés successivement sur deux filtres de verre de porosité égale à 2,7 (GF/D) et 0,7 (GF/F) μm (Whatmann). Ainsi, les phases dissoute et particulaire ont été analysées pour la grande majorité des échantillons (sauf l'eau de pluie par manque de matériel sur les filtres). Par conséquent, les flux déterminés dans ce rapport seront faits sur la phase totale, qui sera déterminée par la somme des phases dissoute et particulaire. Toutefois, les dérivés de l'octylphénol étant régulièrement en dessous de la limite de quantification dans les eaux naturelles, aucun flux n'a été déterminé pour ces derniers. Par conséquent, ces composés ont été écartés par la suite.

La phase dissoute est traitée dans les 24 h suivant la filtration. Des aliquotes de 250 ml (eau de surface, rejets de STEP, retombées atmosphériques) ou 100 ml (RUTP) d'eau filtrée sont stockés dans un flacon brun d'1 L puis dopés à l'aide d'une solution d'étalon interne d'extraction (BPA-d6, OP-d17 et NP₁EO-d2). Les échantillons sont ensuite stockés une nuit à 4°C pour équilibration. Le lendemain, les échantillons dopés sont extraits par solid phase extraction (SPE) (Autotrace SPE workstation, Caliper LifeScience) par passage sur des cartouches OASIS[®] HLB (200 mg / 6 ml). Les cartouches sont, dans un premier temps, conditionnées avec 10 ml de méthanol (MeOH) et 10 ml d'eau ultra pure (ELGA, 18,2 M Ω .cm⁻¹). Les échantillons sont ensuite chargés à un débit de 5 ml.min⁻¹. Enfin, les cartouches sont rincées avec 2 ml d'eau ultra pure avant d'être séchées sous flux d'azote et éluées avec 12 ml d'un mélange de méthanol (MeOH)/dichlorométhane (DCM)/ ethylacétate (EtAce) (40/40/20 ; v/v/v) qui permet de récupérer les AP et le BPA.

Les filtres, préalablement lyophilisés, sont extraits par micro-onde (Multiwave 3000 ; Anton Paar). Les filtres sont placés dans des bombes en Téflon pour micro-onde puis dopés avec la solution d'étalon d'extraction avant ajout de 20 ml de mélange de solvant MeOH/DCM (60/40 v/v). Les échantillons sont ensuite extraits à 100°C sous une pression de 7 bars durant 30 min. Après extraction, les extraits sont purifiés par SPE sur une cartouche OASIS[®] HLB (200 mg / 6 ml). Après avoir conditionné les cartouches avec 3 ml de méthanol et 3 ml de mélange MeOH/eau (20/80 v/v), les

échantillons, préalablement redissous dans 500 µl de mélange MeOH/eau (50/50 v/v), sont déposés sur le haut de la cartouche. Puis les cartouches sont rincées avec 3 ml d'eau ultrapure (Elga) avant élution avec 9 ml MeOH/DCM/EtAce (40/40/20 v/v/v).

Les extraits des phases dissoute et particulaire sont dopés à l'aide d'une solution d'étalon interne de quantification (BPA-d16, n-NP et n-NP₁EO) avant d'être à nouveau évaporés à sec sous flux d'azote et enfin repris dans 1 ml de phase mobile (eau ultrapure avec NH₄OH (4,5 mM) et MeOH avec NH₄OH (4,5 mM) 50/50, v/v).

L'analyse des ΣNP et du BPA est réalisée par LC-MS-MS à l'aide d'un appareil de chromatographie liquide à ultra haute performance UPLC (AQUITY UPLC, Waters®) couplé à un spectromètre de masse en tandem (AQUITY UPLC / TQD). Les AP et le BPA sont séparés sur une colonne AQUITY UPLC / BEH C₁₈ (1,7 µm particles size, 100 mm x 2,1 mm i.d., Waters®) chauffée à 40°C. La phase mobile utilisée dans l'analyse se compose d'eau ultra pure avec NH₄OH (4,5 mM) (A) et de méthanol avec NH₄OH (4,5 mM) (B). Ainsi l'équilibre, avant injection d'un aliquote de 10 µL d'échantillon, est établi avec 50% de B à 0,4 ml.min⁻¹.

3 Résultats et discussion

3.1 Contaminations du bassin de la Seine et influence de l'Île-de-France sur l'axe fluvial

3.1.1 Compartiment 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 (Figure 3).

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). Globalement, les concentrations mesurées sur Lognes ou Fontainebleau sont légèrement inférieures à celles mesurées sur Paris intra-muros, mais cette tendance n'est pas significative (0,47 ng.m⁻³ à Fontainebleau et 0,33 ng.m⁻³ pour Lognes). Ces 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.

Pour les retombées atmosphériques totales, les niveaux de contamination fluctuent de quelques dizaines de ng.l⁻¹ à une centaine de ng.l⁻¹. Le NP composé le plus volatil est majoritaire pour toutes les campagnes. 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). A l'instar de ce qui a été observé pour la qualité de l'air, 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⁻¹. Les concentrations mesurées à Fontainebleau sont plus faibles qu'à Paris (p < 0,05) mais similaires à celles de Lognes (p > 0,05). Cette différence significative peut provenir du très faible temps de demi-vie dans

l'atmosphère du BPA (4 heures) qui pourrait limiter la dispersion du BPA dans l'atmosphère au niveau de l'IDF.

Des fluctuations importantes de la contamination des retombées atmosphériques totales sont observées sur les sites de Paris, Lognes et Fontainebleau. Les concentrations peuvent en effet varier du simple au double, voire au triple. De manière générale, les retombées atmosphériques échantillonnées sur Fontainebleau présentent de plus faibles variabilités temporelles que celles des deux autres sites. Sur Paris et Lognes, il apparaît également que le 4-NP présente les plus faibles variabilités comparativement aux autres composés. Ceci pourrait confirmer la dissémination importante de ce composé semi-volatile et témoigner d'une certaine contamination de fond.

3.1.2 Contamination des sols franciliens

A l'échelle de l'Ile-de-France, 32 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 s'affranchir de l'hétérogénéité spatiale, trois points situés dans un rayon de 10 mètres ont été échantillonnés puis homogénéisés.

Le BPA n'a détecté que ponctuellement dans les sols et ce à des teneurs relativement faibles, inférieures à 14 ng.g^{-1} . 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. Le 4-NP a été quantifié dans la totalité des sols analysés. Les teneurs retrouvées s'échelonnent entre 10 ng.g^{-1} à 135 ng.g^{-1} . Ces teneurs sont très faibles comparées aux valeurs reportées dans la littérature. L'institut de protection de l'environnement danois reporte des teneurs de 4-NP dans les sols urbains de $1\,400 \text{ ng.g}^{-1}$ à $1\,600 \text{ ng.g}^{-1}$, ou de 50 ng.g^{-1} à $9\,000 \text{ ng.g}^{-1}$ pour l'institut de recherche environnementale suédois (Berge et al. 2012). Au niveau des sols agricoles, les teneurs de 4-NP fréquemment retrouvées dans la littérature varient entre plusieurs centaines de ng.g^{-1} (Andreu et al. 2007) à plusieurs milliers de ng.g^{-1} (Marcomini et al. 1989). Les teneurs de 4-t-OP dans les sols franciliens évoluent entre $6 \pm 1 \text{ ng.g}^{-1}$ et $100 \pm 17 \text{ ng.g}^{-1}$. Le NP₁EO est régulièrement quantifié dans les sols franciliens à des teneurs variant entre 6 et 71 ng.g^{-1} . Le NP₂EO est moins souvent quantifié, probablement en raison d'une limite de quantification dans les sols élevée ($51,1 \text{ ng.g}^{-1}$). Enfin le NP₁EC 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 différences catégorie de sols ni entre sols exposés aux vents dominants (axe SO-NE).

3.1.3 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. Le BPA n'a pas été détecté confirmant sa faible dispersion. Pour le 4-NP, les teneurs mesurées sur le bassin de l'Orgeval s'échelonnent entre 74 et 126 ng.g^{-1} , teneurs très nettement inférieures à celles référencées dans les sols agricoles (Marcomini et al. 1989). Plus récemment, Andreu *et al.* (2007) ont reporté des teneurs dans des sols agricoles amendés entre 140 et 500 ng.g^{-1} . Ces teneurs sont plus proches de celles du bassin de l'Orgeval, mais demeurent supérieures. Finalement, les teneurs des sols du bassin de l'Orgeval révèlent que ces derniers sont relativement peu contaminés par rapport à la littérature. Cette différence pourrait être liée aux faibles épandages de boues sur le bassin.

Pour les eaux de surface, trois campagnes ont été effectuées en 2011 (mars, juin, octobre) hors période de traitements phytosanitaires et d'épandage et une en avril 2012, période propice aux traitements phytosanitaires des cultures avec la mise en culture des productions d'hiver (blé, orge, etc.) et de printemps (maïs, betterave, etc.). La campagne en 2012 a également été réalisée dans des conditions pluviométriques particulières puisque un fort événement pluvieux a été observé la veille (13,2 mm de pluie sur 24 h) sur le bassin de l'Orgeval.

Alors que des niveaux de fond en NP des eaux de surface relativement faibles ont été observés en 2011, des concentrations plus importantes en avril ont été observées en avril 2012 (dépassement NQE-MA). Cette forte augmentation des concentrations de 4-NP ne s'accompagne pas d'augmentation de ses précurseurs (NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC). 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 NP, seul composé utilisé dans la formulation des pesticides, ces résultats témoignent de l'influence des activités agricoles.

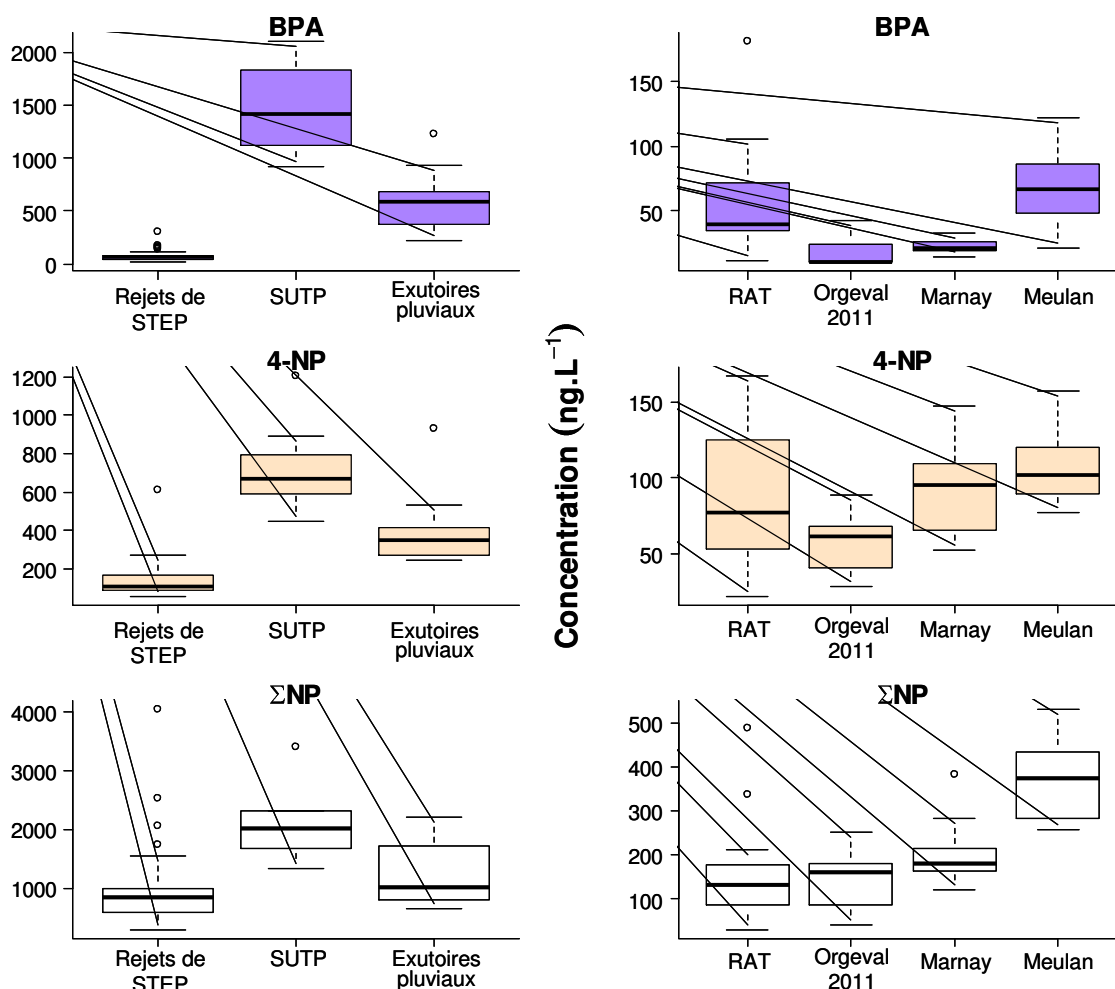


Figure 3 : Comparaison des concentrations d'alkylphénols et de BPA (ng.l⁻¹) dans le bassin de la Seine

3.1.4 Rejets de stations d'épuration

Les concentrations des composés nonylphénoliques dans les rejets de STEP s'échelonnent entre plusieurs dizaines de ng.l^{-1} pour les NP_1EO et NP_2EO à plus d'une centaine de ng.l^{-1} 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^{-1} . Les concentrations du 4-NP dans les rejets sont majoritairement inférieures à 300 ng.l^{-1} (NQE-MA). La contamination en BPA varie entre 20 et 70 ng.l^{-1} .

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 concentrations observées à Seine Aval, statistiquement supérieures aux autres rejets, proviennent vraisemblablement des difficultés opérationnelles liées à la gestion d'une telle station et à la charge journalière traitée considérablement plus importante que pour les autres STEP (environ $1\,600\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$). Les tentatives pour relier les concentrations des composés dans les rejets de STEP aux paramètres globaux par analyse en composante principale ou par analyse de corrélations (coefficient de corrélation de Spearman et Pearson) n'ont pas donné de résultats concluants.

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).

Il convient de souligner que la qualité des rejets varie fortement au sein d'une même station. Selon la station, la variabilité inter-campagnes des concentrations ($n=11$) varient entre 100 % et 250 %. Contrairement à une autre étude (Loyo-Rosales et al. 2007), cette variabilité n'a pu être corrélées aux variabilités saisonnières mais peuvent être associées aux variabilités des eaux usées brutes. Dans le cas de Seine Aval, les variabilités sont plus importantes que pour les quatre autres STEP et sont supérieures ou proches de 200 %.

3.1.5 Sources urbaines de temps de pluie

- Surverses unitaires de temps de pluie

Les SUTP ont été analysés dans le cadre du programme de l'Observatoire des Polluants Urbains (OPUR) avec le concours des équipes techniques du SIAAP. Un article synthétise les niveaux de contamination des SUTP (Gasperi et al. 2012).

Le BPA est prédominant dans les SUTP, avec concentrations totales entre 917 et $2\,100 \text{ ng.l}^{-1}$. 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 ($445\text{-}1208 \text{ ng.l}^{-1}$) et le NP_1EO ($357\text{-}1\,527 \text{ ng.l}^{-1}$) prédominent, alors que les deux autres composés (NP_2EO et NP_1EC) sont moins importants. Dans le cas du 4-NP, les concentrations retrouvées dans les SUTP sont systématiquement supérieures à la NQE-MA (300 ng.l^{-1}) mais restent inférieures à la NQE-CMA ($2\,000 \text{ ng.l}^{-1}$). 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 complexe multi-apports.

Contrairement aux autres matrices urbaines pour lesquelles le 4-NP, le NP₁EO et le NP₂EO sont très majoritairement sous forme dissoute, la fraction particulaire est nettement plus importante dans les SUTP (> 40%). Dans le cas du BPA et du NP₁EC, malgré les fortes concentrations en MES observées dans les SUTP, les phases particulaires 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, NP₁EO et NP₂EO mais ne jouerait qu'un rôle mineur pour le BPA et le NP₁EC.

- Eaux des exutoires pluviaux

Les eaux des exutoires pluviaux ont été étudiées dans le cadre du projet INOGEV (InNOVations pour la Gestion durable de l'Eau en Ville, Projet ANR Ville Durable). Ces eaux ont été prélevées à l'exutoire du bassin de Sucy-en-Brie, bassin périurbain et majoritairement pavillonnaire.

Le BPA a été quantifié entre 220 et 1 200 ng.l⁻¹ dans les eaux pluviales, représentant entre 20 et 54 %. 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⁻¹) et le NP₁EO (117-847 ng.l⁻¹). Cependant, contrairement aux SUTP, les NP₁EC (193-497 ng.l⁻¹) et le NP₂EO (47-401 ng.l⁻¹) ne sont pas minoritaires. Les concentrations de 4-NP et NP₂EO sont significativement inférieures à celles des SUTP de Clichy, contrairement aux concentrations de NP₁EC et NP₁EO. Quel que soit le composé, l'étude de corrélation entre les concentrations dans les eaux pluviales et les caractéristiques des événements pluvieux (hauteur d'eau (mm), intensité max (mm.h⁻¹), durée de la pluie (h) et nombre de jours de temps sec précédent l'évènement (j)) n'a pas permis de mettre en évidence de liens significatifs. 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 peuvent constituer des sources émettrices de 4-NP dans les eaux de ruissellement (Bressy et al. 2011). De même, certains travaux en Suède soulignent que les véhicules (114 g.ha⁻¹.an⁻¹) et les bétons (28 g.ha⁻¹.an⁻¹) émettaient des quantités importantes de 4-NP dans les eaux des exutoires pluviaux (flux total : 156 g.ha⁻¹.an⁻¹) (Björklund et al. 2009).

3.2 Simulation du devenir des alkylphénols dans la Seine

3.2.1 Contexte de l'étude

Parmi les perturbateurs endocriniens les plus étudiés, le 4-nonylphénol (4-NP) occupe une place importante. Au niveau européen, le 4-NP a été intégré aux substances dangereuses prioritaires dans la directive cadre sur l'eau de 2000 (directive 2000/60/CE). Depuis, une norme de qualité environnementale (NQE) a été fixée pour ce composé à 300 ng.l⁻¹ dans les eaux de surface (Directive 2008/105/CE). Le 4-NP n'est pas utilisé industriellement, mais découle, en grande part, de la biodégradation des nonylphénols éthoxylés à longue chaîne (NPnEO). Ces composés sont utilisés pour leurs propriétés tensio-actives dans de nombreux produits comme des détergents, des produits mouillants et des émulsifiants. Leur production a été estimée à 'environ 500 000 tonnes par an au niveau mondial (Ying *et al.* 2002). Dans l'environnement les NPnEO ne sont pas persistants et se biodégradent en milieu oxygène et anoxique.

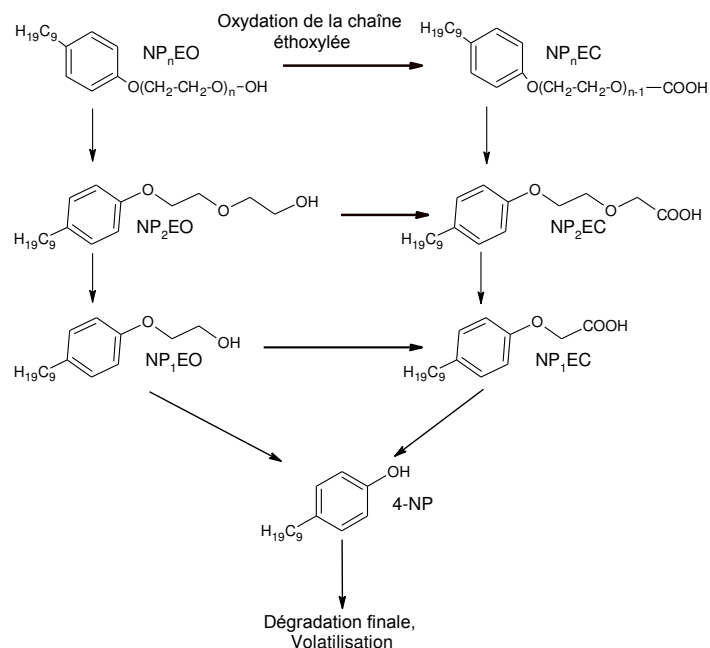


Figure 4 : schéma simplifié de la biodégradation des NPnEO d'après (Giger et al. 2009)

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 APn-1EO et une molécule d'acétaldéhyde. La seconde voie est initiée par une oxydation rapide de la chaîne éthoxylée transformant les APnEO en acides alkylphénoxy polyéthoxy acétiques (APnEC). L'ultime étape de la biodégradation oxydative des alkylphénols est une oxydation de la chaîne alkyle donnant des alkylphénols dicarboxylés (CAPnEC). Un récapitulatif des voies de biodégradation des NPnEO regroupant l'ensemble des connaissances actuelles a été proposé par Giger et al. (2009) et a été représenté Figure 4.

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 NP2EC et NP1EC. Au contraire, les sédiments considérés comme milieux anaérobies, favoriseront la dégradation des NPnEO par voie non-oxydative et pourront conduire à la présence majoritaire de NPnEO à courte chaîne tels les NP2EO et NP1EO.

Le devenir des alkylphénols dans l'environnement a fait l'objet de plusieurs études (Tan et al. 2007, Huang et al. 2007, Zhang et al. 2009b). Tan *et al.* (2007) s'intéressent au devenir du 4-NP en STEP, tandis Huang *et al.* (2007) et Zhang *et al.* (2009b) se concentrent sur le devenir du 4-NP dans les milieux naturels (rivières). Les données obtenues par le modèle théorique de fugacité (Mackay, 2001) ont été comparées avec des mesures dans le milieu pour valider l'utilisation de ce type de modèle (Zhang *et al.* 2009b). De manière générale, les études de fugacité du 4-NP dans l'environnement révèlent que la biodégradation est un processus majeur contrôlant son devenir dans les eaux de surface (Huang *et al.* 2007; Zhang *et al.* 2009b). Cependant, le manque de données sur les propriétés physico-chimiques des précurseurs du 4-NP (NP₁EO, NP₁EC et les composés à longue chaîne) rend leur analyse/prédiction impossible par ce type de modèle. Récemment, un modèle hydrodynamique pour simuler les flux de 4-NP dans les eaux des exutoires pluviaux a été utilisé (Björklund 2011). Le modèle développé dans leur étude se montre peu performant, et les auteurs concluent que les processus

de biodégradation (non pris en compte) peuvent jouer un rôle important dans la performance de leur modèle.

A l'heure actuelle, une seule étude utilise un modèle hydrodynamique couplé avec un modèle biogéochimique dans le but de déterminer le devenir des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans le milieu naturel (Jonkers *et al.* 2005a). Cette étude, portant sur le devenir des métabolites des NPnEO dans les estuaires du Rhin et de l'Escaut, se base sur deux séries de campagnes de mesures (1999 et 2000) pour déterminer les constantes de biodégradation dans le milieu. Pour déterminer ces constantes, Jonkers *et al.* (2005a,b) établissent deux hypothèses. La première est que la sorption des composés sur les MES est négligeable devant les processus de biodégradation. Cette hypothèse a été confirmée par leurs résultats. La seconde hypothèse, difficilement vérifiable, est que les précurseurs du 4-NP (NP₁EO et NP₁EC) ne sont pas (ou très peu) volatils. A partir de ces postulats, Jonkers *et al.* (2005b) ont pu déterminer les constantes cinétiques de dégradation (k) des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC (Tableau 1).

Tableau 1 : Constantes de dégradation du 4-NP, NP₁EO et NP₁EC reportées par (Jonkers *et al.* 2005)

Composés	1999		2000	
	k (jour ⁻¹) min - max	3 × k (jour ⁻¹) min - max	k (jour ⁻¹) min - max	3 × k (jour ⁻¹) min - max
4-NP	0,024 – 0,043	0,072 – 0,129	0,046 – 0,070	0,138 – 0,21
NP ₁ EO	0,060 – 0,085	0,180 – 0,255	0,047 – 0,070	0,141 – 0,21
NP ₁ EC	0,016 – 0,020	0,048 – 0,060	0,046 – 0,053	0,138 – 0,159

Compte tenu de l'importance de comprendre le comportement et le devenir des alkylphénols dans les eaux de surface, un objectif de ce travail visait à tenter de simuler le devenir du 4-NP, du NP₁EO et du NP₁EC dans la phase dissoute de la Seine en aval de Paris. Deux campagnes spécifiques pour la simulation des concentrations des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC ont été menées en 2011 entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine. L'outil utilisé pour simuler les concentrations des composés cibles en Seine est le modèle ProSe développé au centre de Géosciences de l'école des Mines ParisTech (Even *et al.* 2007a). Après une rapide présentation du modèle ProSe et de l'adaptation de son module biogéochimique RIVE, les deux campagnes spécifiques sur la Seine sont décrites. Cette partie présente les résultats sur les constantes de dégradation obtenues, puis la simulation de chroniques de concentrations annuelles en 4-NP, NP₁EC et NP₁EO en 2010. Enfin, différents scénarii hydrologiques (évolution de la variation des débits comme les étiages ou hautes eaux, en fonction du réchauffement climatique) ou des scénarii liés à l'évolution des sources urbaines sont étudiés.

3.2.2 Modèle hydrodynamique et biogéochimique ProSe

Le modèle Hydrodynamique ProSe est développé au centre de Géoscience à l'école des Mines ParisTech. Ce modèle permet de simuler le fonctionnement d'un écosystème fluvial à grande échelle dans le but de comprendre l'impact des activités humaines sur ce milieu. Le modèle ProSe a déjà été utilisé pour modéliser l'impact des activités humaines sur les pollutions azotées et phosphorées dans la Seine (Even *et al.* 2007a) ou encore, pour modéliser l'impact des rejets urbains de temps de pluie sur la qualité de la Seine (Even *et al.* 2007b).

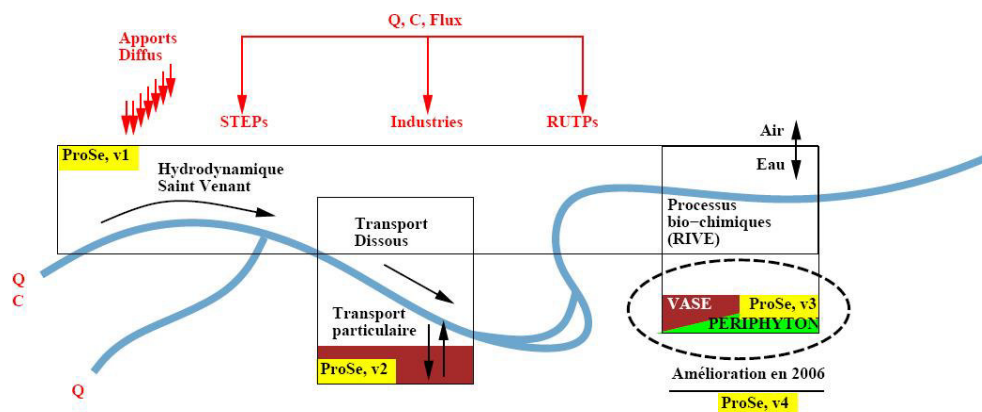


Figure 5 : Principe de fonctionnement des différentes versions du modèle ProSe

Le modèle ProSe permet de simuler l'hydrodynamique de la Seine, ainsi que le transport dissous des alkylphénols entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine. De plus le module biogéochimique inclus dans ProSe, RIVE, a été adapté afin de pouvoir simuler la biodégradation des alkylphénols dans la Seine (Figure 5). Dans notre cas, le module RIVE, généralement utilisé pour simuler la biogéochimie de la Seine (cycle de l'oxygène, phytoplancton, bactéries, etc.) a été adapté pour simuler la biodégradation des composés nonylphénoliques dans la Seine en aval de Paris. En raison de la complexité du schéma complet de biodégradation des NPnEO (Giger *et al.* 2009) et du manque d'informations concernant l'ensemble de ces composés, seuls les 4-NP, du NP₁EC et du NP₁EO ont été considérés dans ProSe (réactions en rouge Figure 6).

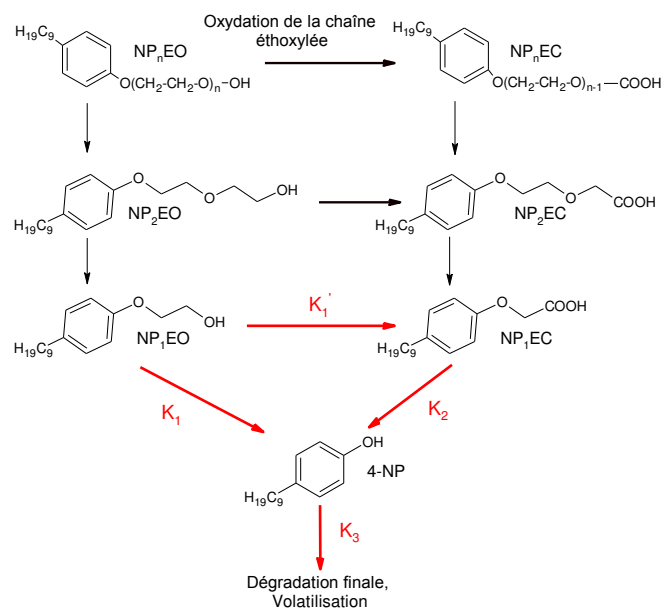


Figure 6 : Mécanismes réactionnels considérés dans le modèle ProSe. Seules les réactions en rouge ont été modélisées en utilisant le module RIVE.

Deux hypothèses fortes ont été faites sur le NP₁EO et le NP₁EC. La première hypothèse établie par Jonkers *et al.* (2005) est que la sorption du NP₁EO et du NP₁EC sur les MES est négligeable devant les processus de biodégradation. Cette hypothèse est confortée par les résultats de répartition dissous - particulaire du NP₁EO et du NP₁EC dans la Seine très largement en faveur de la phase

dissoute (NP₁EO : 90% et NP₁EC > 99%) probablement en raison des faibles teneurs de MES dans la Seine (MES ≈ 5 mg.l⁻¹). La seconde hypothèse est que le NP₁EO et le NP₁EC ne se volatilisent pas. Cette hypothèse a également été émise par Jonkers *et al.* (2005) dans leur étude sur les estuaires du Rhin et de l'Escaut. Toutefois, le manque de documentation concernant la volatilisation de ces deux composés ne permet pas de valider intégralement cette hypothèse (Jonkers *et al.* 2005).

Par l'intermédiaire du module RIVE, quatre réactions de biodégradation des composés nonylphénoliques sont prises en compte et les concentrations des composés sont calculées en chaque point à partir d'équations d'ordre 1 ((Lu et al. 2009, Karahan et al. 2010).

$$\frac{d[NP_1EO]}{dt} = -K_1[NP_1EO] - K_1'[NP_1EO] + \text{apport diffus} \quad \text{Equation 1}$$

$$\frac{d[NP_1EC]}{dt} = +K_1'[NP_1EO] - K_2[NP_1EC] + \text{apport diffus} \quad \text{Equation 2}$$

$$\frac{d[4-NP]}{dt} = +K_1[NP_1EO] + K_2[NP_1EC] - K_3[4-NP] \quad \text{Equation 3}$$

Où les concentrations [NP₁EO], [NP₁EC] et [4-NP] sont exprimées en nmol.l⁻¹ ; Les constante K₁, K₁', K₂ et K₃ en j⁻¹.

Afin de pallier le manque d'information concernant la biodégradation des NPnEO et NPnEC dans la Seine, des apports diffus de NP₁EO et NP₁EC ont été ajoutés pour représenter la production de ces deux composés par biodégradation des congénères à chaîne longue.

3.2.3 Campagnes de prélèvement et données d'entrée du modèle

- Campagnes de prélèvement

Afin d'alimenter le modèle ProSe avec des données adéquates pour la modélisation du devenir des 4-NP, NP₁EC et NP₁EO, deux campagnes spécifiques ont été menées en juillet et septembre 2011. Ces campagnes se composaient de cinq prélèvements d'eau de surface (depuis des ponts) dont quatre répartis sur la Seine le long d'un linéaire de 28 km (Maisons-Laffitte, Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine) et un point sur l'Oise (Conflans-S^t-Honorine) ainsi que le rejet de la station d'épuration de Seine Aval (Figure 7). Ce secteur de Seine a été choisi, car l'apport important de Seine Aval permet de suivre plus aisément le devenir des alkylphénols dans la Seine à l'aval du rejet. La méthode de prélèvement et d'analyse des alkylphénols dans les eaux de surface et le rejet de Seine Aval ne diffère pas de celle employée pour le suivi annuel de 2010 (Cladière 2012).

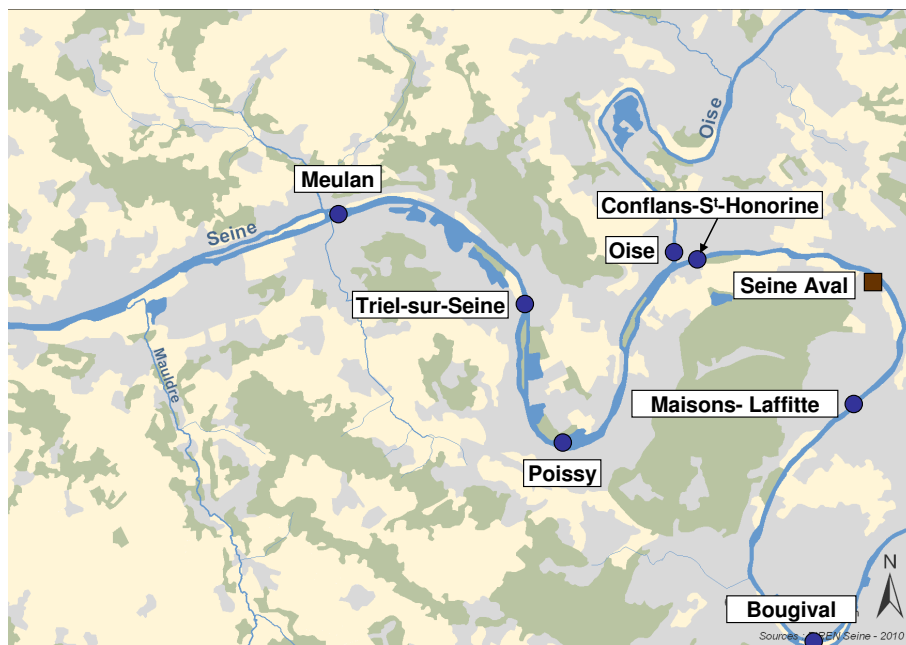


Figure 7 : Sites de prélèvement pour les campagnes dédiées à la simulation

L'objectif de ces campagnes est de suivre une même masse d'eau en Seine entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine en déterminant l'heure de chaque prélèvement en fonction de la vitesse d'écoulement de la Seine. Ainsi les dates et heures des prélèvements pour les campagnes de juillet et septembre sont indiquées dans le Tableau 2. La vitesse d'écoulement de la Seine a pu être déterminée pour les campagnes de juillet et de septembre grâce au module hydraulique de ProSe. Deux entrées sont nécessaires pour la modélisation de l'écoulement de la Seine, d'une part le débit de la Seine à la station Paris Austerlitz, et d'autre part, le débit de l'Oise à Creil. Le débit de la station Seine Aval est considéré comme constant ($\approx 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les débits de la Seine à Paris-Austerlitz et de l'Oise à Creil sont disponibles heure par heure (sur un créneau de 7 jours) sur le site du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie (Vigicrue : information sur la vigilance crue 2012). Les heures de prélèvement ont été calculées grâce à la vitesse d'écoulement de la Seine, modélisée par ProSe, et la distance entre deux points, obtenue à partir de leur point kilométrique (PK, Tableau 2).

Tableau 2 : Dates et heures de prélèvement des campagnes de juillet et septembre 2011

Points	PK (km)	Juillet 2011 (T _{eau} = 21°C)	Septembre 2011 (T _{eau} = 19°C)
		Dates et heures de prélèvement	Dates et heures de prélèvement
Maisons-Laffitte	715,4	10/07/11 08:42	29/09/11 08:00
Seine Aval (STEP)	720,1	10/07/11 19:24	29/09/11 15:30
Conflans-S ^t -Honorine	728,2	11/07/11 16:30	30/09/11 07:00
Oise (Affluent)	728,7	11/07/11 17:06	30/09/11 07:30
Poissy	734,9	12/07/11 5:35	30/09/11 19:00
Triel-sur-Seine	743,6	-	01/10/11 18:50
Temps total campagne		45 h	59 h

Pour garantir le meilleur contrôle possible des sources de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO dans la Seine, les deux campagnes ont été réalisées exclusivement par temps sec. Dans ces conditions, les sources majoritaires des composés cibles sont le rejet de la STEP Seine Aval et l'Oise, tous deux pris en compte dans cette étude. Par temps de pluie, l'existence de multiples points de rejets de temps de pluie le long de la Seine aurait rendu extrêmement difficile le suivi des composés dans la même masse d'eau et l'interprétation des résultats. Pour cette raison, la campagne de juillet a été écourtée suite à un épisode pluvieux survenu le 12 juillet 2011 après le prélèvement à Poissy. Cet arrêt prématuré permet, toutefois, d'obtenir des informations sur le suivi des 4-NP, NP₁EC et NP₁EO dans la Seine pendant une période de 45 heures en juillet et 59 heures en septembre. Selon la littérature, les durées des campagnes d'échantillonnage (> 45 h) devraient permettre de voir une décroissance dans les concentrations de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO.

Durant la campagne de septembre, les tests de répétabilité analytique et de prélèvement ont été réalisés sur la Seine à la passerelle de Conflans-S^t-Honorine. L'objectif de ces tests était de vérifier la représentativité de nos échantillons par rapport aux variabilités spatiales et temporelles en Seine. Les résultats de ces tests nous permettent de définir à la fois l'incertitude due au protocole d'analyse et l'incertitude due aux prélèvements. Les résultats de ces tests permettent d'évaluer l'incertitude sur la mesure du 4-NP à 9 %, celle du NP₁EC à 11 % et celle du NP₁EO à 29 %. Plus de détails sont donnés dans Cladière (2012).

- Données d'entrée du modèle ProSe

Pour simuler convenablement le tronçon de Seine compris entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine, les données d'entrées du modèle ProSe sont :

- Les conditions amont : débit et concentration de chaque composé ;
- Les conditions de l'Oise : débit et concentration de chaque composé ;
- Les conditions de Seine Aval : débit et concentration de chaque composé ;
- Les apports diffus de NP₁EO et NP₁EC représentant la dégradation des composés à longue chaîne (apport dû à la dégradation des précurseurs)

- Les données de simulation : pas de temps, taille de la maille, temps de fin de simulation, autres paramètres (dispersion, etc.) ;
- Les constantes de biodégradation (K_1 , K_1' , K_2 et K_3) que nous cherchons à déterminer.

- Conditions amont et apports transversaux

Les Tableau 3 et Tableau 4 regroupent les conditions amont (Maisons-Laffitte) et des apports transversaux (Oise et Seine Aval) pour les campagnes de juillet et septembre 2011. Les concentrations de 4-NP, NP₁EO et NP₁EC ($\pm$ l'incertitude sur la mesure) sont présentées en ng.l⁻¹ et en nmol.l⁻¹, unité utilisée pour les données d'entrée du modèle ProSe. La conversion en nmol.l⁻¹ est primordiale (Tableau 3) afin de garder un équivalent entre le composé qui se dégrade et celui qui est créé. En plus des concentrations utilisées pour les données d'entrée du modèle ProSe, les concentrations à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine en juillet et septembre sont données. Ces concentrations sont utilisées dans le modèle ProSe comme données de calage du modèle.

Tableau 3 : Données d'entrée et de calage du modèle ProSe pour la campagne de juillet 2011

	Points	Juillet						
		Débits (m ³ .s ⁻¹)	4-NP (ng.l ⁻¹)	NP ₁ EC (ng.l ⁻¹)	NP ₁ EO (ng.l ⁻¹)	4-NP (nmol.l ⁻¹)	NP ₁ EC (nmol.l ⁻¹)	NP ₁ EO (nmol.l ⁻¹)
Données d'entrée ProSe	Maisons-Laffitte	72	96 (± 9)	53 (± 6)	15 (± 4)	0,43 ($\pm 0,04$)	0,19 ($\pm 0,02$)	0,06 ($\pm 0,02$)
	Seine Aval	16	335 (± 30)	926 (± 102)	67 (± 19)	1,52 ($\pm 0,14$)	3,33 ($\pm 0,37$)	0,25 ($\pm 0,07$)
	Oise	32	138 (± 12)	66 (± 7)	17 (± 5)	0,63 ($\pm 0,06$)	0,24 ($\pm 0,03$)	0,06 ($\pm 0,02$)
	Conflans-S ^t -Honorine	88	201 (± 18)	159 (± 17)	35 (± 10)	0,91 ($\pm 0,08$)	0,57 ($\pm 0,06$)	0,13 ($\pm 0,04$)
Données de Calage ProSe	Poissy	120	147 (± 13)	137 (± 15)	30 (± 9)	0,65 ($\pm 0,06$)	0,49 ($\pm 0,05$)	0,11 ($\pm 0,03$)
	Triel-sur-Seine	-	-	-	-	-	-	-

Les débits de la Seine à Maisons-Laffitte et de l'Oise à Creil pour les campagnes de juillet et septembre 2011 ont été obtenus sur le site du ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie : Vigicrue à la station de Paris-Austerlitz (<http://www.vigicrues.ecologie.gouv.fr/index.php>). Pour la Seine, il a été émis l'hypothèse qu'aucun apport majeur de débit n'existe entre la station Paris-Austerlitz et Maisons-Laffitte. Le débit de l'Oise à la confluence a été déterminé à partir de l'**Equation 4**.

$$Q_{\text{Confluence}} = (Q_{\text{Creil}} \times 1,05) - 3$$

Equation 4

Les débits de rejets de la station de Seine Aval pour les campagnes de juillet et de septembre ont été fournis par le SIAAP au pas de temps horaire sur toute la durée des prélèvements. Les valeurs médianes sont indiquées.

Tableau 4 : Données d'entrée et de calage de ProSe pour la campagne de septembre 2011

Points		Septembre						
		Débit (m ³ .s ⁻¹)	4-NP (ng.l ⁻¹)	NP ₁ EC (ng.l ⁻¹)	NP ₁ EO (ng.l ⁻¹)	4-NP (nmol.l ⁻¹)	NP ₁ EC (nmol.l ⁻¹)	NP ₁ EO (nmol.l ⁻¹)
Données d'entrée ProSe	Maisons- Laffitte	97	52	48	19	0,24	0,17	0,07
			(± 5)	(± 5)	(± 4)	(± 0,02)	(± 0,02)	(± 0,02)
	Seine	18	136	617	42	0,62	2,22	0,16
	Aval		(± 13)	(± 68)	(± 10)	(± 0,06)	(± 0,24)	(± 0,07)
	Oise	28	35	76	20	0,16	0,27	0,07
			(± 3)	(± 8)	(± 5)	(± 0,01)	(± 0,03)	(± 0,02)
Données Seine Calage ProSe	Conflans- S ^t - Honorine	115	58	123	10	0,27	0,44	0,04
			(± 5)	(± 14)	(± 2)	(± 0,02)	(± 0,04)	(± 0,01)
	Poissy	143	58	114	11	0,26	0,41	0,04
			(± 5)	(± 13)	(± 3)	(± 0,02)	(± 0,04)	(± 0,01)
	Triel-sur- Seine	143	59	102	13	0,27	0,37	0,05
			(± 5)	(± 11)	(± 3)	(± 0,02)	(± 0,04)	(± 0,01)

Les débits estimés à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine sont donnés à titre indicatif et non utilisés dans la modélisation avec ProSe. Le débit de Conflans-S^t-Honorine est estimé à partir de la somme du débit de la Seine à Maisons-Laffitte et de la station Seine Aval tandis que les débits à Poissy et Triel-sur-Seine sont calculés en sommant le débit de la Seine à Conflans-S^t-Honorine et celui de l'Oise.

- Précurseurs

En parallèle des variables explicites du modèle sur les conditions amont et les sources, l'existence de la biodégradation des précurseurs sur le linéaire de Seine doit être intégrée. Les précurseurs, dans la Seine vont se dégrader progressivement pour se transformer en NP₁EO ou NP₁EC. D'un point de vue analytique, et ne disposant pas des étalons et des produits purs, il est actuellement impossible d'analyser de manière quantitative ces précurseurs (NP₃₋₁₅EO) dans la Seine. Seule une analyse comparative est possible pour obtenir des informations sur ces précurseurs.

Les résultats sur les campagnes de juillet et septembre confirment la présence des précurseurs (NP₃₋₁₅EO) dans la Seine. Les précurseurs étaient en quantité 10 fois plus importants en juillet qu'en septembre. De plus, pour les deux campagnes, les niveaux des précurseurs retrouvés sur les sites de Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine sont entre 2 et 6 fois supérieurs à ceux évalués à Maisons-Laffitte. En outre, les précurseurs à courte chaîne (NP₃₋₅EO) sont plus abondants sur les sites de Poissy et Triel-sur-Seine qu'à Conflans-S^t-Honorine ce qui peut suggérer une biodégradation des

précurseurs à chaîne longue vers ceux à chaîne courte. Finalement, l'ensemble de ces résultats sur les précurseurs à longue ou courte chaînes suggère la production diffuse de NP₁EO et NP₁EC dans la Seine, par biodégradation le long du linéaire simulé. Les précurseurs ont donc été considérés dans le modèle ProSe comme une variable implicite à caler en même temps que les constantes de biodégradation. Concrètement, la biodégradation des précurseurs en NP₁EO et NP₁EC sera traitée comme deux termes sources dans la Seine pour le NP₁EO et le NP₁EC.

Le premier objectif de la modélisation dans la Seine est de déterminer les constantes de biodégradation des alkylphénols (K_1 , K_1' , K_2 et K_3) et les apports diffus de NP₁EO et NP₁EC (liés à la dégradation des précurseurs) afin de modéliser les concentrations retrouvées à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. Le second objectif est d'utiliser les paramètres de biodégradation, déterminés lors des campagnes de juillet et de septembre 2011, pour simuler les concentrations de 4-NP, NP₁EO et NP₁EC à Meulan sur une année. Dans cette optique, l'année de référence 2010 sera testée grâce aux campagnes mensuelles menées à Bougival, et Meulan pour la Seine, et l'Oise à la confluence. Puis, des scénarios prospectifs aux horizons 2050 et 2100, tenant compte des changements climatiques, de la croissance de l'agglomération parisienne et de l'évolution technologique des rejets de STEP, seront construits. Ces scénarios permettront d'évaluer les évolutions de concentrations de 4-NP et NP₁EC simulées à Meulan en fonction des choix scénaristiques.

3.2.4 Calage des constantes de biodégradation

Le calage des paramètres de biodégradation revêt deux objectifs importants. Le premier objectif est de valider conjointement le schéma de biodégradation simplifié (Figure 4) et les hypothèses émises sur le devenir des composés dans la Seine (pas de sorption ni de volatilisation du NP₁EO et NP₁EC). Le second objectif est de mieux cerner quels paramètres influencent le devenir du 4-NP, NP₁EC et NP₁EO dans le linéaire de Seine simulé. Cet objectif nécessite une étude de la sensibilité des sorties du modèle (concentrations à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine).

Dans le schéma de biodégradation utilisé, le cas du NP₁EO est le plus délicat. Actuellement, aucune étude n'a permis de comprendre les mécanismes complets de biodégradation du NP₁EO. Ce dernier peut se transformer en NP₁EC ou 4-NP mais les proportions de chaque chemin restent inconnues. En conséquence, pour modéliser ce composé, nous faisons l'hypothèse que la transformation du NP₁EO en 4-NP (K_1) se fait dans les mêmes proportions que la transformation du NP₁EO en NP₁EC (K_1') (soit $K_1 = K_1'$).

Les sorties du modèle ProSe ont été représentées pour les campagnes de juillet et septembre (Figure 8, Figure 9, Figure 10, Figure 11). Ces sorties se composent des concentrations de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO pour les sites de Maisons-Laffitte (PK : 715,4), Conflans-S^t-Honorine (PK : 728,2), Poissy (PK : 734,9) et Triel-sur-Seine (PK : 743,6). Les temps de transit nécessaires à la masse d'eau pour atteindre chaque station sont également visibles. Les mesures en Seine au cours des deux campagnes sont représentées en bleu. Pour chaque composé et chaque point de prélèvement, l'incertitude de mesure a été représentée sous forme de barre d'erreur ($\pm 9\%$ pour le 4-NP, $\pm 11\%$ pour le NP₁EC et $\pm 29\%$ pour le NP₁EO).

Les concentrations de sorties du modèle ProSe sont représentées en rouge. Les erreurs liées au modèle ProSe sur les concentrations en sorties ont été estimées en faisant varier les concentrations de l'amont et des apports (Oise et Seine Aval) dans l'intervalle de leur incertitude de mesure. Cette approche simple a été choisie pour limiter les simulations car le modèle ProSe est incrémenté manuellement. Une simulation avec toutes les données d'entrée à leur minimum permet d'estimer la limite basse de la sortie du modèle tandis qu'une simulation avec les valeurs maximales permet d'obtenir la limite haute du modèle. Cette incertitude du modèle est également représentée par une barre d'erreur selon l'axe des ordonnées.

- Cas de la campagne de juillet 2011

Nous avons donc manuellement calé le modèle ProSe en ajustant les constantes de biodégradation dans un premier temps, puis en introduisant les apports diffus liés aux précurseurs. Les valeurs optimales des constantes de biodégradation et des apports diffus ont été calés de sorte que les concentrations de sortie du modèle ProSe se rapprochent le plus possible (visuellement) des valeurs mesurées en Seine. Les valeurs optimales des constantes et des apports diffus, obtenues après plus de 40 itérations sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Constantes de biodégradation et apports diffus optimisés pour juillet

	Constante de biodégradation (j^{-1})			Apport diffus ($g.j^{-1}$)	
	$K_1 = K_1'$	K_2	K_3	NP ₁ EC	NP ₁ EO
Valeur optimale	0,1	3,3	2,5	33,6 - 19,7	1,5 - 0,02
Min - Max	0,05 - 0,15	3,14 - 3,47	2,38 - 2,75		
$T_{1/2}$ (j)	2 - 6	0,20 - 0,22	0,25 - 0,29	-	-
$T_{1/2}$ (h)	-	4,8 - 5,3	6,0 - 7,0		

Les sorties du modèle ProSe avec les paramètres optimisés sont illustrées Figure 6.

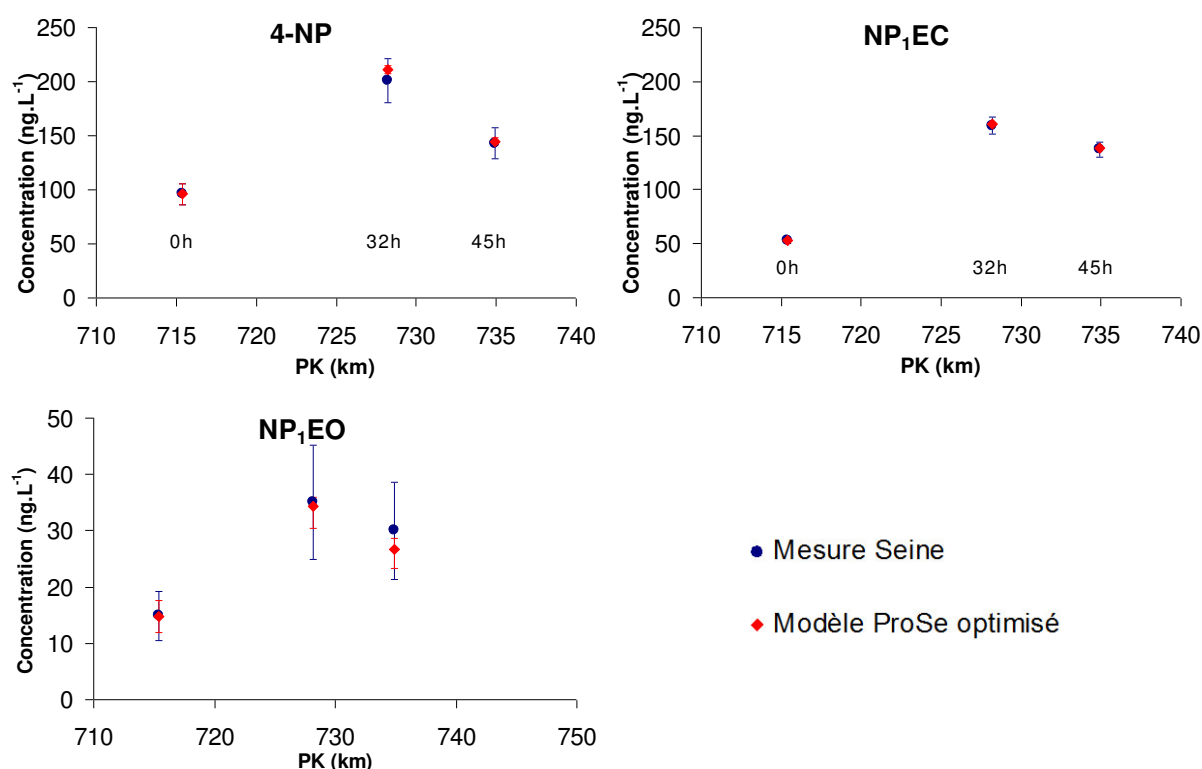


Figure 8 : Campagne de juillet : sorties du modèle ProSe optimisées

Le Tableau 5 présente les valeurs optimales des constantes de biodégradation pour K_1 (K_1'), K_2 et K_3 , mais aussi leur valeur minimale et maximale. Ces valeurs ont été obtenues par une analyse de

variabilité univariée de chaque constante. En exemple, pour obtenir les valeurs maximale et minimale de K_2 , seul K_2 a été modifié jusqu'à ce qu'une concentration modélisée pour un des trois composés, à Conflans ou à Poissy, sorte de la variabilité analytique. Nous avons choisi cette approche univariée du fait que le modèle ProSe est modifié manuellement pour chaque simulation et qu'un grand nombre de simulation était impossible.

Les résultats montrent des constantes de biodégradation du NP₁EC (K_2) et du 4-NP (K_3) importantes, respectivement comprises entre 3,14 - 3,47 j^{-1} et 2,38 - 2,75 j^{-1} . Au contraire les constantes de biodégradation du NP₁EO (K_1 et K_1') sont nettement plus faibles et seulement comprises entre 0,05 et 0,15 j^{-1} . Les concentrations de NP₁EO retrouvées à Conflans, Poissy et Triel ($\approx 0,1 \text{ nmol.l}^{-1}$) sont faibles par rapport à celles de 4-NP ($\approx 1 \text{ nmol.l}^{-1}$) ou encore celles de NP₁EC ($\approx 0,55 \text{ nmol.l}^{-1}$). La forte différence de concentrations du NP₁EO par rapport aux autres composés suggère que ce dernier force de façon très marginale le modèle expliquant les faibles valeurs retrouvées pour K_1 et K_1' . Des études ont déjà montré qu'en milieu naturel la voie de biodégradation donnant du NP₁EC est préférentielle à celle donnant le NP₁EO (Jonkers *et al.* 2001). Ces résultats sont cohérents avec les sorties du modèle et permettent de supposer que le NP₁EO ne joue qu'un rôle mineur dans le devenir du NP₁EC et du 4-NP dans la Seine.

Outre les constantes de biodégradation, des apports diffus de NP₁EC et NP₁EO ont été calés dans le modèle ProSe (Tableau 5). Pour permettre au modèle de s'approcher au maximum des concentrations retrouvées dans la Seine, mais aussi en respectant les résultats sur les précurseurs, nous avons paramétré les apports diffus de façon décroissante le long du linéaire. De la sorte, le flux diffus de NP₁EC s'échelonne de 33,6 g.j^{-1} juste en aval du rejet de la STEP de Seine Aval jusqu'à 19,7 g.j^{-1} à Poissy. Dans le cas du NP₁EO, les apports diffus varient entre 1,5 g.j^{-1} à Seine Aval et 0,02 g.j^{-1} à Poissy. Pour comparaison, dans le cas du NP₁EC, le flux journalier émis par Seine Aval est de 1 480 g.j^{-1} et le flux arrivant de l'amont (Maisons-Laffitte) est de 325 g.j^{-1} . Les apports diffus de NP₁EC représentent à l'échelle d'une journée 10 % de l'amont et seulement 2,6% du NP₁EC émis par Seine Aval. Toutefois, bien que ces apports diffus ne représentent que de faibles proportions des sources du modèle, ces dernières jouent un rôle important dans le calage du modèle avec les données mesurées à Conflans et Poissy. En effet l'absence de ces apports diffus rend le calage impossible.

La comparaison des constantes de biodégradation obtenues en juillet avec celles retrouvées dans la littérature (Staples *et al.* 2001, Jonkers *et al.* 2005b) est présentée dans la Figure 9. Cette dernière montre clairement que les constantes de biodégradation du 4-NP et du NP₁EC trouvées au cours de la campagne de juillet sont supérieures aux constantes retrouvées dans la littérature par Jonkers *et al.* (2005b) et Staples *et al.* (2001). En effet, les valeurs retrouvées dans la littérature sont inférieures à 0,5 j^{-1} alors que celles estimées en juillet ne descendent pas en dessous de 2 j^{-1} . Au contraire, les constantes de biodégradation du NP₁EO semblent se situer dans la gamme basse de celles retrouvées dans la littérature.

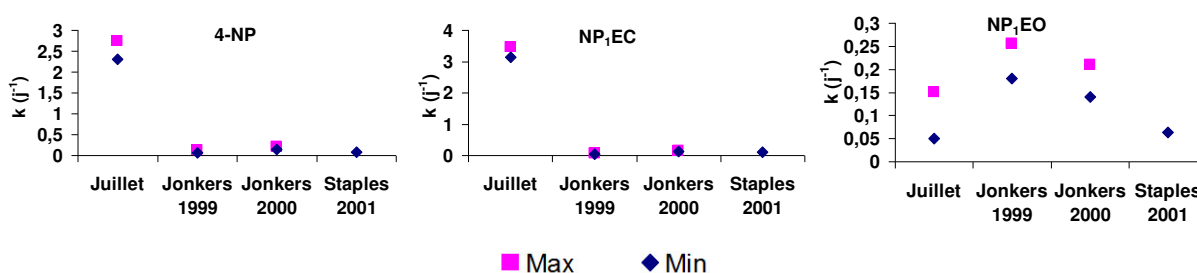


Figure 9 : Constantes de biodégradation de la campagne de juillet vs. Littérature

Le fait que les constantes de biodégradation données par Jonkers *et al.* (2005b) ont été obtenues dans les estuaires du Rhin et de l'Escaut (salinité de 10 à 33 mg.l⁻¹) ne permet pas d'expliquer la totalité des différences avec les constantes de biodégradation obtenues. Jonkers *et al.* (2005b) estiment que les constantes de biodégradation dans un cours d'eau peuvent varier d'un facteur 3 par rapport à celles qu'ils mesurent à l'estuaire. Dans notre cas, les constantes déterminées en juillet sont environ 20 fois plus fortes que celles de Jonkers *et al.* (2005b). Une étude plus poussée des conditions biogéochimiques de la Seine durant la campagne est nécessaire pour comprendre cette divergence entre nos résultats et la littérature. L'étude des paramètres physico-chimiques de la Seine a été possible grâce au projet CarboSeine piloté par Alexis Groleau du laboratoire de géochimie des eaux. En effet, le projet CarboSeine a équipé la Seine à Bougival d'une bouée de mesures hautes fréquences. Parmi les nombreux paramètres mesurés, l'évolution de la concentration de chlorophylle A du 2 au 18 juillet 2011 est représentée Figure 10. Les résultats montrent un pic visible de chlorophylle A du 2 au 10 juillet 2011 dont les concentrations avoisinent les 20 µg.l⁻¹ tandis que la concentration n'excède pas classiquement 5 µg.l⁻¹. Cette forte concentration de chlorophylle A reflète un bloom algal en Seine entre le 2 et 10 juillet 2011. Il apparaît que, la campagne de juillet (marquée en rouge sur le graphique) a été menée en fin de bloom algal.

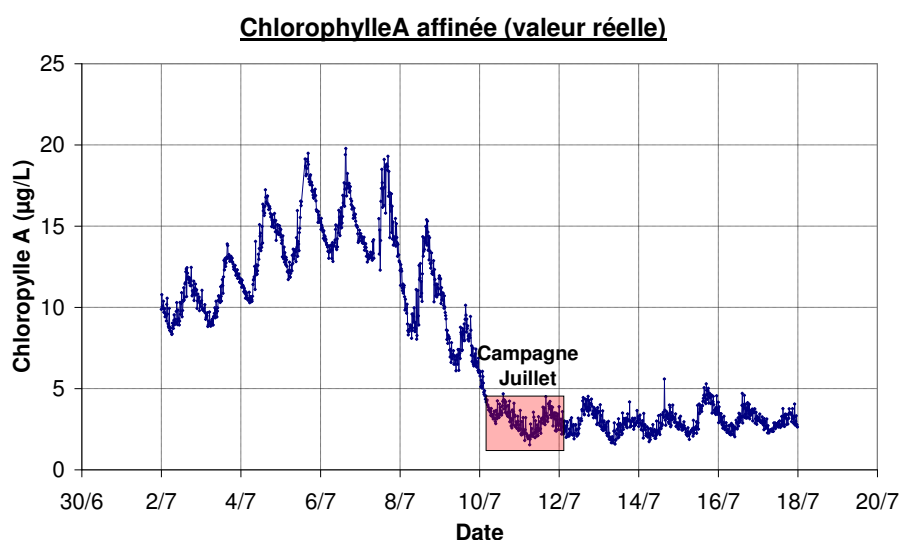


Figure 10 : Données CarboSeine sur la concentration en chlorophylle A dans la Seine à Bougival

Ces conditions physico-chimiques de la Seine (fin de bloom algal) sont susceptibles d'expliquer les fortes constantes de biodégradation obtenues pour la campagne de juillet. Pendant le déclin d'un bloom algal, l'activité zooplanctonique génère du carbone dissous propice à une croissance de la biomasse bactérienne (Hygum *et al.* 1997). Les auteurs constatent que pendant le déclin d'un bloom algal l'activité bactérienne et la croissance de la biomasse sont augmentées. Il est donc envisageable que suite au bloom algal, l'activité bactérienne en Seine ait été augmentée expliquant, de ce fait, les différences de constantes de biodégradation avec Staples *et al.* (2001) et Jonkers *et al.* (2005b).

A partir des constantes de biodégradation obtenues en juillet, le temps de demi-vie ($T_{1/2}$; Tableau 5) de chaque composé a été estimé (équation d'ordre 1). Si l'on considère que le transport et la biodégradation sont les deux processus qui contrôlent le devenir des composés dans le linéaire simulé, alors le transport peut être représenté par le temps de campagne (45 h) et la biodégradation par le

temps de demi-vie. Ainsi pour comparer les deux processus entre eux, nous pouvons confronter le temps de campagne (45 h) aux temps de demi-vie de chaque composé. Les temps de demi-vie du NP₁EC et du 4-NP (de 4,8 à 5,3 heures pour le NP₁EC et de 6,0 à 7,0 heures pour le 4-NP) sont faibles en comparaison à la durée de la campagne de juillet. En conséquence, pour le NP₁EC et le 4-NP les processus de biodégradation seront prédominants dans leur devenir en Seine. Dans le cas du NP₁EO, le temps de demi-vie est estimé entre 48 et 144 heures ce qui est supérieur au temps de la campagne (45 h). Dans ce cas, le transport devient le processus dominant le devenir du NP₁EO dans le linéaire de Seine simulé.

- Cas de la campagne de septembre 2011

Un second test a été mené en appliquant les constantes de biodégradation et les apports diffus issus de la campagne de juillet. Quel que soit le composé considéré, les concentrations modélisées avec les paramètres de la campagne de juillet sont significativement supérieures à celles mesurées à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. En conclusion, il apparaît que les paramètres de calage de la campagne de juillet ne peuvent s'appliquer à celle de septembre. Ce résultat était prévisible, compte tenu des circonstances particulières de la campagne de juillet. Finalement, les constantes de biodégradation et les apports diffus de NP₁EC et NP₁EO ont, à nouveau, été calés manuellement afin de représenter au mieux les concentrations mesurées dans la Seine. Les paramètres optimisés pour cette campagne sont indiqués dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Constantes de biodégradation et apports diffus optimisés

	Constante de biodégradation (j ⁻¹)			Apport diffus (g.j ⁻¹)	
	K ₁ = K ₁ '	K ₂	K ₃	NP ₁ EC	NP ₁ EO
Valeur optimale	0,3	0,1	0,15		
Min - Max	0,29 - 0,33	0,08 - 0,14	0,09 - 0,19	0,8 - 0,3	1,0 - 0,3
t _{1/2} (j)	2,1 - 2,4	5,0 - 8,7	3,6 - 7,7	-	-

Les sorties du modèle ProSe pour la campagne de septembre avec les paramètres optimisés sont présentées dans la Figure 11.

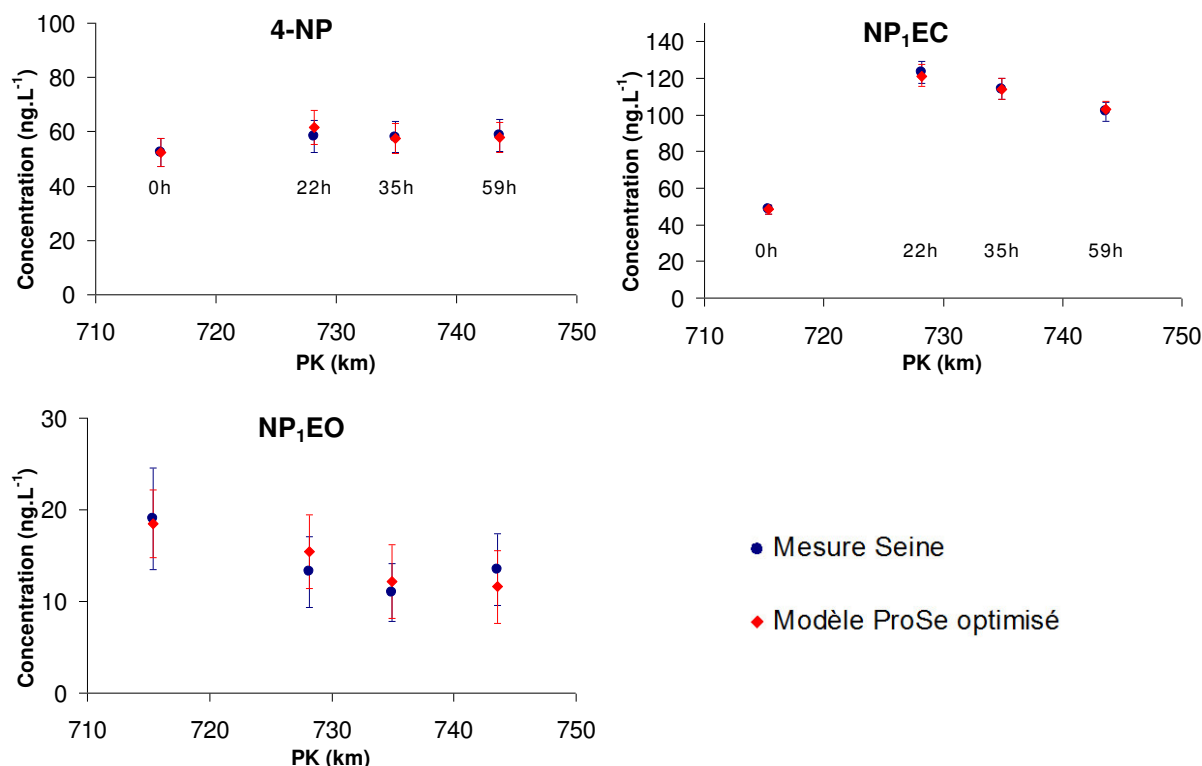


Figure 11 : Campagne de septembre : sorties du modèle ProSe optimisé

Les constantes du 4-NP (K_3) et du NP₁EC (K_2) optimisés pour la campagne de septembre, (Tableau 6), sont très inférieures à celles reportées pour la campagne de juillet pour le 4-NP (≈ 16 fois plus faibles) et pour le NP₁EC (≈ 33 fois plus faibles). Au contraire, les constantes du NP₁EO (K_1 et K_1') ont augmenté entre les deux campagnes (≈ 3 fois plus fortes). Cette forte divergence des constantes de biodégradation peut être attribuée à des conditions physico-chimiques différentes de la Seine entre les deux campagnes. Alors que la campagne de juillet a été réalisée à la fin d'un bloom algal, la concentration en chlorophylle A durant la campagne de septembre a révélé que la Seine était en régime biogéochimique « normal ».

La Figure 12 compare les constantes de biodégradation trouvées en septembre avec celles reportées dans la littérature. Les constantes de de septembre sont plus cohérentes avec celles retrouvées par Jonkers *et al.* (2005b) ou Staples *et al.* (2001). Les valeurs minimales et maximales des constantes du 4-NP (K_3) ($0,09 - 0,19 \text{ j}^{-1}$) et NP₁EC (K_2) ($0,08 - 0,14 \text{ j}^{-1}$) sont relativement proches de celles trouvées par Jonkers *et al.* (2005b) pendant l'été 2000 (4-NP : $0,138$ à $0,21 \text{ j}^{-1}$ et NP₁EC : $0,138 - 0,159 \text{ j}^{-1}$).

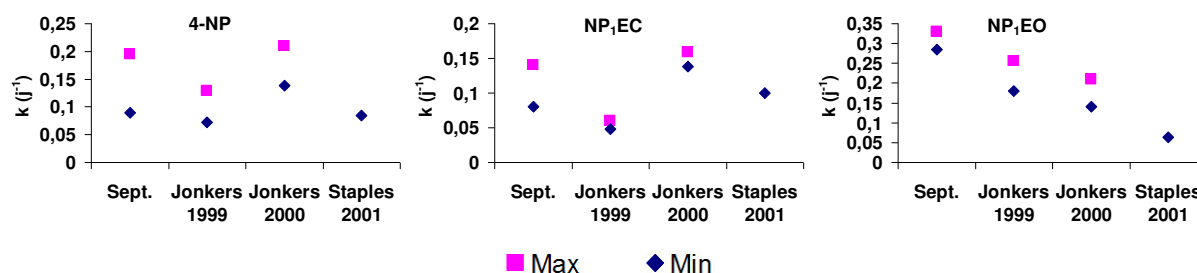


Figure 12 : Constantes de biodégradation de la campagne de septembre vs. Littérature

Les apports diffus de NP₁EC et NP₁EO ont été calés pour permettre au modèle ProSe de simuler au mieux les concentrations de Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine (Tableau 6). Dans le cas du NP₁EC, les apports diffus ont été estimés entre 0,8 g.j⁻¹ juste en aval de la STEP de Seine Aval à 0,3 g.j⁻¹ à partir de Poissy. La comparaison de ces valeurs à celles de juillet souligne que les apports diffus ont diminué conjointement à la constante du NP₁EC (K_2) (/ 40 pour les sources, / 33 pour K_2). Comme les apports diffus symbolisent la biodégradation des précurseurs en NP₁EC, il est logique de les voir diminuer de façon équivalente aux constantes de biodégradation du système. Au contraire, dans le cas du NP₁EO, les apports diffus estimés en septembre (de 1,0 à 0,3 g.j⁻¹) sont du même ordre de grandeur que celles de juillet (1,5 à 0,02 g.j⁻¹), tandis qu'entre les deux campagnes les constantes du NP₁EO (K_1 et K_1') sont triplées.

Les temps de demi-vie du 4-NP (entre 3,6 et 7,7 jours) et du NP₁EC (entre 5,0 et 8,7 jours) sont nettement plus élevés qu'en juillet ($\approx 0,20$ jours). Ces temps de demi-vie sont nettement supérieurs au temps de la campagne (59 h), laissant supposer que le transport est le processus majeur qui régit le devenir des NP₁EC et 4-NP dans le linéaire simulé. Dans le cas du NP₁EO, le temps de demi-vie a augmenté passant de 2 à 6 jours en juillet à environ 2 jours en septembre, ce qui correspond au temps de campagne (59 h). Dans ce cas, le transport et la biodégradation joueront un rôle dans le devenir du NP₁EO dans le linéaire simulé.

En conclusion, nous avons pu caler deux fois les processus biogéochimiques du modèle ProSe pour expliquer les concentrations retrouvées en Seine à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. Ce double calage nous permet de valider, d'une part, l'utilisation du schéma réactionnel simplifié et, d'autre part, les hypothèses émises sur le NP₁EO et le NP₁EC. Les résultats des campagnes de juillet et de septembre ont mis en évidence une forte variabilité temporelle des phénomènes de biodégradation des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans la Seine et suggèrent que les conditions biogéochimiques du fleuve pourraient influencer le devenir de ces trois composés. Alors que les résultats de la campagne de juillet, réalisée après un bloom algal, dénotent une biodégradation plus importante, les résultats de la campagne de septembre, réalisée dans des conditions biogéochimiques « normales », soulignent des biodégradations plus faibles mais cohérentes avec la littérature.

3.2.5 Simulation de l'année 2010, année de référence

Afin de vérifier l'efficacité du modèle ProSe pour simuler le comportement des 4-NP, NP₁EC et NP₁EO sur une année, nous avons décidé de tester les résultats obtenus pour le modèle entre Maisons-Laffitte et Meulan pour 2010. Cette année a été sélectionnée puisque des campagnes mensuelles sur la Seine à Bougival et Meulan ainsi que sur l'Oise ont été menées. Grâce aux données disponibles sur Bougival et l'Oise nous pouvons simuler des chroniques annuelles de concentrations pour paramétrer les données d'entrée du modèle tandis que les mesures à Meulan nous permettront de valider l'utilisation du modèle ProSe sur un an.

- Evaluation de la performance du modèle

Pour déterminer l'aptitude d'un modèle hydrologique à simuler correctement les variations saisonnières inhérentes aux cours d'eau, (Nash et Sutcliffe 1970) ont mis au point un critère appelé critère de Nash-Sutcliffe. Dans notre cas, ce critère servira à déterminer l'efficacité du modèle à prédire les concentrations de 4-NP, NP₁EC, et NP₁EO dans la Seine et l'Oise pour l'année 2010. Ce critère exprime la différence relative entre l'erreur de la simulation testée et l'erreur d'une simulation de référence, définie par la moyenne des concentrations mesurées. Le critère de Nash-Sutcliffe (NS) se détermine à partir de l'Equation 5.

$$NS = 1 - \frac{\sum (C_{Mes}^{\circ} - C_{Sim}^{\circ})^2}{\sum (C_{Mes}^{\circ} - C_{Moy}^{\circ})^2} \quad \text{Equation 5}$$

Où C_{Mes}° est la concentration mesurée à une date donnée, C_{Sim}° est la concentration simulée à la même date et C_{Moy}° est la moyenne des concentrations mesurées en 2010. Ce critère sera appliqué pour évaluer la performance du modèle. Si NS est compris entre 0,7 et 1 alors que le modèle est très performant pour prédire les concentrations et leur cycle annuel. Si NS est compris entre 0,4 et 0,7, le modèle est plus performant pour prédire les concentrations annuelles que l'utilisation d'une valeur moyenne. Si NS est proche de zéro, alors le modèle utilisé n'est pas plus efficace qu'une valeur moyenne. Enfin, si NS est négatif, le modèle utilisé est moins performant qu'une moyenne annuelle pour prédire les concentrations mesurées.

- Reconstruction des données d'entrée

Pour pouvoir alimenter le modèle ProSe, les chroniques journalières de débits de la Seine à Paris et de l'Oise à Creil ont été obtenues sur le site de la banque hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/> ; Paris : station n° H5920010 ; Oise : station n° H7611010).

Pour simuler les chroniques annuelles de concentrations de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO, pour la Seine et l'Oise en 2010, nous avons déterminé les relations qui existent entre débits et concentrations des composés considérés. Dans les cas du NP₁EC et du NP₁EO dans la Seine et l'Oise, une relation inverse entre la concentration et le débit nous a permis d'estimer une chronique annuelle de concentrations ($[NP_1EC] = a \times Q^{-b}$; où Q est le débit de la Seine ou de l'Oise en m³.s⁻¹). Pour le 4-NP, aucune corrélation entre concentration et débit n'a pu être mise en évidence sur la Seine et l'Oise. Sans relation entre la concentration et le débit, il a été décidé de réaliser pour la Seine une interpolation linéaire passant par les points mesurés tandis que pour l'Oise une relation linéaire entre débit et flux a été utilisée.

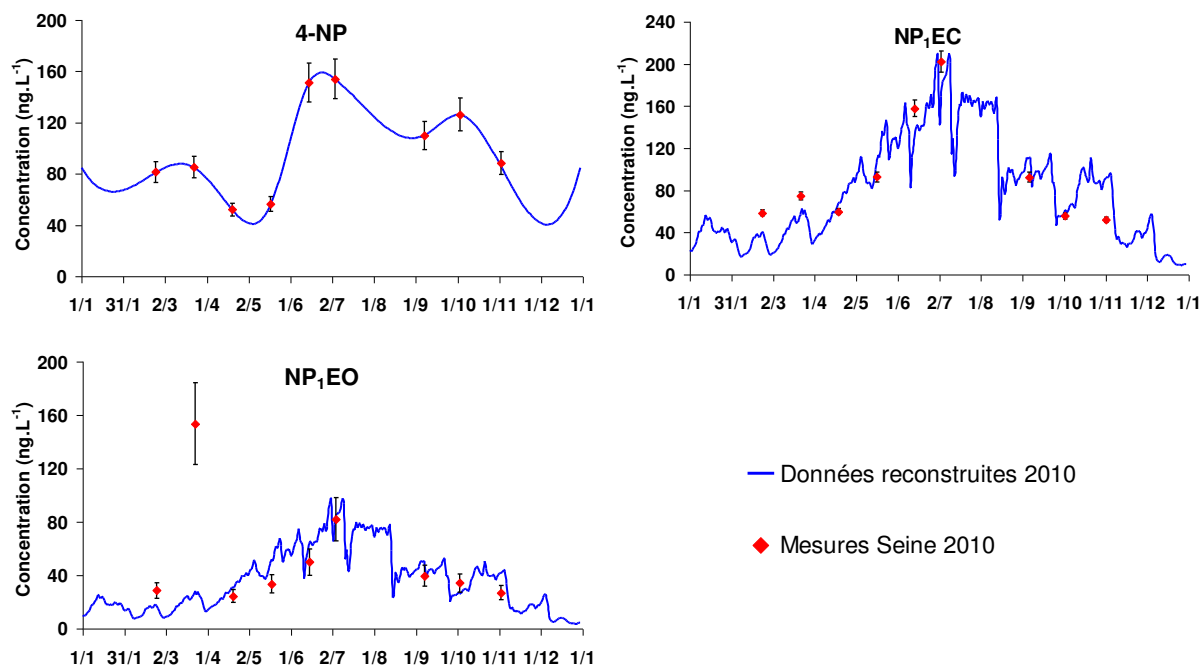


Figure 13 : Données et simulation 2010 de la Seine à Bougival

Les chroniques de concentrations de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO simulées à Bougival ainsi que les valeurs mesurées en 2010 sont visibles sur la Figure 13. Les relations concentration et débit pour le NP₁EC et NP₁EO permettent de déterminer de façon convenable les concentrations mesurées dans la Seine en 2010. Seul un point pour le NP₁EO sort de la simulation ; la forte concentration retrouvée à ce point pourrait provenir d'un apport ponctuel non maîtrisé survenu avant le prélèvement. Les calculs réalisés pour déterminer la concentration du NP₁EC et du NP₁EO étant essentiellement basés sur des données de temps sec, nous sommes en mesure de représenter un cycle annuel des concentrations, mais dans l'incapacité de prendre en compte les sources ponctuelles (temps de pluie, déversement industriel accidentel).

Les critères de Nash-Sutcliffe du NP₁EC (NS = 0,83) et du NP₁EO (NS = 0,69), calculés sur l'année 2010, montrent que les rapports entre concentrations et débits sont très performants pour exprimer le cycle annuel des concentrations par rapport à l'utilisation d'une simulation moyenne (Tableau 7). Dans le cas du 4-NP, NS vaut 1 en raison de l'interpolation linéaire qui passe par l'ensemble des points mesurés. Nous garderons donc ces simulations pour exprimer les concentrations annuelles de temps sec dans la Seine à Maisons-Laffitte. De la même façon que pour la Seine, les concentrations sur l'Oise ont été estimées à partir des valeurs mensuelles mesurées en 2010. Les relations existant entre concentrations et débits, pour le NP₁EC, nous ont permis d'estimer une chronique annuelle pour l'Oise. Les concentrations mesurées et simulées pour l'Oise à la confluence avec la Seine sont indiquées sur la Figure 14.

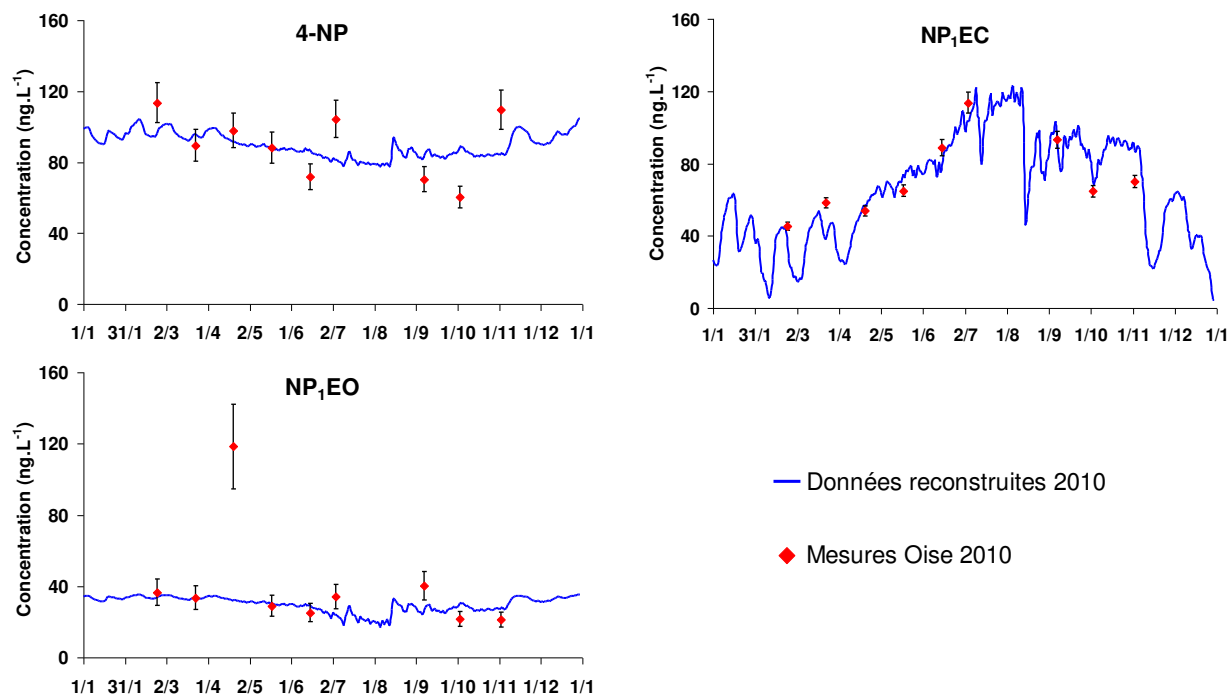


Figure 14 : Données et simulation 2010 de l'Oise à la confluence

Les concentrations annuelles de NP₁EO et 4-NP mesurées sur l'Oise ne présentent aucun cycle annuel prononcé contrairement au NP₁EC. Comme sur la Seine, une concentration en NP₁EO apparaît nettement supérieure à celle mesurée en moyenne révélant l'existence de sources ponctuelles. Le calcul du NS montre que la simulation du NP₁EC est très performante avec un NS de 0,78 (Tableau 7). Les NS du 4-NP et le NP₁EO, respectivement de 0,03 et -0,09, indiquent que la reconstruction n'est pas plus efficace qu'une valeur moyenne. Dans le cas du NP₁EO si la valeur maximale est retirée, le NS devient 0,61 signifiant que la simulation des concentrations est plus performante.

Les données disponibles sur le rejet de la STEP Seine Aval ont été obtenues en 2011. Considérant qu'entre 2010 et 2011 aucune modification technologique n'a été apportée à la station, les valeurs mesurées en 2011 peuvent être considérées comme similaires à celles de 2010. Bien que les concentrations mesurées dans le rejet de Seine Aval varient entre chaque campagne, aucune relation expliquant la variabilité annuelle n'a pu être déterminée. En conséquence, les concentrations mensuelles dissoutes de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO seront moyennées et considérées comme constantes au cours de l'année (4-NP : 198 ng.l⁻¹, NP₁EC : 842 ng.l⁻¹ et NP₁EO : 267 ng.l⁻¹). Le débit de la STEP est considéré comme constant et calculé sur la base du volume annuel total déversé sur l'année 2010 (19,3 m³.s⁻¹).

- Simulation des chroniques de concentrations 2010 à Meulan

A partir des simulations sur les données d'entrée, nous avons simulé une chronique de concentrations sur l'année 2010 à Meulan (PK : 750,1 km). Les chroniques ainsi simulées pourront être comparées aux concentrations mensuelles mesurées en 2010 au même point. Les constantes de biodégradation calées en juillet et septembre ont été successivement testées. Les résultats sont présentés Figure 15.

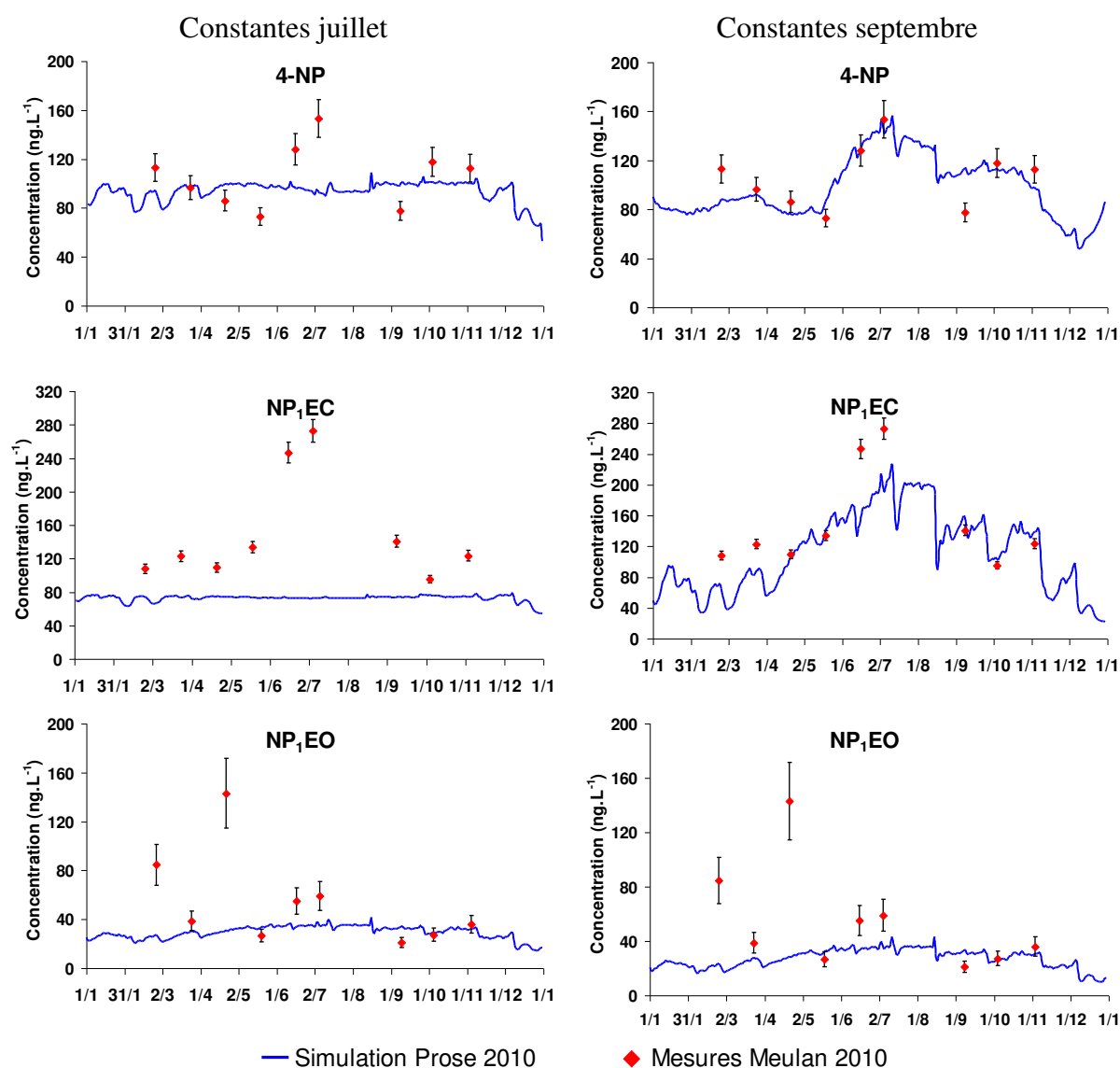


Figure 15 : Chroniques 2010 à Meulan simulées par ProSe comparées aux mesures

La simulation des concentrations de l'année 2010 à Meulan en utilisant les paramètres de juillet sous-estime fortement les concentrations mesurées et le cycle annuel des concentrations du NP₁EC n'est pas retranscrit par le modèle. Ces résultats montrent que les paramètres de juillet sont inappropriés pour expliquer le devenir du 4-NP, du NP₁EC et du NP₁EO dans la Seine durant une année. Si les paramètres de juillet permettent d'expliquer correctement le fonctionnement de la Seine dans son fonctionnement lors d'un bloom algal, ces paramètres ne peuvent être utilisés pour simuler une année complète.

Tableau 7 : Critères de Nash-Sutcliffe (NS) pour la simulation de l'année 2010

Points	Type simulation	4-NP	NP ₁ EC	NP ₁ EO
Bougival	Reconstruction	1	0,83	0,69
Oise	Reconstruction	0,03	0,78	-0,09
Meulan	Simulation ProSe (juillet)	-0,25	-1,64	-0,44
Meulan	Simulation ProSe (septembre)	0,55	0,44	0,61

Les résultats de simulation de l'année 2010 en utilisant les paramètres de la campagne de septembre montrent une estimation satisfaisante des concentrations mensuelles mesurées à Meulan en 2010 (Figure 15).

Dans le cas du NP₁EC, le modèle simule convenablement les concentrations au printemps et en automne-hiver, mais sous-estime les maximaux estivaux. Cette sous-estimation provient probablement du fait que nous ne puissions considérer la variabilité du rejet de Seine Aval à partir des données disponibles. En effet, le NP₁EC est le plus concentré dans les rejets de STEP et nous avons constaté que la STEP de Seine Aval a un impact fort (surtout en été durant la saison d'étiage) sur les concentrations de NP₁EC mesurées en Seine en aval du rejet.

Pour le 4-NP, les concentrations sont bien simulées pour l'année 2010, seules deux valeurs (février et septembre 2010) semblent ne pas être simulées correctement. De plus, le cycle annuel visible sur les mesures (bien que plus faible que pour le NP₁EC) est correctement retranscrit par le modèle.

Dans le cas du NP₁EO le modèle sous-estime les concentrations mesurées en 2010. Comme pour les données d'entrée, deux valeurs importantes sont visibles en février (85 ng.l⁻¹) et avril (143 ng.l⁻¹) et mal simulées. La forte concentration de février peut être rapprochée de sources de temps de pluie (environ 9 mm de pluie sur l'IDF durant les 72h précédant la campagne) tandis que la forte concentration en avril est concordante avec celle de l'Oise mais non expliquée avec les données actuelles. Comme pour le NP₁EC, le modèle ne permet pas de simuler les valeurs maximales d'été, probablement en raison du rejet de Seine Aval considéré constant ou de la constante de biodégradation calculée en septembre 2011 (0,3 j⁻¹) qui peut surestimer la réelle biodégradation sur l'année.

Les critères de Nash-Sutcliffe calculés pour le modèle ProSe calibré avec les paramètres de septembre, sont de 0,55 pour le 4-NP, 0,44 pour le NP₁EC et -0,52 pour le NP₁EO si les valeurs de février et avril sont conservées, et 0,61 sans (Tableau 7). Dans le cas du NP₁EO, le critère négatif retrouvé en conservant les valeurs maximales souligne la difficulté pour calibrer et comprendre le devenir de ce composé dans la Seine. Pour le 4-NP et le NP₁EC, les NS, compris entre 0,4 et 0,6, montrent que les paramètres de la campagne de septembre permettent d'exprimer convenablement le cycle des concentrations retrouvé à Meulan. Toutefois, les critères inférieurs à 0,7 montrent que le modèle possède encore des limites dans l'explication des variations annuelles de concentrations à Meulan.

En conclusion, les données d'entrée du modèle ProSe ont pu être générées par simulation sur un an grâce aux relations existantes entre concentration (ou flux) des composés et débit de la Seine ou de l'Oise. Les critères de Nash-Sutcliffe, globalement proches ou supérieurs à 0,7 pour les simulations d'entrée, montrent que ces dernières sont très performantes. En utilisant ces données d'entrée et les constantes de biodégradation estimées sur la base des mesures, nous avons mis en évidence que les paramètres de biodégradation calibrés en juillet sont inappropriés pour simuler l'année 2010 contrairement aux paramètres de septembre. Toutefois, les critères de Nash-Sutcliffe inférieurs à 0,7 montrent que le modèle ProSe, calibré avec les paramètres de septembre, peut être amélioré.

Le premier point limitant du modèle est le rejet de Seine Aval. Actuellement, les données disponibles sur le rejet de cette station ne nous permettent pas d'en déduire une variabilité annuelle et limitent

donc la compréhension du cycle de concentration en aval (Meulan). Deuxièmement, la simulation pour l'année 2010 ne tient pas compte des sources de temps de pluie ou d'apports ponctuels non considérés (déversements industriels accidentels, trafic fluvial et autres) entre Maisons-Laffitte et Meulan. Ce point pourrait expliquer le biais du modèle par rapport à certaines valeurs maximales mesurées en Seine. Enfin, pour simuler une année complète, nous considérons que les constantes de biodégradation et les apports diffus sont constants en hiver et en été. Or, Jonkers *et al.* (2005b) ont observé que les constantes de biodégradation évoluent entre été et hiver. De plus, les fortes différences entre les paramètres obtenus en juillet et septembre montrent que la biodégradation des composés nonylphénoliques évolue selon les conditions de la Seine. Cette évolution peut ne pas être négligeable et la prendre en compte pourrait améliorer la simulation annuelle. Pour résoudre ce dernier point, une troisième campagne pourrait être menée en hiver pour évaluer les constantes de biodégradation en saison froide et donc affiner le modèle.

3.2.6 Scénarios prospectifs

Malgré les limites énoncées, le modèle ProSe calé avec les paramètres optimaux, est globalement performant pour prédire les chroniques annuelles de concentrations retrouvées à Meulan à partir des données d'entrée (Seine, Oise et Seine Aval). Nous utiliserons le modèle ProSe pour prédire les chroniques annuelles de concentrations en 4-NP et NP₁EC à Meulan aux horizons 2050 et 2100. Pour estimer ces chroniques, trois évolutions majeures ont été considérées sur le bassin de la Seine.

- Présentation des scénarios
 - Changement climatique

La première évolution prise en compte dans nos scénarios est l'évolution du débit de la Seine et de l'Oise aux horizons 2050 et 2100 provoquée par le changement climatique. Dans le cas du bassin de la Seine, le projet RExHySS, mené dans le cadre du PIREN-Seine, s'intéresse aux scénarios de changement climatique et à leur impact sur la ressource en eau dans la Seine (Ducharne et al. 2009). Dans ce projet, 21 scénarios de changement climatique ont été comparés pour déterminer les anomalies prédites en précipitation, évapotranspiration et température aux horizons 2050 et 2100. Les anomalies générées par les modèles météorologiques sont déterminées en comparant les valeurs moyennes mesurées entre 1970 et 2000 aux valeurs moyennes générées par les modèles aux horizons 2050 et 2100. Parmi les 21 modèles étudiés, deux, considérés comme extrêmes et antagoniste, le modèle RT_ARP_CONT_A1B (ARP) et le modèle MPI_ECHAM5_A1B (MPI), ont été retenus. Les anomalies générées par ces modèles climatiques sur les précipitations (H), l'évapotranspiration (ETP) et la température (T°) aux horizons 2050 et 2100 sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Anomalies climatiques générées par les scénarios ARP et MPI

Scénarios	2050			2100		
	Anomalie (%)			Anomalie (%)		
	H	ETP	T°	H	ETP	T°
ARP_CONT_A1B	- 13,7	+ 18,2	+ 2,1	- 21,8	+ 16,4	+ 3,1
MPI_ECHAM5_A1B	+ 0,1	+ 13,1	+ 2,4	- 6,9	+ 25,7	+ 3,4

A l'horizon 2050, la majeure partie des modèles prédisent une diminution des précipitations moyennes. Le modèle ARP prévoit la diminution la plus importante des précipitations (-13,7 %). Au contraire, le modèle MPI est le seul à prédire une stabilité des précipitations moyennes d'ici à 2050 (+0,1 %). Pour l'évapotranspiration et la température moyenne tous les scénarios convergent sur une augmentation de ces deux paramètres d'ici à 2050. A l'horizon 2100, une tendance similaire est observée entre les deux scénarios.

En définitive, les anomalies météorologique prédites par les modèles ARP et MPI ont permis au projet RExHySS de simuler des chroniques de débit moyen mensuel de la Seine à Paris et de l'Oise à Creil à l'horizon 2050 (2048 - 2058) et pour l'horizon 2100 (2088 - 2098). Ces chroniques de débits moyens mensuels nous ont permis de déterminer l'anomalie de débit prédite pour chaque mois aux horizons 2050 et 2100. Dans un premier temps, des anomalies préliminaires ont été calculées par différence entre les débits moyens mensuels prédits aux horizons 2050 et 2100 et les débits moyens mensuels de référence mesurés entre 1990 et 2000. Ces anomalies préliminaires ont, ensuite, été corrigées par rapport aux anomalies que les modèles ARP et MPI génèrent en simulant la décennie 1990 - 2000. Les anomalies corrigées permettent de s'affranchir des erreurs des modèles sur les débits actuels et, ainsi, d'exprimer les différences réelles que prédisent les modèles ARP et MPI aux horizons 2050 et 2100. Ces anomalies (exprimées en %) sont indiquées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Anomalies (%) de débit de la Seine et l'Oise aux horizons 2050 et 2100 selon les scénarios ARP et MPI.

	Seine					Oise				
	Référence	ARP		MPI		référence	ARP		MPI	
	1990 2000	2050	2100	2050	2100	1990 2000	2050	2100	2050	2100
	Débit (m ³ .s ⁻¹)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Débit (m ³ .s ⁻¹)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Anomalie (%)	Anomalie (%)
Janvier	515	- 5,0	- 6,7	- 33,4	- 44,1	179	- 17,4	- 4,7	- 14,0	- 27,0
Février	487	+ 9,8	+ 28,9	- 20,7	- 22,0	175	+ 3,7	+ 29,2	+ 11,6	- 6,9
Mars	433	+ 29,8	- 4,1	+ 3,7	+ 9,5	154	+ 13,7	- 1,5	+ 2,5	+ 3,3
Avril	338	- 17,1	- 27,7	+ 43,5	+ 11,5	127	- 25,2	- 37,0	+ 14,6	- 4,7
Mai	239	- 64,7	- 64,7	+ 16,8	- 33,6	88	- 43,2	- 52,9	- 4,4	- 29,5
Juin	153	- 52,8	- 60,1	- 14,9	- 29,2	64	- 36,7	- 48,0	+ 0,3	- 28,2
Juillet	144	- 24,3	- 42,2	+ 7,8	- 27,5	51	- 29,1	- 38,4	+ 6,1	- 25,4
Août	126	- 36,7	- 50,3	+ 5,2	- 32,6	39	- 52,8	- 56,6	- 12,2	- 37,6
Septembre	146	- 40,8	- 41,7	- 15,4	- 36,3	41	- 39,6	- 39,5	- 15,4	- 34,2
Octobre	211	- 37,3	- 45,8	- 21,6	- 62,2	50	- 33,4	- 42,8	- 41,7	- 59,4
Novembre	314	- 29,6	- 39,3	- 20,5	- 61,7	81	- 30,6	- 31,9	- 22,4	- 49,3
Décembre	439	- 21,9	- 30,0	21,8	- 12,0	148	- 31,0	- 35,0	+ 7,2	- 19,0

Les anomalies calculées révèlent que le modèle ARP estime aux horizons 2050 et 2100 les plus fortes baisses de débit par rapport à aujourd'hui. Les débits moyens mensuels du printemps (février, mars, avril) ont tendance à augmenter par rapport à ceux d'aujourd'hui (de +3 % à +30 %). Au contraire, les débits de l'automne sont ceux qui subissent les plus fortes diminutions en 2050 et 2100 (de -40 % à -60%). Ces résultats sont annoncés dans les conclusions du rapport du projet RExHySS qui prédit, qu'en 2050 et 2100, les périodes de hautes eaux se décaleraient de janvier à mars, tandis que les étiages estivaux se poursuivraient jusqu'en automne (octobre) (Ducharne *et al.* 2009).

A partir des anomalies mensuelles générées par les modèles ARP et MPI, nous avons pu déterminer une chronique d'anomalies journalières de débits aux horizons 2050 et 2100 par interpolation linéaire entre deux mois. Ensuite, en pondérant une chronique journalière de référence (moyenne entre 1990 et 2000) par les anomalies calculées, nous avons pu déterminer des chroniques journalières de débits aux horizons 2050 et 2100. Les débits de la Seine à Paris en 2050 pour les scénarios ARP et MPI sont représentés sur la Figure 16 et comparés à la chronique 2010.

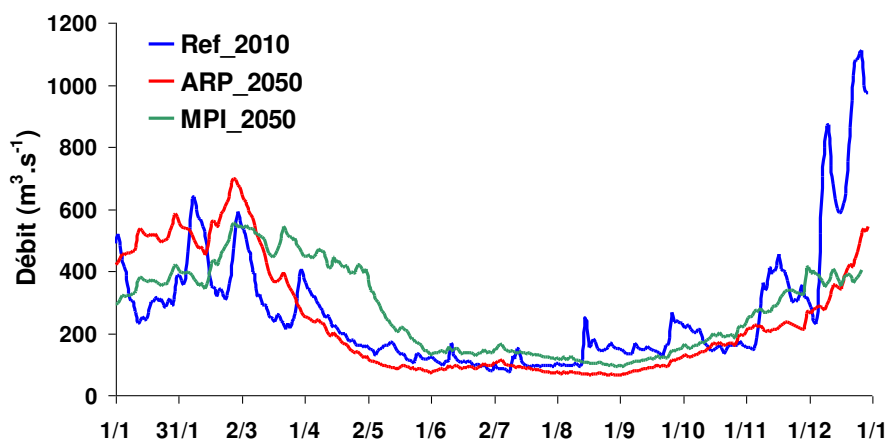


Figure 16 : Chroniques annuelles de débits simulés à l'horizon 2050 de la Seine à Paris

La chronique de débit de l'année 2010 est particulière en comparaison à la décennie 1990 - 2000 avec une période de hautes eaux allant jusqu'en avril et un étiage estival long. Toutefois, la caractéristique la plus marquante de l'année 2010 est la crue importante du mois de décembre où les débits dépassent $1\,000\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ à Paris.

Parallèlement à une évolution des débits, une évolution de la température de l'eau est vraisemblable. Elle n'a pas été considérée dans les scénarios malgré les conséquences probables sur les cinétiques de biodégradation.

- Evolution de la population francilienne

La seconde évolution considérée dans les scénarios est l'évolution de la population de l'agglomération parisienne aux horizons 2050 et 2100.

Une étude du Conseil Economique, Social et Environnemental Régional d'Île-de-France (CESER 2010) s'appuyant sur les travaux de l'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE) estime le nombre d'habitants de l'agglomération parisienne en 2050 entre 11,5 millions d'habitants (hypothèse basse) et 14,8 millions d'habitants (hypothèse haute) (Rapport INSEE 2010). Un scénario médian prévoit que la population francilienne atteindrait 13,1 millions d'habitants d'ici à 2050. Les variations dans les scénarios d'évolution démographique sont essentiellement dues aux incertitudes concernant la fécondité, la mortalité et l'immigration d'ici à 2050. Ainsi selon les scénarios, la population de l'agglomération parisienne pourrait, d'ici à 2050, ne pas s'accroître (hypothèse basse) ou croître de 27,6 % (hypothèse haute) par rapport à la population recensée en 2009. Dans le cas du scénario médian, la croissance de population par rapport au recensement de 2009 serait de 11,7 % en 2050.

A l'heure actuelle aucune étude ne fait de prévision de croissance de la population francilienne à l'horizon 2100 car trop de paramètres devraient être pris en compte. L'étude donnant une estimation de la population francilienne la plus prospective s'arrête en 2050 (CESER 2010). Par conséquent, l'évolution de la population en 2100 a été estimée par extrapolation en fonction des scénarios déjà existants pour l'horizon 2050 et des prévisions d'évolution de la population pour 2020, 2030 et 2040 selon le modèle démographique « Omphale 2010 ». Ainsi, selon une hypothèse basse, la population francilienne pourrait être de 11,6 millions d'habitants en 2100, tandis que l'hypothèse haute prédit une population de 18,3 millions d'habitants. Le scénario médian, basé sur les scénarios centraux de

l'INSEE prédit que la population francilienne serait de 14,7 millions d'habitant en 2100 soit une augmentation de 26 % par rapport à 2009.

Afin d'éviter la multiplication des simulations pour les années 2050 et 2100, seuls les scénarios médians (+11,7 % en 2050 et + 26 % en 2100) seront testés par la suite.

- Impact de la population sur le volume d'eau usée traitée

En supposant que le volume d'eaux usées généré par habitant ne diminue pas aux horizons 2050 et 2100, une augmentation de 11,7 % de la population francilienne entraînerait une augmentation de 11,7 % du volume d'eau usée. Les augmentations de volume aux horizons 2050 et 2100 (respectivement 11,7 % et 26 %) seront réparties sur les différentes STEP du SIAAP en fonction de la proportion d'eau qu'elles traitent actuellement. Au final, les volumes estimés d'eau usée que chaque STEP du SIAAP traiterait en 2050 et 2100 sont indiqués dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Volumes prévisionnels traités par les STEP du SIAAP en 2050 et 2100

	Débit moyen journalier (m ³ .s ⁻¹)					Total
	SAM	MAV	SEC	SAV	SEG	
2000 - 2010	4,5	0,4	2,6	19,3	0,6	27,4
2050	5,2	0,5	3,0	22,6	0,7	32,1
2100	5,7	0,5	3,2	24,3	0,8	34,5

Les estimations montrent que l'évolution du volume traité quotidiennement engendrerait essentiellement une augmentation du volume traité à Seine Aval. Pour les STEP situées avant le point amont de notre simulation, Seine Amont, Seine Centre et Marne Aval, les évolutions de débit entre aujourd'hui et 2100 sont respectivement de 1,2 m³.s⁻¹, 0,1 m³.s⁻¹ et 0,7 m³.s⁻¹, augmentations faibles comparées au débit de la Seine à Paris (débit minimal : 70 m³.s⁻¹). Nous ferons donc l'hypothèse que l'augmentation du débit rejeté par ces STEP ne devrait pas avoir d'impact majeur sur le site amont (Bougival), et les relations entre débits et concentrations qui existent aujourd'hui seront conservées. Au contraire, le Tableau 10 révèle que les volumes rejetés à Seine Aval augmenteraient fortement d'ici à 2100. Pour gérer le surplus de population, la station passerait de 19,3 m³.s⁻¹ d'eau traitée aujourd'hui, à 22,6 m³.s⁻¹ en 2050 et 24,3 m³.s⁻¹ en 2100. Ces volumes seront pris en compte dans les scénarios aux horizons 2050 et 2100.

- Optimisation de la STEP Seine Aval

La dernière évolution considérée est l'optimisation du traitement des eaux usées de la STEP de Seine Aval. Dans le premier scénario, considéré comme scénario de référence, nous supposons que la station de Seine Aval n'aurait subi aucune amélioration de son traitement aux horizons 2050 et 2100. Par conséquent, les concentrations utilisées pour 2050 et 2100 sont les médianes observées en 2011.

Pour le second scénario, nous considérons que les quatre files de Seine Aval seront modernisées et présenteront des performances équivalentes à celles de Seine Centre. Ainsi, les valeurs de concentrations attribuées au rejet de Seine Aval dans ce scénario, seront les médianes retrouvées en 2011 à Seine Centre (la station la plus performante actuellement). Ces deux scénarios nous permettront d'évaluer l'impact de l'optimisation de la station de Seine Aval sur les concentrations simulées à Meulan aux horizons 2050 et 2100 par le modèle ProSe.

- Synthèse des scénarios

En conclusion, quatre simulations ont été réalisées pour l'année 2050 et quatre pour l'année 2100 en combinant deux scénarios météorologiques, un scénario d'évolution démographique et deux scénarios sur le rejet de Seine Aval. Les noms et les caractéristiques des huit scénarios construits sont rassemblés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Noms et caractéristiques des scénarios exploités

Années	Noms	Scénarios climatiques	Seine Aval	Population
2050	ARP_ref_2050	RT_ARP_CONT_A1B	non optimisée	+ 11,7 %
2050	ARP_op_2050	RT_ARP_CONT_A1B	optimisée	+ 11,7 %
2050	MPI_ref_2050	MPI_ECHAM5_A1B	non optimisée	+ 11,7 %
2050	MPI_opt_2050	MPI_ECHAM5_A1B	optimisée	+ 11,7 %
2100	ARP_ref_2100	RT_ARP_CONT_A1B	non optimisée	+ 26 %
2100	ARP_op_2100	RT_ARP_CONT_A1B	optimisée	+ 26 %
2100	MPI_ref_2100	MPI_ECHAM5_A1B	non optimisée	+ 26 %
2100	MPI_opt_2100	MPI_ECHAM5_A1B	optimisée	+ 26 %

• Exploitation des scénarios

- 2050

Les chroniques de concentrations de 4-NP et NP₁EC, simulées selon les quatre scénarios établis pour 2050, sont exposées dans la Figure 17. Ces chroniques de concentrations sont comparées aux chroniques de référence de 2010.

Dans le cas du scénario de référence pour Seine Aval, les résultats révèlent, pour le scénario climatique ARP, que les concentrations de NP₁EC sont plus importantes que celles simulées en 2010 en mai et juin (entre 160 ng.l⁻¹ et 220 ng.l⁻¹) et entre août et octobre (médiane : 248 ng.l⁻¹). Pour le scénario MPI, les concentrations simulées de NP₁EC sont du même ordre de grandeur qu'en 2010, seules les valeurs maximales sont décalées de juillet - août en 2010 vers septembre - octobre en 2050. Les ratios entre les concentrations de NP₁EC en 2050 et 2010 sont reportés sur la Figure 18. Pour le scénario ARP, les ratios calculés montrent qu'entre les mois d'avril et de décembre les concentrations de NP₁EC simulées en 2050 sont en moyenne 1,5 fois plus importantes que celles de 2010 (avec un maximum à 2,7). Pour le scénario MPI, les ratios calculés jusqu'au mois d'août sont globalement proches ou inférieurs à 1 (moyenne 0,8) tandis qu'à partir du mois d'août (jusqu'en décembre) les ratios augmentent au-delà de 1 mais restent inférieurs à ceux du scénario ARP (moyenne 1,3). Finalement dans le cas du NP₁EC, les concentrations retrouvées à Meulan pourraient évoluer fortement (1,5 fois) dans le cas du scénario climatique ARP, le plus extrême, ou pourraient ne subir que peu d'évolution dans le cas du scénario climatique MPI.

Pour le 4-NP, les évolutions de concentrations à Meulan, simulées selon le scénario ARP, sont moins marquées que pour le NP₁EC et ne sont visibles qu'entre les mois de juillet et octobre. Les ratios des concentrations calculés entre 2050 et 2010 sont indiqués Figure 17 et montrent qu'entre août et octobre, selon le scénario ARP, la concentration de 4-NP est 1,2 fois plus importante qu'en 2010. Pour le reste de l'année les ratios sont très proches de 1, voire inférieurs, révélant que seule la période

d'étiage pourrait avoir un impact sur les concentrations retrouvées à Meulan. Dans le cas du scénario MPI, moins extrême que le scénario ARP, les concentrations retrouvées à Meulan sont identiques à celles estimées pour 2010. Les ratios pour ce scénario sont inférieurs à 1 entre avril et août. En définitive, les changements climatiques prévus par les scénarios ARP et MPI n'engendreraient que peu de variations pour les concentrations de 4-NP par rapport à l'année de référence. De plus, les concentrations annuelles de 4-NP en 2050, selon le scénario MPI (moyenne : 95 ng.l⁻¹) et ARP (105 ng.l⁻¹), resteraient inférieures aux normes de qualité environnementale fixées par la Directive 2008/105/CE (NQE : 300 ng.l⁻¹).

Avec Seine Aval optimisée, les scénarios révèlent un impact important sur les concentrations de NP₁EC, mais moindre dans le cas du 4-NP. Pour le NP₁EC, les concentrations simulées avec le scénario climatique ARP subiraient de fortes diminutions et ne dépasseraient plus celles de 2010 (ratio moyen : 0,84). La valeur maximale de concentrations de NP₁EC passerait de 263 ng.l⁻¹ dans le scénario de référence à 171 ng.l⁻¹ dans le scénario optimisé, tandis que la valeur moyenne évoluerait de 143 ng.l⁻¹ à 93 ng.l⁻¹ (soit une diminution de 34%). En début d'année, les concentrations de NP₁EC de 2050 pourraient être divisées par 1,5 par rapport aux concentrations de 2010 (Moy_{ref} : 93 ng.l⁻¹ ; Moy_{opt} : 60 ng.l⁻¹) grâce à l'amélioration du traitement de Seine Aval.

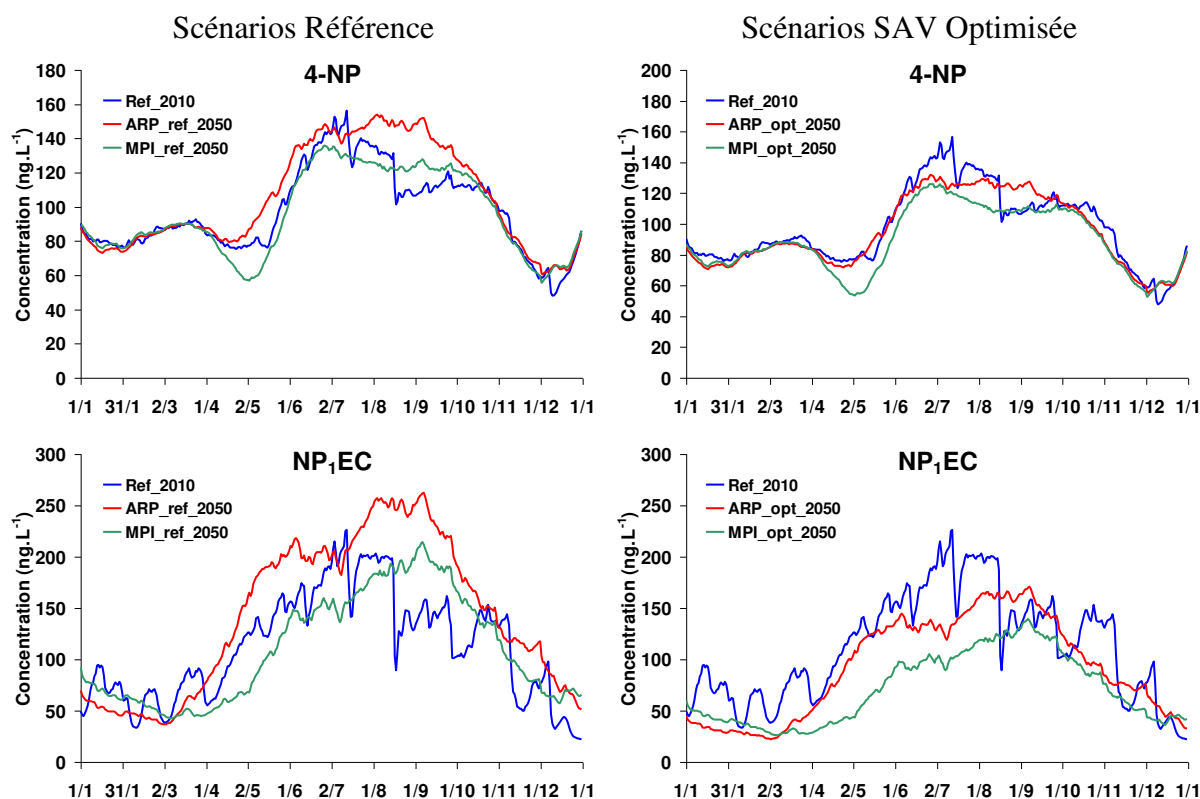


Figure 17 : Chroniques annuelles des concentrations de NP₁EC et 4-NP à Meulan à l'horizon 2050

Pour le 4-NP, l'optimisation de la STEP Seine Aval n'aurait qu'un impact mineur sur les concentrations retrouvées à Meulan. Seule la période d'étiage (août - octobre) serait impactée (passant d'un ratio moyen de 1,2 à 1,07 pour ARP et de 1,07 à 0,95 pour MPI). Finalement, les concentrations de 4-NP simulées en 2050 selon les scénarios ARP_{opt_2050} et MPI_{opt_2050} présentent un profil

annuel similaire à celui de 2010 révélant que l'optimisation de Seine Aval n'améliorerait pas la qualité de la Seine, mais compenserait les évolutions engendrées par les changements climatiques et l'évolution de la population francilienne

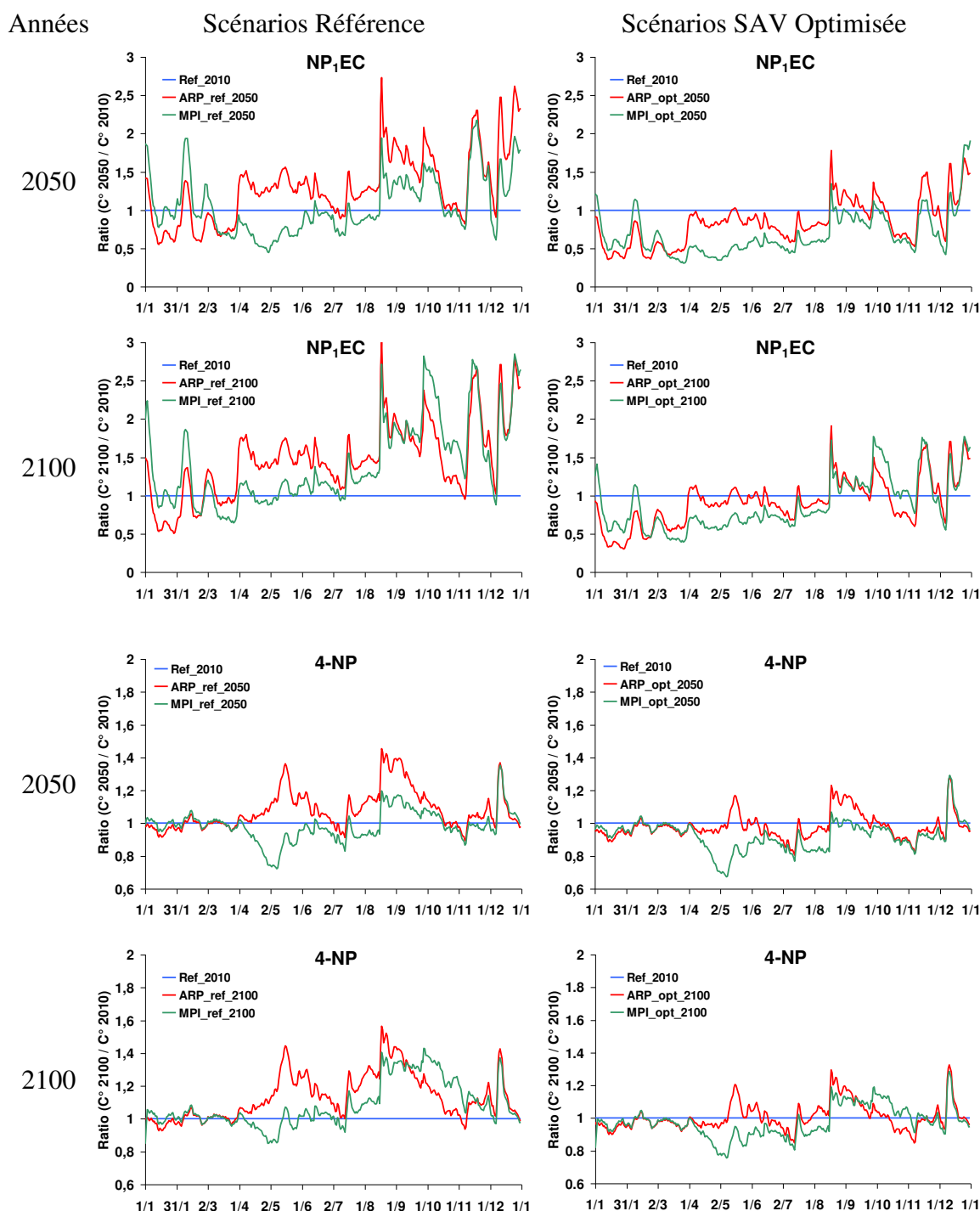


Figure 18 : Ratios des concentrations de NP₁EC et 4-NP prédites aux horizons 2050 et 2100 sur celles de 2010

- 2100

Les chroniques de concentrations annuelles de 4-NP et NP₁EC à Meulan à l'horizon 2100 sont présentées sur la Figure 19. Pour le scénario de référence Seine Aval en 2100, les profils annuels de NP₁EC présenteraient une forte augmentation des concentrations à Meulan pendant l'été (entre juillet et novembre). Dans le scénario ARP_ref_2100, le profil de concentration est similaire à celui de l'année 2050, bien que les concentrations soient légèrement plus élevées en 2100 qu'en 2050 ($\text{Max}_{2050} : 263 \text{ ng.l}^{-1}$; $\text{Max}_{2100} : 299 \text{ ng.l}^{-1}$). Selon ce scénario, le ratio des concentrations par rapport à 2010, entre les mois d'avril et décembre, serait en moyenne de 1,7 (contre 1,5 en 2050) avec un maximum à 3,0 (2,7 en 2050) (Figure 18). La comparaison des ratios de 2100 et 2050, pour le scénario ARP_ref, montrent une faible évolution entre les deux projections. Cette faible évolution provient du fait que selon le modèle ARP_CONT_A1B, les bouleversements majeurs générés par le changement climatique interviendraient avant 2050 et que les changements climatiques seraient moins importants entre 2050 et 2100.

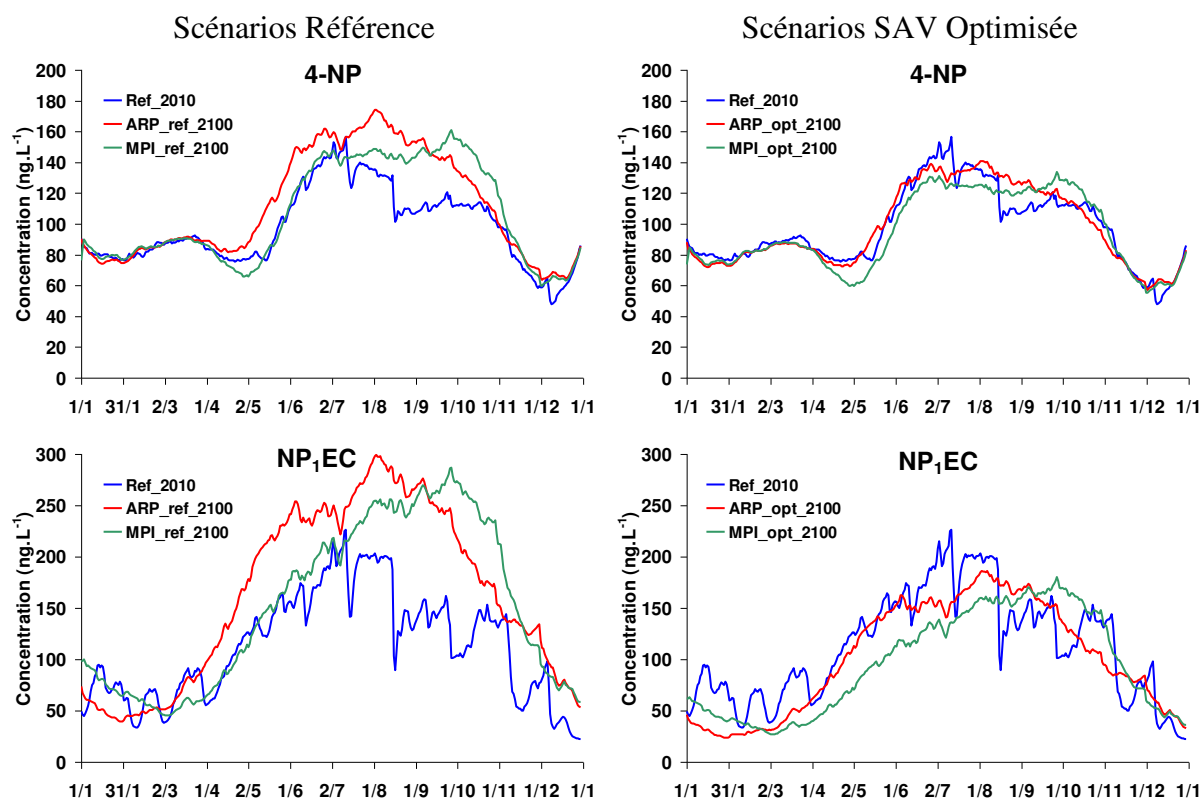


Figure 19 : Chroniques annuelles des concentrations de NP₁EC et 4-NP à Meulan à l'horizon 2100

Par contre, dans le cas du scénario MPI_ref_2100, une forte augmentation des concentrations de NP₁EC durant la période d'été (entre juillet et novembre) par rapport à 2010 est observée. La comparaison des profils des scénarios MPI_ref en 2050 et 2100 souligne une forte évolution entre ces deux horizons ($\text{Max}_{2050} : 214 \text{ ng.l}^{-1}$; $\text{Max}_{2100} : 287 \text{ ng.l}^{-1}$) (Figure 19). Cette évolution est également visible sur les ratios moyens déterminés entre juillet et novembre (Figure 18). Ainsi, contrairement au modèle ARP, le modèle MPI prévoit que la plupart des changements climatiques prévus pour 2100 interviendraient entre 2050 et 2100 engendrant cette forte évolution du profil de concentrations de NP₁EC en 2100.

Selon le scénario de référence, les concentrations en 4-NP devraient évoluer comme les concentrations de NP₁EC. Dans le cas du modèle ARP, l'évolution est faible et notable essentiellement durant l'étiage prolongé en octobre. Le ratio moyen entre juillet et octobre passerait de 1,2 en 2050 à 1,3 en 2100 (Figure 18). Dans le cas du scénario MPI, l'évolution des concentrations durant la période d'étiage est plus importante (Figure 18). Toutefois, malgré l'évolution des concentrations en étiage, les valeurs simulées pour l'année 2100, avec les scénarios de référence ARP_ref_2100 et MPI_ref_2100, ne dépasseraient pas la norme de qualité environnementale (NQE-MA : 300 ng.l⁻¹ en moyenne annuelle). La concentration moyenne annuelle serait de 112 ng.l⁻¹ et de 106 ng.l⁻¹ pour le scénario MPI_ref_2100.

L'optimisation de la STEP Seine Aval, à l'horizon 2100, diminuerait grandement les concentrations de NP₁EC simulées à Meulan selon les scénarios ARP et MPI. Cette diminution est visible sur les concentrations maximales qui avoisineraient 300 ng.l⁻¹ dans les scénarios de référence tandis que l'optimisation de Seine Aval les limiterait à 180 ng.l⁻¹. A l'échelle annuelle, le ratio moyen entre les concentrations de NP₁EC de 2100 et 2010 diminuerait fortement passant de 1,5 dans les scénarios de référence à 0,9 pour les cas optimisés (Figure 18). Ainsi, malgré les forts changements climatiques prévus d'ici à 2100, l'optimisation de Seine Aval permettrait de limiter fortement l'impact de la STEP à Meulan et réduirait sensiblement les chroniques de concentration de NP₁EC.

Pour le 4-NP, l'optimisation de la station de Seine Aval limiterait également l'influence de la période d'étiage sur les concentrations simulées à Meulan (Figure 19). Toutefois, contrairement au NP₁EC, cette optimisation ne modifierait que faiblement le ratio annuel entre les concentrations simulées en 2100 et celles de 2010 (ratio de 1,1 pour les scénarios références et 1,0 pour les cas optimisés). Finalement, le passage en biofiltration de Seine Aval limiterait les effets du changement climatique et permettrait aux chroniques de concentrations de demeurer proches de celles de 2010.

In fine, l'étude des scénarios aux horizons 2050 et 2100 a révélé que, si la STEP de Seine Aval ne subissait aucune évolution, les changements climatiques pourraient avoir un impact fort sur les concentrations de NP₁EC simulées à Meulan en période d'étiage. Pour le 4-NP l'impact des changements climatiques est plus restreint que pour le NP₁EC probablement à cause des apports diffus. Toutefois, l'optimisation de la STEP Seine Aval permettrait de limiter fortement l'influence des changements climatiques et des étiages prolongés en raison de la forte diminution des concentrations rejetées par la STEP (de 842 à 214 ng.l⁻¹ pour le NP₁EC et de 113 ng.l⁻¹ à 85 ng.l⁻¹ pour le 4-NP). Grâce à l'optimisation de la STEP Seine Aval, les chroniques de concentrations de 4-NP et NP₁EC simulées pour 2050 et 2100 seraient proches de celles de l'année de référence 2010.

3.3 Evaluation des flux annuels

3.3.1 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 20. Ces flux sont exprimés en kg.an⁻¹.

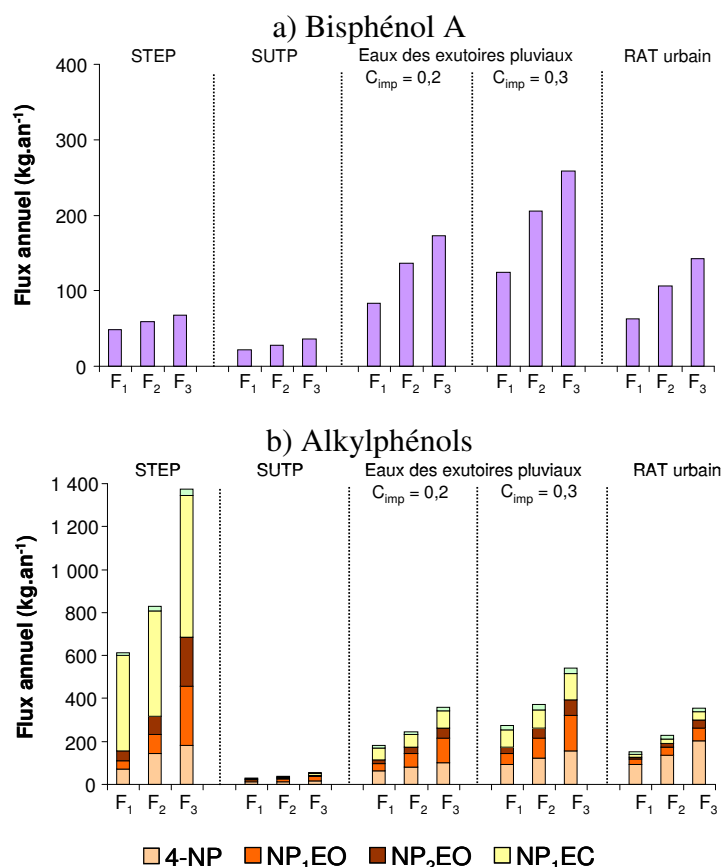


Figure 20 : Flux (kg.an^{-1}) annuellement émis par les sources urbaines

Pour BPA, les flux émis par les STEP (60 kg.an^{-1}) sont environ 2 fois plus importants que ceux des SUTP. Dans les hypothèses basse et haute ($C_{\text{imp}} = 0,2$ 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 temps de pluie dans l'émission du BPA vers le milieu récepteur. Les flux atmosphériques à l'échelle de l'agglomération parisienne ($62\text{-}143 \text{ kg.an}^{-1}$) 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 (K_h : de $0,43$ à $11,0 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$) 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. 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.

3.3.2 Sources urbaines vs. flux exportés annuellement

Les flux de BPA, 4-NP et NP₁EC annuellement émis par les sources urbaines ont été comparés aux flux exportés par la Seine (Figure 21). 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.

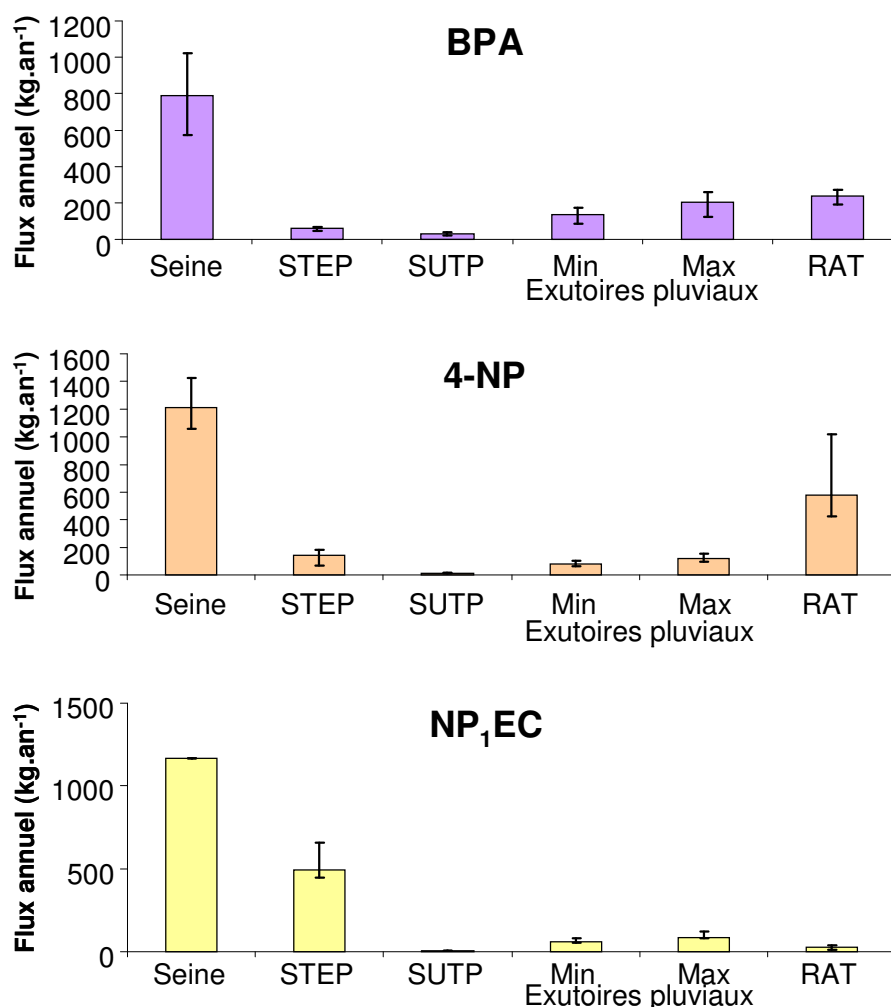


Figure 21 : Comparaison des sources urbaines aux flux exportés annuellement par la Seine

- 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, NP₁EO et NP₂EO 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 NP₁EO et NP₂EO 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 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 NP₁EC, 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 NP₁EC 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⁻¹ et contribueraient directement à hauteur de 50 à 70 % du flux de NP₁EC 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 NP₁EO, 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 m³.an⁻¹ alors que dans un même temps le volume d'eau transitant en Seine était de 11 863.10⁶ m³.an⁻¹. Bien que les apports des SUTP semblent être insignifiants à l'échelle annuelle, ces événements peuvent avoir un impact majeur à l'échelle d'une journée et ce particulièrement lors d'événements pluvieux importants engendrant des déversements importants.

- Eaux des exutoires pluviaux

Les flux de BPA et de NP₁EO 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 NP₁EO) 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, NP₂EO et NP₁EC 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 également 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 atmosphériques totales

Sur la Figure 21, 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 NP₂EO et NP₁EC, les retombées atmosphériques semblent être des vecteurs faibles de dissémination au niveau du bassin. En effet, pour le NP₂EO, les retombées atmosphériques totales auraient déposé en 2010 seulement l'équivalent de 5 % à 13 % du flux de la Seine tandis que pour le NP₁EC, 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.

4 Conclusions et perspectives

Cette synthèse porte sur les sources, transfert et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine. Elle visait à répondre à trois grandes questions.

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 ?

Alors que dans la littérature les rejets de STEP constituaient jusqu'à présent les sources urbaines quasi exclusivement étudiées, ce travail donne une vision plus large de la contamination du bassin versant de la Seine par les alkylphénols et le bisphénol A. Elle permet également d'appréhender l'impact de l'Île-de-France sur la qualité des eaux de surface. Ce travail a permis la constitution d'une base de données conséquente, pour laquelle huit composés (BPA + sept alkylphénols) ont été analysés entre les années 2010 et 2012 sur plus de 200 échantillons.

L'étude des retombées atmosphériques totales et des sols de la région Île-de-France a mis en évidence l'ubiquité du 4-NP et de ses précurseurs éthoxylés sur le bassin versant de la Seine (avec des concentrations de l'ordre de la centaine de ng.l⁻¹ ou de ng.g⁻¹) et la faible dissémination du BPA et du NP₁EC. Au niveau des têtes de bassin (Orgeval), ce travail a mis en évidence la contamination de fond des eaux de surface (28 ng.l⁻¹ - 89 ng.l⁻¹) et des sols (74 ng.g⁻¹ - 124 ng.g⁻¹) par le 4-NP. Cette contamination de fond peut être rapprochée de celle des retombées atmosphériques totales et témoignerait d'une dissémination importante de ce composé sur le bassin de la Seine. Une campagne a également mis en évidence l'impact des activités agricoles du bassin de l'Orgeval sur les concentrations de 4-NP dans les eaux de surface. Durant cette campagne, des concentrations nettement supérieures aux normes de qualité environnementale (NQE-MA : 300 ng.l⁻¹) ont été observées. En revanche, pour les autres composés étudiés (BPA, précurseurs du 4-NP, composés octylphénoliques) les niveaux retrouvés sur le bassin de l'Orgeval sont faibles devant les sources urbaines et ne semblent pas être impactés par les activités agricoles. D'autres campagnes (en période de traitements de produits phytosanitaires) doivent être menées pour confirmer ces résultats.

Au niveau des bassins versant urbains, ce travail a dévoilé l'ubiquité des alkylphénols et du BPA dans les sources urbaines de temps sec et de temps de pluie avec des niveaux de la dizaine au millier de nanogrammes par litre.

Dans le cas du BPA, une contamination majeure des sources urbaines de temps de pluie a été observée. Les concentrations totales retrouvées dans les SUTP et les eaux des exutoires pluviaux sont respectivement 29 fois et 12 fois plus importantes que celles des rejets de STEP. Finalement, même si les sources de temps sec ne sont pas à négliger, une problématique forte pour ce composé pourrait émerger par temps de pluie, période au cours de laquelle des déversements unitaires et séparatifs ont lieu. Au niveau des retombées atmosphériques, une spatialisation forte des concentrations de BPA a été constatée entre les sites urbains et périurbains ou ruraux. Dans ce travail, nous avons constaté que les retombées atmosphériques au niveau de l'agglomération parisienne contiennent environ 3 fois plus de BPA que celles échantillonnées à Fontainebleau. Ceci peut découler 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 à l'échelle de toute l'Île-de-France.

Pour les alkylphénols, les composés octylphénoliques sont minoritaires et ne représentent en général que 10 % des alkylphénols étudiés. A l'opposé, les composés nonylphénoliques sont majoritaires. Contrairement au BPA, les sources urbaines de temps de pluie ne semblent pas être des vecteurs de pollution majeurs pour ces composés. Sur l'ensemble des composés (4-NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC), des concentrations proches sont observées entre les rejets et STEP et les sources urbaines de temps de pluie. Les sources urbaines se différencient cependant au regard de leur distribution. Dans les rejets de STEP, le NP₁EC (issu de biodégradation oxydative) est le composé dominant (≈ 70 % des alkylphénols analysés) tandis qu'en temps de pluie le 4-NP prédomine (≈ 40 % des alkylphénols analysés). Au niveau atmosphérique, ce travail a révélé une forte contamination en 4-NP dans les retombées atmosphériques sur les trois sites considérés (Paris, Lognes et Fontainebleau) (≈ 70 % des alkylphénols analysés) avec des concentrations proches de celles des rejets de STEP. En revanche, les précurseurs du 4-NP sont peu présents dans les retombées atmosphériques avec des concentrations inférieures à 20 ng.l⁻¹. Ces résultats suggèrent que grâce à ses propriétés physico-chimiques le 4-NP est largement dispersé par voie atmosphérique contrairement à ses précurseurs éthoxylés et carboxylés.

Sur l'axe fluvial Seine, deux schémas contrastés ont été observés. Pour le BPA, le NP₁EC et le 4-t-OP, des évolutions significatives de concentrations (d'un facteur 3 à 8) 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 (contrairement au 4-NP) et de sources urbaines fortement contaminées. Dans le cas du NP₁EC, des relations fortes entre concentrations et débits de la Seine, quel que soit le site, confirment l'origine urbaine et plus particulièrement les apports liés à l'assainissement de ce composé. Au contraire, pour le 4-NP, le NP₁EO et le NP₂EO, aucune évolution significative des concentrations n'a été observée de l'amont à l'aval de Paris. Ce résultat 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 des retombées atmosphériques et/ou de la dégradation des composés nonylphénoliques à plus longue chaîne émis par différentes sources urbaines. En définitive, alors que les sites amont sont majoritairement contaminés par le 4-NP (≈ 45 % des composés), à l'aval de l'agglomération parisienne le NP₁EC devient le plus important (≈ 30 % des composés) sous l'influence des sources urbaines.

Etant donné leurs potentiels œstrogéniques et leurs poids moléculaires proches, la comparaison des concentrations massiques (ng.l⁻¹) du 4-NP et du BPA a permis de pondérer, l'un par rapport à l'autre, leurs effets perturbateurs sur les milieux. Cette étude a mis en évidence que si à l'amont de l'agglomération parisienne, l'effet perturbateur engendré par le 4-NP prédomine sur celui du BPA, à l'aval les deux effets perturbateurs seraient proches. Par temps de pluie et après déversements des surverses unitaires et des réseaux pluviaux séparatifs, il est probable que la part relative du BPA sur l'effet perturbateur des eaux de surface devienne plus importante que celle du 4-NP.

Quelle est la biodégradabilité des alkylphénols et du BPA dans le milieu naturel ?

Pour le BPA, les concentrations mesurées dans la Seine, trop proches de la limite de quantification, et les incertitudes de mesure associées à ce composé n'ont pas permis de mettre en évidence la dégradation de ce composé au cours du suivi de masses d'eau, et par conséquent, d'évaluer les constantes de biodégradation dans la Seine.

En revanche, l'approche novatrice utilisée dans cette étude a permis d'évaluer les constantes de biodégradation des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans la Seine. Les résultats des campagnes de juillet et de septembre ont mis en évidence une forte variabilité temporelle des phénomènes de biodégradation des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans la Seine et suggèrent que les conditions biogéochimiques du fleuve influencent le devenir de ces trois composés. Alors que les résultats de la campagne de juillet, réalisée après un bloom algal, révèlent des constantes de biodégradation importantes, les résultats de la campagne de septembre, réalisée dans des conditions biogéochimiques « normales », soulignent des constantes de biodégradation plus faibles mais cohérentes avec la littérature. En outre, ces deux campagnes sont les premières où les nonylphénols polyéthoxylés (3 à 15 unités éthoxylés) ont été analysés. Les résultats ont révélé à la fois leur présence dans les eaux de surface, mais également leur importance vis-à-vis des composés à courte chaîne. En effet, sans prise en compte de la biodégradation de ces composés polyéthoxylés en composés à courte chaîne, les concentrations de 4-NP, NP₁EO et NP₁EC et les constantes de dégradation dans la Seine n'auraient pu être modélisées correctement. Il s'avère donc que la présence des nonylphénols polyéthoxylés participe à la persistance des composés à courte chaîne dans l'environnement. Les constantes de biodégradation des alkylphénols déterminées lors de la campagne de septembre 2010 ont été validées en reconstituant par simulation les chroniques de concentrations à Meulan pour l'année 2010.

Quels sont les flux annuels globaux d'alkylphénols et de BPA à l'échelle de l'IDF ?

Pour l'année 2010, les flux annuels pour chaque composé en aval de Paris sont de l'ordre de la tonne par an. Si l'on considère la somme des alkylphénols étudiés, les flux annuels de la Seine évolueraient 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 CPF. Ces résultats confirment l'importance ainsi de ces composés vis-à-vis d'autres substances. De plus, de par leur potentiel œstrogénique relativement comparable à d'autres perturbateurs endocriniens reconnus, il convient de s'interroger sur le rôle joué par ces composés dans les activités œstrogéniques observées sur les eaux de surface en aval de Paris (Jugan et al. 2009).

Au niveau de la contribution des sources urbaines aux flux retrouvés dans la Seine en 2010, plusieurs conclusions ressortent. 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. Les premiers résultats sur le 4-NP de la première campagne 3RSDE (action régionale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau), sous réserve de leur fiabilité (problème de composé analysé entre les laboratoires), et les données de la thèse d'Alexandre Bergé (Bergé 2012) laissent à penser que les flux industriels déversés directement en Seine sont faibles comparativement aux flux liés à l'assainissement. Si cette tendance doit se confirmer avec les résultats de la seconde campagne, il est probable que les flux diffus liés à la dégradation des précurseurs constitueraient un apport significatif. Dans le cas du BPA, si les sources urbaines ne présentent qu'un impact très limité à l'échelle annuelle, les résultats de cette étude ont révélé que ces dernières pourraient engendrer une forte augmentation des flux en Seine lors d'épisodes pluvieux. Pour les composés éthoxylés, étant donné la forte variabilité des concentrations, les flux varient d'un facteur 7. Cette forte incertitude ne permet pas de tirer des conclusions claires concernant la contribution des sources urbaines aux flux en Seine. Enfin dans le cas du NP₁EC, 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 exploitant les scénarios de modélisation des horizons 2050 et 2100, ce travail a permis d'évaluer que les changements climatiques et la croissance de population affecteraient peu les chroniques des flux de NP₁EC et de 4-NP. En outre, d'après les résultats obtenus, l'optimisation de la station d'épuration Seine Aval n'aurait presque aucun impact sur les flux de 4-NP annuellement transportés par la Seine à Meulan. En revanche, pour le NP₁EC, l'optimisation de Seine Aval entraînerait, par rapport à 2010, une diminution des flux à Meulan d'environ 30 % (soit près de 300 kg.an⁻¹). Cette diminution conséquente montre que malgré des conditions défavorables (croissance de population, étiages prolongés), l'optimisation de Seine Aval pourrait permettre d'améliorer la situation de la Seine par rapport à aujourd'hui.

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 NP₁EO et NP₂EO, 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 NP₁EC (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 importants de 4-NP retrouvés à l'estuaire (Cailleaud et al. 2007, Lardy-Fontan 2008).

5 Références bibliographiques

- Ying, G.-G., Williams, B. and Kookana, R. (2002) Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates: a review. *Environment International* 28(3), 215-226.
- Vandenberg, L.N., Maffini, M.V., Wadia, P.R., Sonnenschein, C., Rubin, B.S. and Soto, A.M. (2007) Exposure to environmentally relevant doses of the xenoestrogen bisphenol-A alters development of the fetal mouse mammary gland. *Endocrinology* 148, 116-127.
- Giger, W., Gabriel, F.d.r.L.P., Jonkers, N., Wettstein, F.E. and Kohler, H.-P.E. (2009) Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 367, 3941-3963.
- Zhang, L., Gible, R. and Baer, K.N. (2003) The effects of 4-nonylphenol and ethanol on acute toxicity, embryo development, and reproduction in *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55, 330-337.
- Zhang, Y.-Z., Tang, C.-Y., Song, X.-F. and Li, F.-D. (2009a) Behavior and fate of alkylphenols in surface water of the Jialu River, Henan Province, China. *Chemosphere* 77(4), 559-565.
- Jurado, E., Fernandez-Serrano, M., Nunez-Olea, J. and Lechuga, M. (2009) Aerobic Biodegradation of a Nonylphenol Polyethoxylate and Toxicity of the Biodegradation Metabolites. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83, 307-312.
- Jonkers, N., Laane, R., de Graaf, C. and de Voogt, P. (2005a) Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 62, 141-160.
- Cladière, M., Bonhomme, C., Vilmin, L., Gasperi, J., Flipo, N., Habets, F. and Tassin, B. (2014) Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River — part 2: Assessing the impact of global change on daily concentrations. *Science of the Total Environment* 468-469(0), 1059-1068.

Cladiere, M., Bonhomme, C., Vilmin, L., Gasperi, J., Flipo, N. and Tassin, B. (2014) Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River - part 1: Determination of in-situ attenuation rate constants. *Science of the Total Environment* 468, 1050-1058.

Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, V. and Tassin, B. (2013) Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris. *Environmental Science and Pollution Research* 20(5), 2973-2983.

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.

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.

Berge, A., Cladiere, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B. and Moilleron, R. (2012) Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. *Environmental Science and Pollution Research* 19(9), 3798-3819.

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.

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

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.

Loyo-Rosales, J.E., Rice, C.P. and Torrents, A. (2007) Fate of Octyl- and Nonylphenol Ethoxylates and Some Carboxylated Derivatives in Three American Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science & Technology* 41, 6815-6821.

Gasperi, J., Zgheib, S., Cladiere, M., Rocher, V., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2012) Priority pollutants in urban stormwater: Part 2-Case of combined sewers. *Water Research* 46(20), 6693-6703.

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*.

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.

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.

Björklund, K., Cousins, A.P., Strömval, 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(16), 4665-4672.

Tan, B.L.L., Hawker, D.W., Mueller, J.F., Leusch, F.D.L., Tremblay, L.A. and Chapman, H.F. (2007) Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere* 69(4), 644-654.

Huang, G.L., Hou, S.G., Wang, L. and Sun, H.W. (2007) Distribution and fate of nonylphenol in an aquatic microcosm. *Water Research* 41, 4630-4638.

Zhang, Y.-Z., Tang, C.-Y., Song, X.-F. and Li, F.-D. (2009b) Behavior and fate of alkylphenols in surface water of the Jialu River, Henan Province, China. *Chemosphere* 77, 559-565.

Björklund, K. (2011) Sources and Fluxes of Organic Contaminants in Urban Runoff, Chalmers university of technology, Gothenburg.

Even, S., Thouvenin, B., Bacq, N., Billen, G., Garnier, J., Guezennec, L., Blanc, S., Ficht, A. and Le Hir, P. (2007a) An integrated modelling approach to forecast the impact of human pressure in the Seine estuary. *Hydrobiologia* 588, 13-29.

Even, S., Mouchel, J.-M., Servais, P., Flipo, N., Poulin, M., Blanc, S., Chabanel, M. and Paffoni, C. (2007b) Modelling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality. *Science of the Total Environment* 375(1-3), 140-151.

Lu, J., He, Y.L., Wu, J. and Jin, Q. (2009) Aerobic and anaerobic biodegradation of nonylphenol ethoxylates in estuary sediment of Yangtze River, China. *Environmental Geology* 57, 1-8.

Karahan, O., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I. and Orhon, D. (2010) Modelling biodegradation of nonylphenol ethoxylate in acclimated and non-acclimated microbial cultures. *Bioresource Technology* 101(21), 8058-8066.

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

Staples, C.A., Naylor, C.G., Williams, J.B. and Gledhill, W.E. (2001) Ultimate biodegradation of alkylphenol ethoxylate surfactants and their biodegradation intermediates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(11), 2450-2455.

Jonkers, N., Laane, R., de Graaf, C. and de Voogt, P. (2005b) Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 62(1-2), 141-160.

Hygum, B.H., Petersen, J.W. and Sondergaard, M. (1997) Dissolved organic carbon released by zooplankton grazing activity - A high-quality substrate pool for bacteria. *Journal of Plankton Research* 19(1), 97-111.

Ducharne, A., Habets, F., Déqué, M., Evaux, L., Hachour, A., Lepaillier, A., Lepelletier, T., Martin, E., Oudin, L., Pagé, C., Ribstein, P., Sauquet, E., Thiéry, D., Terray, L., Viennot, P., Boé, J., Bourqui, M., Crespi, O., Gascoin, S. and Rieu, J. (2009) Projet RExHySS : Impact du changement climatique sur les ressources en eau et les extrêmes hydrologiques dans les bassins de la Seine et la Somme. Ministère de l'écologie, d.d.d.e.d.l.m., p. 80. (ed).

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.

Jugan, M.L., Oziol, L., Bimbot, M., Huteau, V., Tamisier-Karolak, S., Blondeau, J.P. and Levi, Y. (2009) In vitro assessment of thyroid and estrogenic endocrine disruptors in wastewater treatment plants, rivers and drinking water supplies in the greater Paris area (France). *Science of The Total Environment* 407(11), 3579-3587.

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.

Lardy-Fontan, S. (2008) Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. thèse de doctorat, Université de Bordeaux.

Contamination de l'atmosphère par les composés perturbateurs endocriniens en Ile-de-France⁴

Elodie Moreau-Guigon^{1*}, Fabrice Alliot¹, Johnny Gasperi², Alexia Surchamp¹,
Pierre Labadie³, Caroline Simonnet-Laprade³, Marie-Jeanne Teil¹, Martine
Blanchard¹, Catherine Bourges¹, Annie Desportes¹, Hélène Budzinski³ et Marc
Chevreuil¹

¹ EPHE, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7619 METIS, 4 place Jussieu, 75005
Paris, France

² Université Paris-Est, AgroParisTech, UMR-MA102 LEESU, 61 avenue du
Général de Gaulle, 94010 Créteil, France

³ Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC-LPTC, 351 crs de la Libération,
33405 Talence, France

* elodie.moreau-guigon@ephe.sorbonne.fr / elodie.moreau-guigon@upmc.fr

Sommaire

1	Introduction	71
2	Matériels et méthodes.....	76
3	La contamination atmosphérique	79
4	Evolution spatiale de la contamination atmosphérique	81
5	Caractérisation de la contamination atmosphérique à partir de végétaux bio-intégrateurs.....	86
6	Conclusion et perspectives	89
7	Références bibliographiques.....	90

1 Introduction

Au cours des travaux des phases précédentes, la présence de composés organiques semi-volatils a pu être mise en évidence dans tous les compartiments environnementaux (air, sol, eau). La présence de composés, tels que les polychlorobiphényles (PCB), les polybromodiphényléthers (PBDE), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les phtalates dans les zones éloignées d'activités anthropiques, indique l'importance du transport atmosphérique dans la dissémination des micropolluants organiques. Au cours de cette phase, nous avons choisi de caractériser la contamination de l'atmosphère en Ile-de-France suivant différents indicateurs : l'air ambiant, les retombées atmosphériques totales et les feuilles de platanes. Cette contamination a été observée sur divers sites (urbain et périurbain, rural-agricole et rural-forestier) et à différentes saisons. En

⁴ En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :

Moreau-Guigon E. et al., (2016) – Contamination de l'atmosphère par les composés perturbateurs endocriniens en Ile-de-France. Dans « Contamination à longue échelle de temps », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

complément des composés précédemment cités, nous avons également recherché les alkylphénols-AP, les composés perfluoroalkylés-PFAS et les parabènes. L'objectif était de déterminer la répartition d'une large gamme de molécules entre les phases gazeuse et particulaire de l'air ambiant, les flux de retombées atmosphériques et d'étudier la variabilité spatio-temporelle de leurs niveaux de contamination dans l'air et les retombées. L'évolution des niveaux de contamination a été estimée par comparaison avec des données disponibles pour les périodes 1992-1993 et 1998-2003.

2 Matériels et méthodes

2.1 Description des sites et des protocoles de prélèvements

Des prélèvements d'air ambiant (prélèvements actifs) et de retombées atmosphériques totales ont été réalisés entre 2010 et 2014 à Paris 13^{ème} (centre urbain), en Seine-et-Marne à Lognes (périurbain) et Boissy-le-Châtel (rural-agricole), ainsi qu'en forêt de Fontainebleau (rural-forestier), selon les conditions thermiques saisonnières, à raison de 3 campagnes annuelles comprenant chacune 3 prélèvements consécutifs de 15 jours (figure 1). Les sites de Lognes et de Fontainebleau ont été étudiés dans le cadre du projet « Endocrinair » du programme national de recherche sur les perturbateurs endocriniens (PNRPE) en 2010-11. Les prélèvements d'air ont été réalisés à l'aide d'un dispositif principalement composé d'une pompe, d'une cartouche d'adsorbant (résine XAD2 ou sandwich PUF-XAD2) et d'un filtre en fibre de verre (porosité 0,7 µm). Les contaminants sous forme particulaire ont été piégés sur le filtre alors que ceux à l'état gazeux étaient retenus sur l'adsorbant. Les retombées totales ont été collectées à l'aide d'un pluviomètre en inox (surface: 0,36 m²) et d'un bidon en aluminium (capacité : 25 L). Pour chaque échantillon, 61 molécules organiques (HAP, alkylphénols, PCB, PBDE, phtalates, parabènes, perfluoroalkylés...) ont été analysées.

Les échantillons d'air et de retombées atmosphériques sont complémentaires, car ils ne sont pas issus de la même masse d'air atmosphérique. En effet, le prélèvement d'air est effectué à 2 m du sol et renseigne sur la concentration en micropolluants dans l'air ambiant à proximité du sol, alors que les retombées atmosphériques intègrent diverses contaminations de l'atmosphère depuis les secteurs de formation des masses nuageuses jusqu'au dépôt atmosphérique au sol par les voies sèche et humide.

Pour une période de 2010 à 2014, des prélèvements de feuilles de platanes ont également été effectués annuellement, en novembre-décembre au moment de leur chute, afin d'obtenir une indication de la qualité de l'air au cours du cycle de vie de ces feuilles (de l'ordre de 7 mois). Ces feuilles de végétaux supérieurs constituent des bio-accumulateurs et permettent d'évaluer la qualité de l'air (Garrec and Van Haluwyn, 2002). Dans le cadre du PIREN, environ quatre-vingt sites ont été échantillonnés sur la région Ile-de-France et une dizaine en France et en Europe. Pour ces différents échantillons, un nombre plus restreint de molécules a été analysé (HAP, PCB, PBDE, phtalates, parabènes).

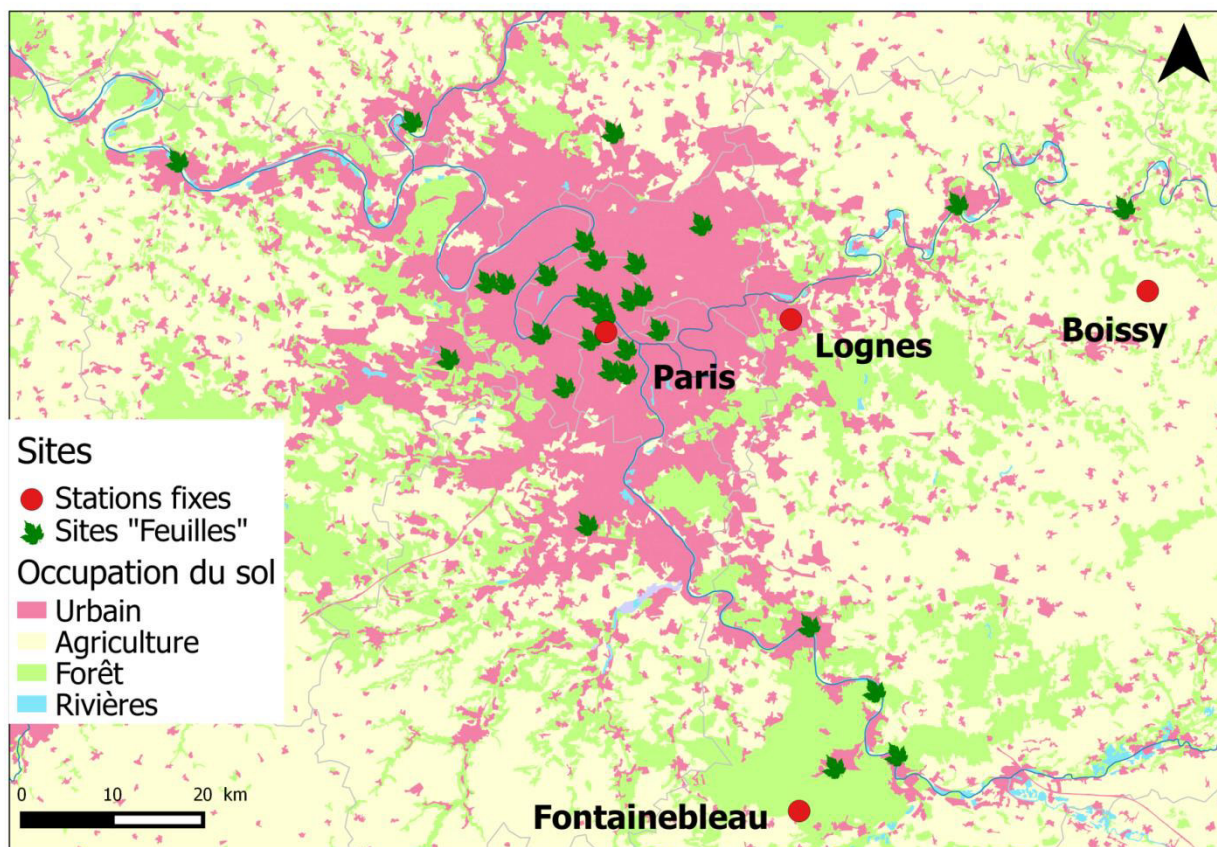


Figure 1 : Localisation des sites de prélèvement d'air « fixes - actifs » et de feuilles de platanes en Ile-de-France entre 2010 et 2014

2.2 Méthodes analytiques

La liste des composés étudiés et leurs abréviations usuelles sont données dans le Tableau 1. Au total, 61 molécules ont été recherchées, en totalité ou en partie selon les campagnes de mesure.

Les différentes molécules ciblées ont été dosées par chromatographie gazeuse ou liquide couplée à un spectromètre de masse simple ou en tandem. Toutes les molécules ont été quantifiées par étalonnage interne. Pour chaque famille, une ou plusieurs références bibliographiques sont disponibles pour le détail des protocoles analytiques (Tableau 2).

Tableau 1 : Composés étudiés pour le compartiment atmosphérique et les sols

Familles		Liste des composés et abréviations
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 15 composés	EPHE	acénaphthylène (ACY), acénaphène (ACE), Fluorène (FLU), phénanthrène (PHE), anthracène (A), fluoranthène (FTH), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), indéno(cd)pyrène (IcdP), dibenzo(ah)anthracène (DahA), benzo(ghi)perylène (BghiP)
Phtalates 7 composés	EPHE	di-méthylphthalate (DMP), di-éthylphthalate (DEP), di-iso-butylphthalate (DiBP), di-n-butylphthalate (DnBP), butyl-benzylphthalate (BBP), di-éthyl-hexylphthalate (DEHP), di-n-octylphthalate (DnOP)
Polychlorobiphényles (PCB) 19 congénères	EPHE	PCB28, PCB52, PCB77, PCB81, PCB101, PCB110, PCB105, PCB118, PCB153, PCB114, PCB138, PCB123, PCB126, PCB180, PCB156, PCB157, PCB167, PCB169, PCB189
Polybromodiphényléthers (PBDE) 8 congénères	EPHE	BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183, BDE 209
Alkylphénols et bisphénol A 3 composés	LEES U	bisphénol A (BPA) nonylphénols (NP), octylphénols (OP)
Autres 3 composés	EPHE	tétrabromobisphénol A (TBBPA), hexachlorobenzène (HCB) et pentachlorobenzène (PeCB)
Parabènes	EPHE	méthyl-4-hydroxybenzoate (MeP), éthyl-4-hydroxybenzoate (EtP), propyl-4-hydroxybenzoate (PrP), butyl-4-hydroxybenzoate (BuP)
Composés perfluoroalkylés (PFAS) 22 composés	EPOC	acide perfluorobutanoïque (PFBA), acide perfluoropentanoïque (PFPeA), acide perfluorohexanoïque (PFHxA), acide perfluorobutane sulfonique (PFB)S, acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), acide perfluoroheptanoïque 6:2 fluorotélomèresulfonate (6:2 FTS), acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), acide perfluorononanoïque (PFNA), acide perfluoroheptane sulfonique (PFHpS), acide perfluorodécanoïque (PFDA), acide N-Méthylperfluorooctanesulfonamidoacétique (MeFOSAA), acide perfluorooctane sulfonique, (PFOS), acide N-Ethylperfluorooctanesulfonamidoacétique (EtFOSAA), acide perfluoroundécanoïque (PFUnA), acide perfluorododécanoïque (PFDoA), acide perfluorodécane sulfonique (PFDS), acide perfluorotridécanoïque (PFTrDA), perfluorooctanesulfonamide (FOSA), acide perfluorotétradécanoïque (PFTeDA), N-Méthylperfluorooctanesulfonamide (MeFOSA), N-Ethylperfluorooctanesulfonamide (EtFOSA)

Tableau 2 : Méthodes analytiques des composés étudiés et références bibliographiques

Familles	Méthode	Références
HAP	GC-MS	
Phtalates	GC-MS	
PCB	GC-MSMS	(Alliot <i>et al.</i> , 2014)
PBDE	GC-MSMS	
Parabènes	LC-MSMS	
Bisphénol A	LC-MSMS	
Alkylphénols	LC-MSMS	(Cladiere <i>et al.</i> , 2013)
Perfluoroalkylés	LC-MSMS	(Munoz <i>et al.</i> , 2015)

GC-MS = chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, GC-MSMS = chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem, LC-MSMS = chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem.

2.3 Expressions des résultats

Les résultats sont principalement exprimés en médiane $\pm$ erreur standard et en somme de composés indicateurs : $\sum 8$ HAP (BaP, BbF, BkF, IcdP, BaA, DahA, BghiP, FTH) (AFNOR, 2003), $\sum 7$ Phtalates, $\sum$ PCBi (CB28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180), $\sum 8$ PBDE, $\sum 2$ alkylphenols (OP+4-NP), $\sum 4$ Parabènes et $\sum 22$ PFAS.

3 La contamination atmosphérique

La contamination atmosphérique (air et retombées totales) est avérée pour tous les composés recherchés (Figure 1). Les plus fortes concentrations sont observées pour les phtalates ($39,7 \pm 39,7$ ng.m⁻³ et 3092 ± 961 ng.L⁻¹) suivis par celles des alkylphénols ($1,1 \pm 0,3$ ng.m⁻³ et $67,2 \pm 35,9$ ng.L⁻¹) et des HAP ($0,66 \pm 0,08$ ng.m⁻³ et $44,6 \pm 19,3$ ng.L⁻¹).

Pour les autres composés étudiés, la séquence des concentrations diffère entre les deux types de prélèvement. Dans l'air ambiant, les parabènes présentent des concentrations plus élevées ($0,24 \pm 0,05$ ng.m⁻³) que celles des PCB ($0,09 \pm 0,08$ ng.m⁻³), des PFAS ($0,0030 \pm 0,0005$ ng.m⁻³) et des PBDE ($0,0020 \pm 0,0005$ ng.m⁻³).

En revanche, dans les retombées atmosphériques, le groupe chimique présentant les concentrations les plus élevées après les HAP sont les PFAS ($6,17 \pm 1,01$ ng.L⁻¹), puis les PCB ($2,56 \pm 3,73$ ng.L⁻¹), les parabènes ($1,42 \pm 0,89$ ng.L⁻¹) et enfin les PBDE ($0,14 \pm 0,09$ ng.L⁻¹).

Cette différence peut s'expliquer par les propriétés physico-chimiques des molécules. Les parabènes sont principalement en phase gazeuse et faiblement entraînés par les dépôts atmosphériques alors que les PFAS dominants en phase particulaire sont plus fortement entraînés dans les dépôts en association avec les particules. Les parabènes sont par ailleurs beaucoup moins rémanents que les molécules précitées et sont moins sujets à une diffusion atmosphérique à longue distance.

Les concentrations dans l'air et les retombées ici mesurées dans le bassin de la Seine sont comparables à celles de la littérature (Van Ry *et al.*, 2000; Motelay-Massei *et al.*, 2003; Blanchard *et al.*, 2006; Peijnenburg and Struijs, 2006; Teil *et al.*, 2006; Tlili *et al.*, 2012; Dreyer *et al.*, 2015).

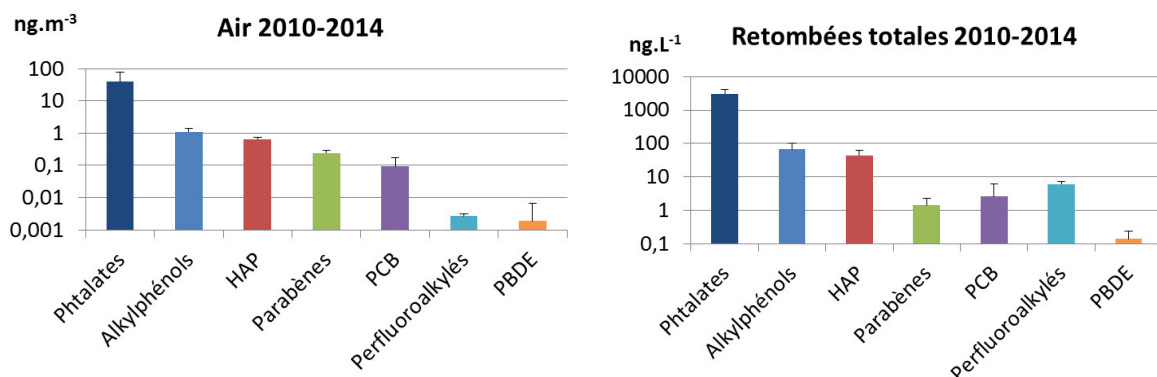


Figure 2 : Concentrations totales dans l'air et les retombées atmosphériques à Paris entre 2010 et 2014 (médiane et erreur standard)

Au sein de chaque groupe chimique, certains composés prédominent quels que soit la saison ou le site. Ainsi, le DEHP, le 4-NP et le MeP, le PCB52 et les BDE209 et BDE47 sont les molécules respectivement dominantes pour les phtalates, les alkylphénols, les parabènes, les PCB et les PBDE dans l'atmosphère (air et retombées).

Une différence est observée pour les HAP et les PFAS entre l'air ambiant et les retombées. En effet, dans l'air, le PHE, le FLU et le FTH dominant alors que dans les retombées ce sont le FTH, le PHE et le PYR. De même, pour les PFAS, les concentrations dans l'air sont dominées par le PFOS, le PFOA et le 6:2-FTS (alternative au PFOS) alors que dans les dépôts atmosphériques, ce sont les PFOA et les acides carboxyliques.

La majorité des molécules étudiées sont principalement présentes dans l'air en phase gazeuse, quelle que soit la saison (Figure 2), excepté certains composés comme le BaP qui reste majoritairement en phase particulaire. De plus, quelques molécules comme le DEHP ont une répartition variable en fonction de la saison : plutôt en phase gazeuse en été et en phase particulaire en hiver.

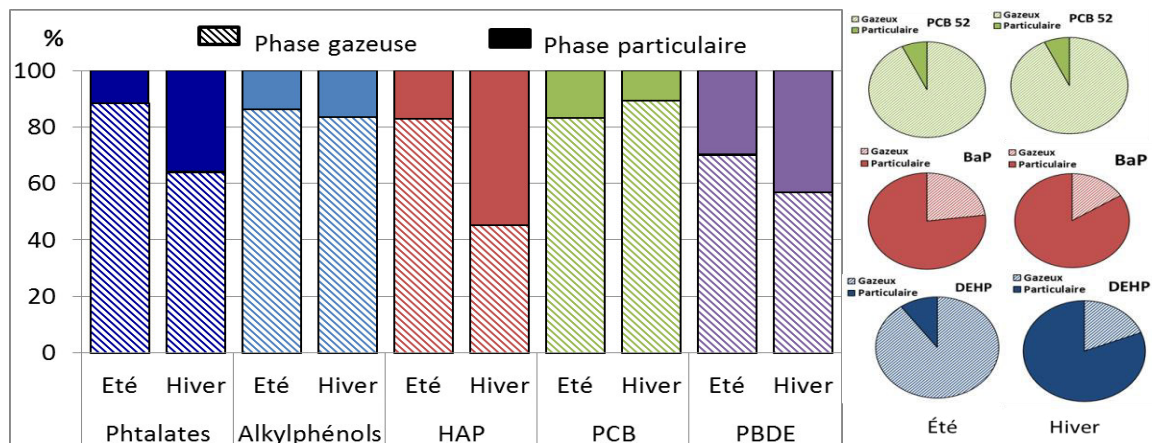


Figure 2 : Répartition des composés entre les phases gazeuse et particulaire en saison estivale et hivernale.

4 Evolution spatiale de la contamination atmosphérique

4.1 Milieu urbain vs milieu périurbain

Les concentrations dans l'air et les retombées entre le milieu urbain (Paris) et périurbain (Lognes) sont comparables. Bien que Paris présente des concentrations légèrement supérieures à celles de Lognes, les différences ne sont pas significatives, excepté pour les phtalates dans l'air ambiant (Figure 3).

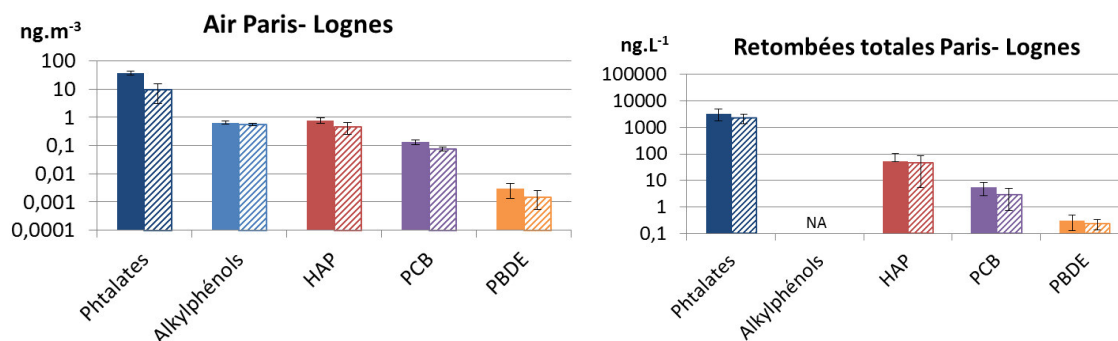


Figure 3 : Comparaison des concentrations dans l'air et les retombées atmosphériques entre Paris et Lognes en 2011

4.2 Milieu urbain vs milieu rural

Situées à une soixantaine de kilomètres du site de Paris, les sites en milieu agricole (Boissy-le-Chatel) et forestier (Fontainebleau) présentent des concentrations plus faibles que celles de Paris. Néanmoins, cette différence n'est significative que pour les phtalates dans l'air et les retombées atmosphériques, ainsi que pour les HAP, les parabènes et les PBDE pour l'air uniquement (Figure 4).

A l'exception des phtalates, les concentrations en micropolluants sont similaires dans les retombées atmosphériques indiquant une contamination régionale de l'atmosphère et des dépôts (Figure 5).

Ainsi, en tenant compte des concentrations et du volume des précipitations pour chaque prélèvement, l'ordre de grandeur des flux de dépôts atmosphériques de phtalates dans la région parisienne est estimé à $1000 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, celui des alkylphénols et des HAP à $100 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, des PFAS à $10 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, des PCB et parabènes de $1 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et des PBDE à $0,1 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Le flux de phtalates est similaire à celui mesuré dans la région parisienne en 2002 (Teil *et al.*, 2006) et en 2005 (Dargnat, 2008) et supérieur au flux mesuré en Suède en 1984-1985 (Thuren et Larsson, 1990). Pour les HAP, ce flux est inférieur à celui mesuré en 2000 dans le bassin de la Seine par Garban *et al.* (2002) semblant indiquer une diminution de la contamination atmosphérique. De plus, ces valeurs sont également inférieures à celles observées en Espagne par Fernandez-Gonzales *et al.* (2014) pendant l'automne hiver 2011-12 avec des flux totaux de HAP variant de 85 à $3,1 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et de PCB variant de 10 à $71 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

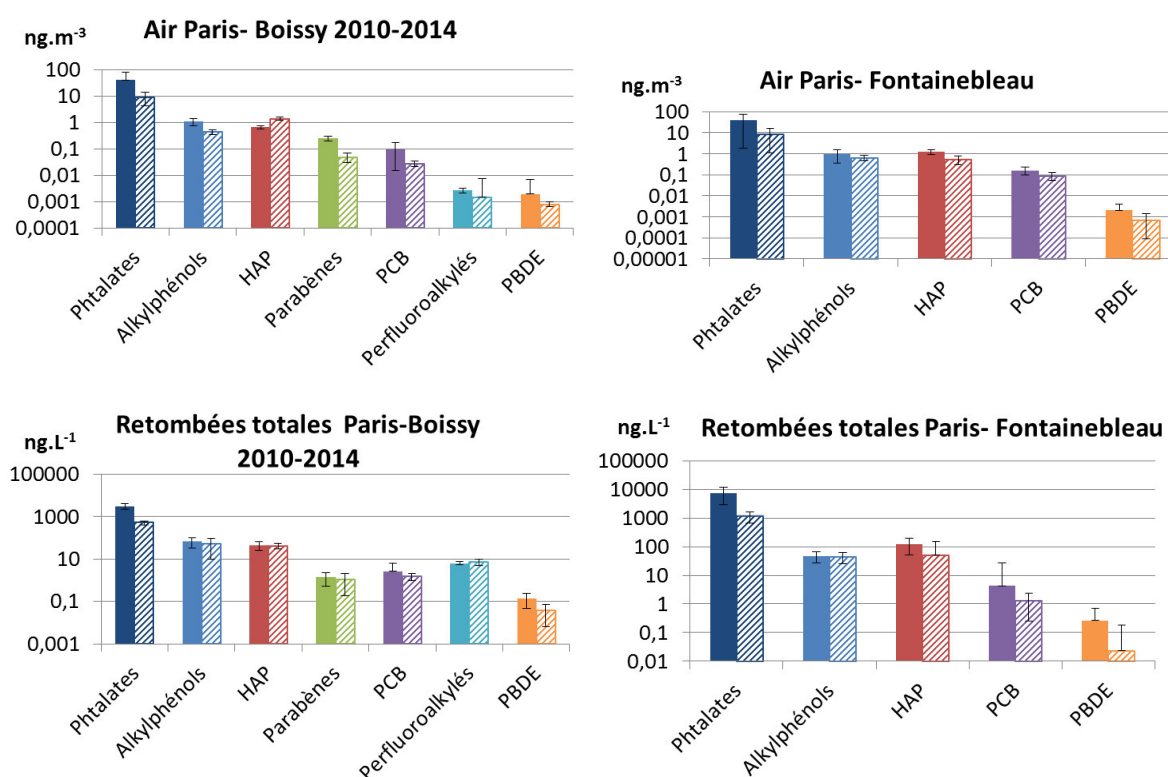


Figure 4 : Comparaison des concentrations dans l'air et les retombées atmosphériques entre Paris et Boissy-le-Châtel (hachuré) sur la période de 2010-2014 et entre Paris et Fontainebleau (hachuré) en 2010

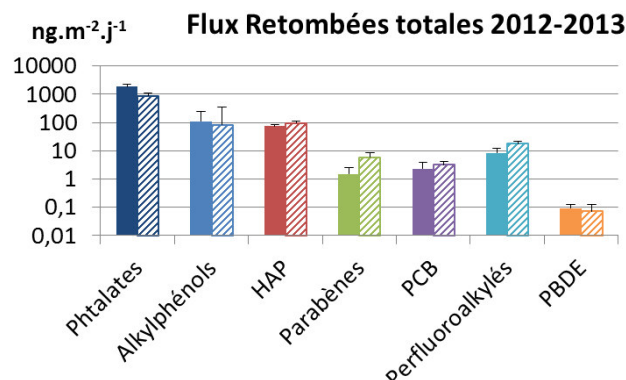


Figure 5 : Comparaison des flux des dépôts atmosphériques entre Paris et Boissy-le-Châtel (hachuré) sur la période de 2012-2013

4.3 Evolution temporelle de la contamination atmosphérique

4.3.1 Evolution saisonnière

Le suivi des concentrations en micropolluants dans l'air et dans les retombées au cours des années 2011-2014 montre une variation saisonnière pour certains d'entre eux selon une période froide avec chauffage et une période chaude sans chauffage.

Dans l'air, les phtalates, les alkylphénols, les PFAS présentent des concentrations en période chaude plus élevées, indiquant le rôle des sources d'émission par volatilisation. Les HAP, les parabènes et les PBDE sont en revanche plus concentrés en saison froide. Ceci peut s'expliquer par les émissions à partir du chauffage pour les HAP et une moindre dégradation photolytique en hiver.

Néanmoins ces différences sont significatives uniquement pour les alkylphénols, les HAP et les parabènes. Les PCB ne montrent ici aucune variation saisonnière dans l'air ambiant comme dans de précédentes études réalisées en Ile-de-France (Chevreuil *et al.*, 1989; Granier and Chevreuil, 1997).

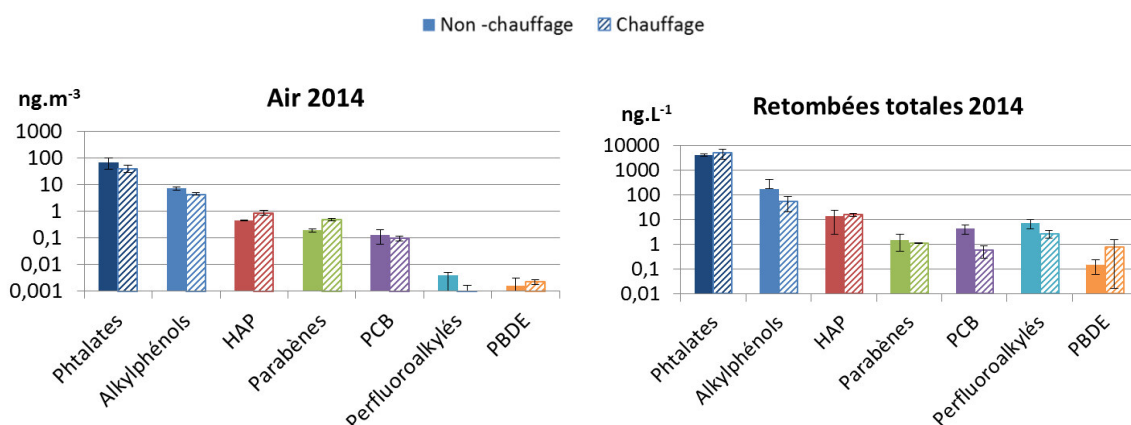


Figure 6 : Comparaison des concentrations dans l'air et les retombées atmosphériques à Paris en 2014 en période de non-chauffage et de chauffage (hachuré)

Les concentrations en PCB et en PFAS dans les retombées atmosphériques sont par contre plus élevées en période chaude, une tendance qui résulte probablement d'émissions externes à la région. Les alkylphénols et les PBDE présentent également une différence saisonnière, mais celle-ci n'est pas significative. Aucune variation n'est observée pour les phtalates, les HAP et les parabènes.

4.3.2 Evolution interannuelle

Cette variation saisonnière n'est pas toujours similaire d'une année à l'autre. En effet, le suivi entre 2011 et 2014 nous a permis d'observer des variations saisonnières plus ou moins marquées, voire des inversions de tendance pour certains groupes chimiques.

Dans l'air, les phtalates, les HAP, les alkylphénols, les PCB présentent en général un cycle saisonnier plutôt régulier d'une année sur l'autre bien que l'amplitude des écarts entre la période de chauffage et de non-chauffage puisse être très variable. En revanche, les parabènes, les PFAS et les PBDE ont un cycle irrégulier avec des inversions de tendances entre les deux périodes (Figure 7).

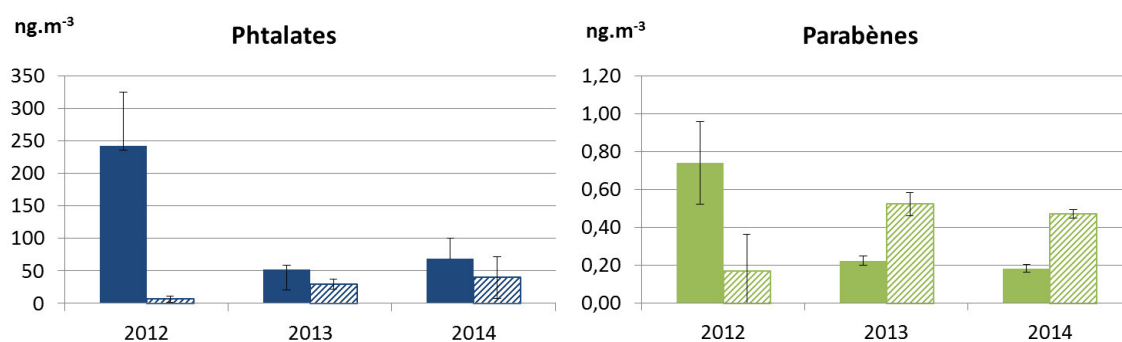


Figure 7 : Concentrations en phtalates (cycle régulier) et en parabènes (cycle irrégulier) dans l'air (ng.m^{-3})

Sur les 3 années étudiées, il n'y a pas de différence de température en saison estivale, en revanche l'hiver 2014 était le plus chaud avec $9,88 \pm 1,06$ °C contre $5,13 \pm 1,80$ °C en 2013 (Figure 8). Ces différences n'expliquent pas les variations inter-annuelles observées, d'autres paramètres entrant en jeu, tels que la présence des sources d'émission, l'insolation, l'humidité relative...

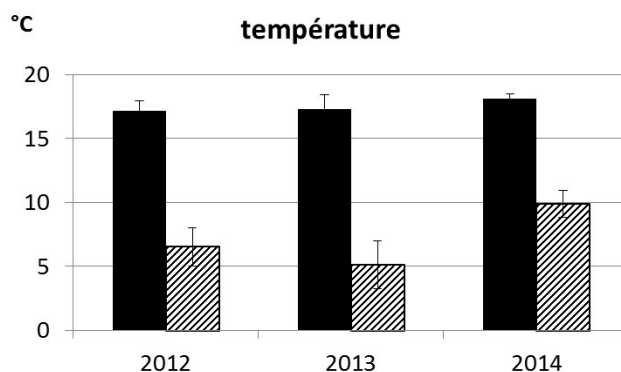


Figure 8 : Température de l'air été/hiver à Paris lors des prélèvements en 2012, 2013 et 2014

Dans les retombées atmosphériques, les variations saisonnières de concentrations diffèrent de celles de l'air ambiant. En effet, les phtalates, les HAP présentent un cycle régulier ainsi que les PFAS et les PBDE. Alors que les parabènes, les alkylphénols et les PCB montrent d'importantes variations à la fois inter et intra-annuelles (Figure 8).

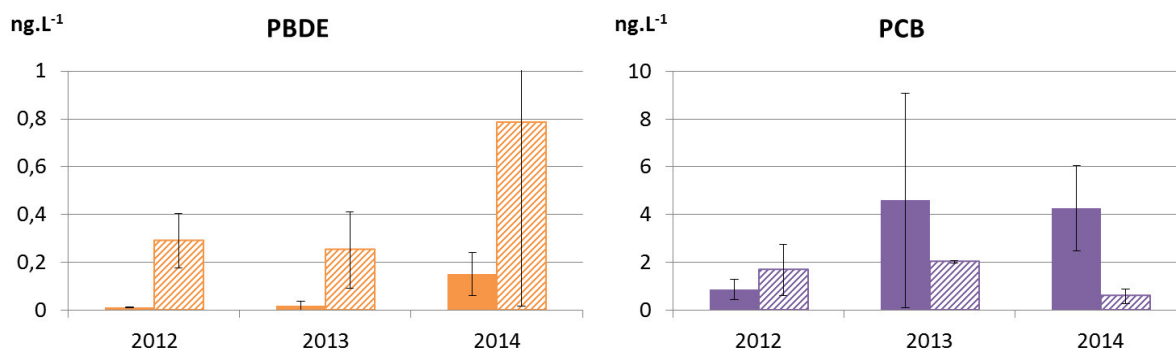


Figure 9 : Concentrations en PBDE (cycle régulier) et en PCB (cycle irrégulier) dans les retombées atmosphériques (ng.L⁻¹)

Les différences entre l'air et les retombées atmosphériques peuvent s'expliquer par l'origine différente des masses d'air et des formations nuageuses. Le cycle régulier pour les phtalates et les HAP pour les deux types de prélèvements montre que l'ensemble de la couche limite de l'atmosphère est contaminée par ces molécules, alors que pour les autres composés la contamination de l'atmosphère se limiterait davantage à l'environnement immédiat des sources. D'autre part, une diminution de température entraîne celle de la volatilité et de la solubilité des molécules. De telles variations ne sont pas équivalentes selon chaque molécule et elles peuvent ainsi changer leur proportion au sein des matrices liquide et gazeuse (Ligocki *et al.*, 1985).

5 Caractérisation de la contamination atmosphérique à partir de végétaux bio-intégrateurs

Les mesures de qualité d'air s'effectuent principalement à l'aide de préleveurs d'air qui permettent le piégeage des micropolluants à travers des adsorbants et sur des filtres. Ces méthodes sont coûteuses en temps, matériel, personnel et nécessitent une alimentation électrique. Ainsi elles ne permettent de renseigner une concentration en micropolluants atmosphériques que ponctuellement dans le temps et l'espace. Il est néanmoins impossible d'utiliser ces systèmes pour cartographier la qualité de l'air. Ainsi, de nombreux systèmes « passifs » se sont développés soit sur des supports artificiels, soit directement à l'aide de végétaux bio-accumulateurs, comme les feuilles de végétaux supérieurs, tel le platane (Granier and Chevreuil, 1992; Muller *et al.*, 2001; Garrec and Van Haluwyn, 2002).

5.1 Distribution des contaminants dans les feuilles

Dans un premier temps, nous avons vérifié que la distribution des polluants piégés dans les cires des feuilles de platane était similaire à celles observées lors de mesures directes (Figure 7). Le PHE, le FLU et PYR restent les principales molécules déterminées dans les deux types de support. Les feuilles de platanes accumulent cependant préférentiellement les molécules de haut poids moléculaire par comparaison avec la composition des prélèvements d'air. Ceci peut s'expliquer par leurs propriétés physico-chimiques, ces dernières étant plus lipophiles et moins dégradables.

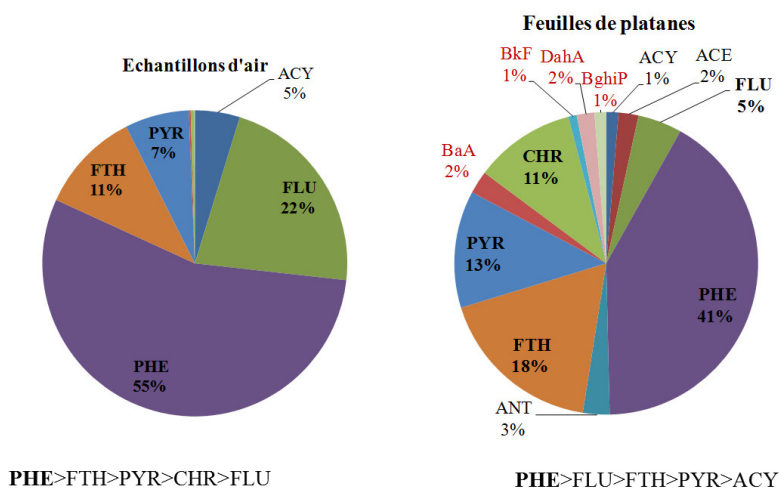


Figure 10 : Comparaison de la répartition des HAP dans les feuilles de platanes et dans l'air ambiant (moyenne annuelle des concentrations) en 2012 à Paris

5.2 Représentativités spatiale et temporelle

5.2.1 Représentativité spatiale

Afin d'utiliser les feuilles de platane pour cartographier la qualité de l'air, la représentativité spatiale des prélèvements doit être assurée en effectuant leur réalisation à l'écart de sources d'émission ponctuelle. Ainsi, des prélèvements de feuilles réalisés le même jour, au niveau d'une rue principale et d'un parc distants de 1,3 km, montrent que les teneurs en PCB et HAP sont significativement supérieures au droit de l'axe routier (Figure 9). Les feuilles de platanes peuvent ainsi être soit

représentatives du bruit de fond de contamination ambiante en étant toujours échantillonnées dans le même type d'environnement, soit utilisées pour mettre en évidence les émissions au niveau d'une source ponctuelle. Ainsi elles ont ici surtout été utilisées pour caractériser la variabilité du bruit de fond de contamination de l'air en fonction du temps et de la localisation d'habitats résidentielles.



Figure 11 : Comparaison des teneurs en HAP et PCB dans les feuilles de platanes prélevées près d'une route et dans un parc. Les deux sites sont distants de 1,3 km

5.2.2 Représentativité temporelle

L'intérêt des végétaux supérieurs est de permettre l'intégration temporelle des teneurs à une échelle quasiment annuelle sur des périodes de temps long, d'une à plusieurs décennies. Ainsi, la comparaison des teneurs en HAP à Paris entre 2002 et 2011 met en évidence une chute des teneurs en 10 ans d'un facteur 7. Cette diminution est comparable à celle observée au cours de prélèvements ponctuels réalisés en 2002 et 2012. En effet, les concentrations moyennes en Σ8 HAP étaient de $0,72 \pm 0,38 \text{ ng.m}^{-3}$ en 2002, alors qu'elles ont chuté d'un facteur 1,7 en 2012 ($0,42 \pm 0,34 \text{ ng.m}^{-3}$). Bien qu'il soit difficile de comparer des teneurs dans les feuilles avec des concentrations mesurées dans l'air, les deux types de matrice présentent une diminution équivalente de la contamination en HAP entre 2002 et 2011. Les feuilles de platanes montrent ici qu'elles constituent des indicateurs valables de l'évolution temporelle de la contamination de l'air. Ainsi l'emploi d'un végétal bio-intégrateur a permis une bonne caractérisation et à moindre coût, de la chute du niveau de contamination de l'air ambiant sur le long terme, cette diminution ayant d'autre part pu être sous-estimée à partir des prélèvements ponctuels d'air.

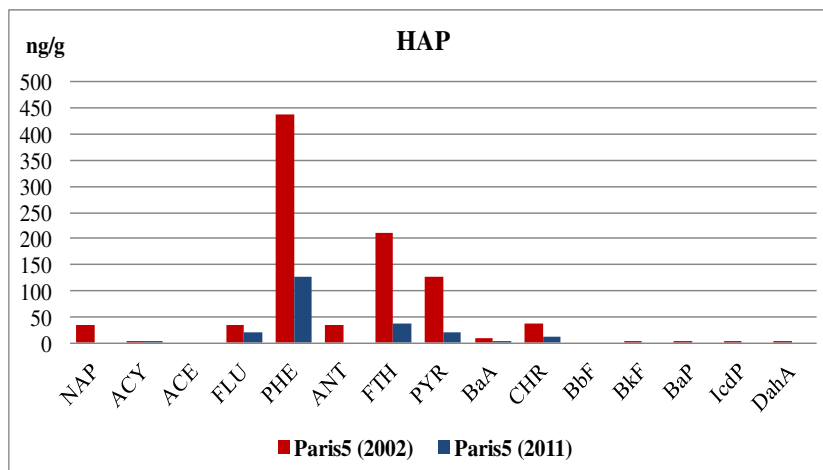


Figure 12 : Comparaison des teneurs en HAP dans des feuilles de platanes prélevées sur le même site à Paris (5ème) en 2002 et 2011

5.3 Cartographie des teneurs en polluants dans les feuilles de platanes

Après avoir vérifié que les feuilles de platanes pouvaient permettre de cartographier l'évolution spatiale et temporelle de la contamination de l'air, divers sites en région Ile-de-France ont été échantillonnés.

Les feuilles de platanes montrent une contamination en HAP et en parabènes supérieure sur un axe OSO-NNE au nord de Paris (Figure 13). Pour les PCB et les PBDE, la contamination est plus faible et localisée au Nord-Ouest de Paris (Figure 14). Cette répartition des contaminations peut s'expliquer par la présence d'une ancienne zone industrielle (historique) dans ce secteur (Oge and Simon, 2004).

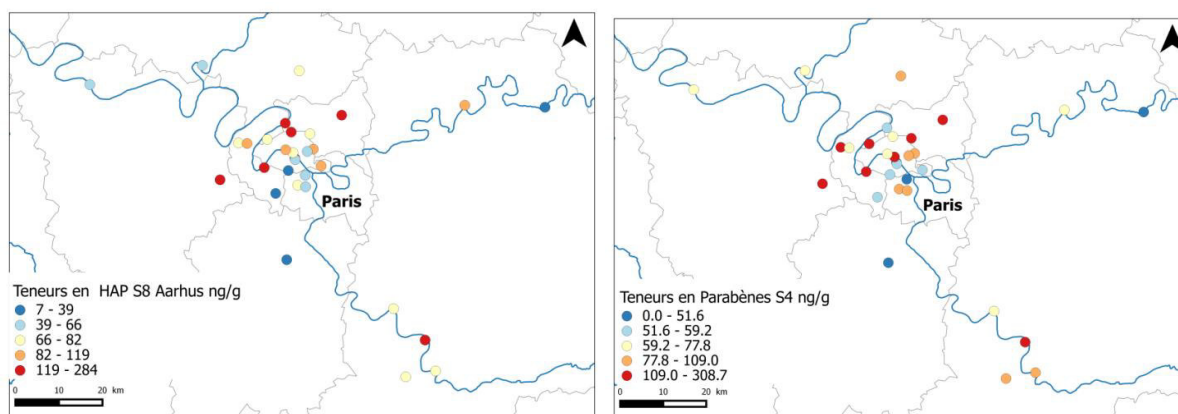


Figure 13 : Cartographie des teneurs en HAP et en parabènes en Ile-de-France entre 2012 et 2014

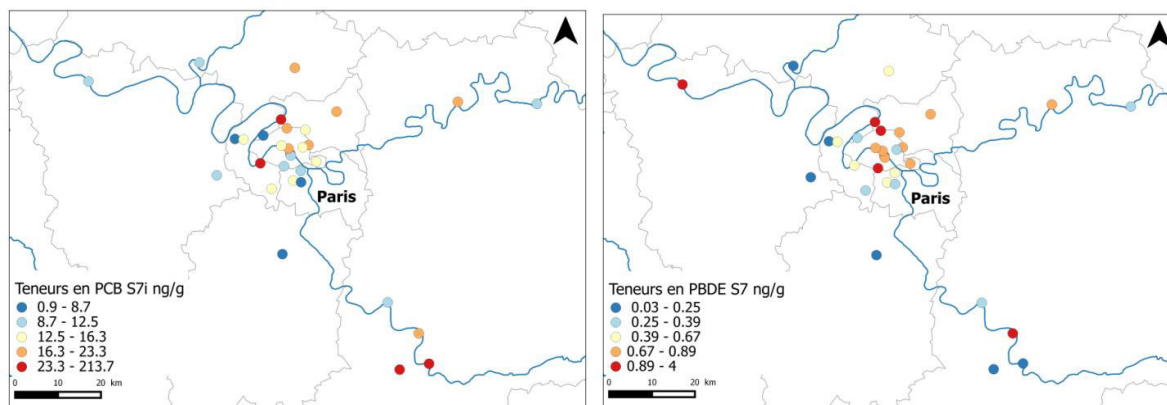


Figure 14 : Cartographie des teneurs en PCB et en PBDE en Ile-de-France entre 2012 et 2014

Certains sites échantillonnés en 2012-2014 avaient été précédemment étudiés en 1988 pour les PCB (Granier et Chevreuil, 1997). Les teneurs en PCB ont ainsi chuté d'un facteur 3 en 24 ans. En effet, la moyenne des teneurs a diminué de $71,9 \text{ ng.g}^{-1}$ en 1988 à $23,3 \text{ ng.g}^{-1}$ en 2012-2014 dans la région parisienne (Figure 15).

Ce résultat corrobore la diminution de la contamination atmosphérique qui a eu lieu après les interdictions successives des PCB en système ouvert en 1976, puis en 1986 de tout nouvel emploi.

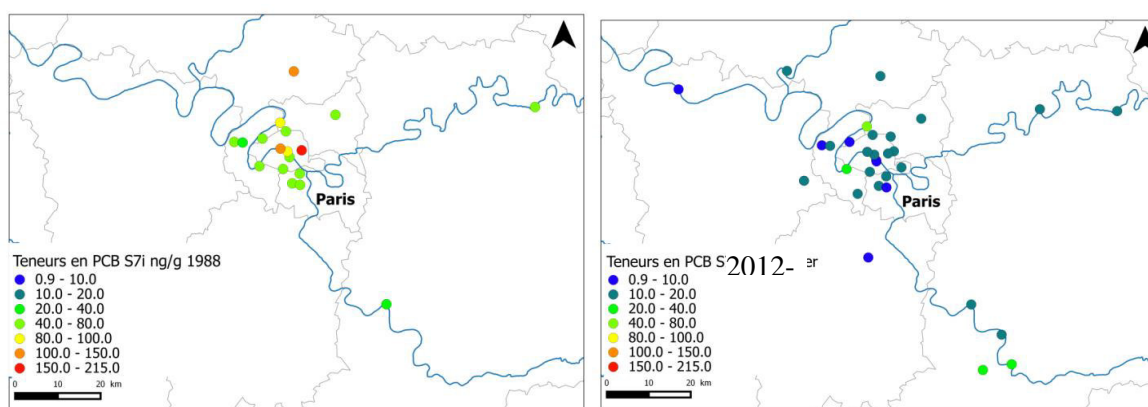


Figure 15: Cartographie des teneurs en PCB en Ile-de-France en 1988 et entre 2012 et 2014

6 Conclusion et perspectives

Au cours de cette phase du PIREN-Seine, nous avons pu mettre en évidence l'ubiquité des micropolluants dans le compartiment atmosphérique (air et retombées totales). La dynamique des contaminations est complexe et différente pour l'air ambiant et les dépôts totaux. En effet, plusieurs facteurs se superposent tels que les propriétés physico-chimiques des molécules, les sources d'émission, les facteurs climatiques...

Nous avons pu constater une réduction générale des concentrations en polluants organiques persistants tels que les PCB et les HAP, néanmoins de nouvelles préoccupations apparaissent en relation avec l'émergence (ou la détection) de composés perturbateurs endocriniens dans l'atmosphère (phtalates, alkylphénols).

L'utilisation de végétaux supérieurs comme bioindicateurs, permet un suivi sur le long terme de la contamination du compartiment atmosphérique à l'échelle d'un vaste secteur d'étude comme la zone atelier Seine.

7 Références bibliographiques

AFNOR. (2003) Émissions de sources fixes - Prélèvement et mesurage d'hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'émission, Norme NF X43-329. Association Française de Normalisation, 37 pp.

Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Bourges, C., Desportes, A., Teil, M.-J., Blanchard, M. et Chevreuil, M. (2014) A multi-residue method for characterization of endocrine disruptors in gaseous and particulate phases of ambient air. *Atmospheric Environment*, **92**, 1–8.

Blanchard, M., Teil, M.J. et Chevreuil, M. (2006) The Seasonal Fate of PCBs in Ambient Air and Atmospheric Deposition in Northern France. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **53**, 123–144.

Chevreuil, M., Chesterikoff, A., Létolle, R. et Granier, L. (1989) Atmospheric pollution and fallout by PCBs and organochlorine pesticides (Ile-De-France). *Water, Air, and Soil Pollution*, **43**, 73–83.

Cladiere, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, V. et Tassin, B. (2013) Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 2973–2983.

Dargnat, C. (2008) Sources et transfert des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 320 pp.

Dreyer, A., Kirchgeorg, T., Weinberg, I. et Matthias, V. (2015) Particle-size distribution of airborne poly- and perfluorinated alkyl substances. *Chemosphere*, **129**, 142–149. Per- and Polyfluorinated Alkyl substances (PFASs) in materials, humans and the environment – current knowledge and scientific gaps.

Fernández-González, R., Yebra-Pimentel, I., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J. et Pontevedra-Pombal, X. (2014) Atmospheric pollutants in fog and rain events at the northwestern mountains of the Iberian Peninsula. *Science of The Total Environment*, **497–498**, 188–199.

Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M. et Ollivon, D. (2002) Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, **36**, 5395–5403.

Garrec, J.-P. et Van Haluwyn, C. (2002) Biosurveillance végétale de la qualité de l'air : Concepts, méthodes et applications. Tec & Doc. Lavoisier, Paris, France, 117 pp.

Granier, L. et Chevreuil, M. (1992) On the use of tree leaves as bioindicators of the contamination of air by organochlorines in France. *Water, Air, and Soil Pollution*, **64**, 575–584.

- Granier, L.K. et Chevreuil, M. (1997) Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. *Atmospheric Environment*, **31**, 3787–3802.
- Ligocki, M.P., Leuenberger, C. et Pankow, J.F. (1985) Trace organic compounds in rain--II. Gas scavenging of neutral organic compounds. *Atmospheric Environment* (1967), **19**, 1609–1617.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B. et Chevreuil, M. (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmospheric Environment*, **37**, 3135–3146.
- Muller, J.F., Hawker, D.W., McLachlan, M.S. et Connell, D.W. (2001) PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia. *Chemosphere*, **43**, 507–515.
- Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremay, F., Dévier, M.-H., Budzinski, H. et 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.
- Oge, F. et Simon, P. (2004) Sites pollués en France. Enquête sur un scandale sanitaire. *Librio*, 95 pp.
- Peijnenburg, W.J.G.M. et Struijs, J. (2006) Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **63**, 204–215.
- Van Ry, D.A., Dachs, J., Gigliotti, C.L., Brunciak, P.A., Nelson, E.D. et Eisenreich, S.J. (2000) Atmospheric Seasonal Trends and Environmental Fate of Alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary. *Environmental Science & Technology*, **34**, 2410–2417.
- Teil, M.J., Blanchard, M. et Chevreuil, M. (2006) Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Science of The Total Environment*, **354**, 212–223.
- Thuren, A. et Larsson, P. (1990) Phthalate esters in the Swedish atmosphere. *Environmental Science & Technology*, **24**, 554–559.
- Tlili, K., Labadie, P., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A. et Chevreuil, M. (2012) Polybrominated Diphenyl Ether Dynamics in Ambient Air and Atmospheric Bulk/Wet Deposition in Downtown Paris (France). *Water, Air, & Soil Pollution*, **223**, 1543–1553.

Contamination des sols franciliens par les éléments métalliques et les micropolluants organiques⁵

Johnny Gaspéri^{1*}, Sophie Ayrault², Elodie Moreau-Guigon³, Fabrice Alliot³, Pierre Labadie⁴, Hélène Budzinski⁴, Martine Blanchard³, Emilie Caupos¹, Mathieu Caldière¹, Bruno Tassin¹, Marie-Jeanne Teil³, Catherine Bourges³, Annie Desportes³, Marc Chevreuil³ et Régis Moilleron¹

¹ LEESU, Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

² LSCE, CEA-CNRS-UVSQ/IPSL, campus CNRS, avenue de la terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette.

³ UMR METIS 7619, UPMC/CNRS/EPHE, Tour 46/56 4ème ét., 4 place Jussieu 75005 Paris.

⁴ UMR 5805 EPOC, Equipe LPTC, Université de Bordeaux, 351 crs de la Libération, 33405 Talence.

* *gasperi@u-pec.fr*

Sommaire

1	Introduction	90
2	Matériels et méthodes.....	94
3	Résultats et discussion.....	98
4	Conclusions et perspectives	117
5	Remerciements.....	118
6	Références bibliographiques.....	119

1 Introduction

Dans le cadre de la phase 6 du programme PIREN-Seine, l'action « Cartographie de la contamination des sols » s'est focalisée sur la contamination des sols à large échelle spatiale. Si aujourd'hui certaines bases de données existent pour la contamination des sols (base de données GIS Sol sur les éléments traces métalliques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques - HAP, les polychlorobiphényles - PCB, les dioxines et les pesticides organochlorés, base de données BASOL sur les sites et sols pollués, etc.), la contamination des sols reste mal connue pour certaines molécules d'intérêt émergent. Dans ce

⁵ En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :

Gaspéri J. et al., (2016) – Contamination des sols franciliens par les éléments métalliques et les micropolluants organiques. Dans « Contamination à longue échelle de temps», PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

contexte, le PIREN-Seine a décidé au cours de cette phase de s'intéresser à la contamination des sols pour des molécules nouvellement suivies dans le cadre du PIREN-Seine comme les plastifiants (phtalates et bisphénol A), les tensio-actifs (alkylphénols), les retardateurs de flamme polybromés (polybromodiphényléthers- PBDE), les composés perfluoroalkylés (PFAS) et quelques substances individuelles tels que le bisphénol A ou le tétrabromobisphénol A, l'hexachlorobenzène et le pentachlorobenzène. En plus de ces micropolluants organiques, les métaux ont été également suivis. Au total, 32 sols répartis dans des zones urbaines et rurales ont été échantillonnés et analysés.

Les objectifs de ce travail étaient de 3 ordres. Le premier visait à caractériser la contamination des sols franciliens, le second était d'étudier l'influence de l'occupation des sols sur la contamination, alors que le dernier objectif avait pour finalité de comparer les stocks de polluants contenus dans le sol et les flux atmosphériques. Cette synthèse se structure selon ces trois objectifs autour des trois parties suivantes.

La première partie se consacre à la caractérisation globale de la contamination pour les métaux et les polluants organiques. Cette contamination et les niveaux de contaminations sont discutés et comparés à la littérature. Des corrélations entre polluants, carbone organique total (COT) et carbone suie (ou black carbon, BC) ont été recherchées afin d'approcher les sources de ces contaminants.

Dans la deuxième partie, l'influence de l'occupation des sols est examinée. D'une part, les sols urbains et sols ruraux sont comparés. L'attribution du caractère urbain/rural du sol échantillonné a été faite sur la base de la densité de population dans la zone d'une dizaine de km² autour du site d'échantillonnage. D'autre part, les sols localisés sous le panache des vents dominants d'Ile-de-France (axe sud-ouest / nord-est) sont comparés à d'autres sols.

La dernière partie de ce travail tente de relier la contamination des sols à celle observée pour le compartiment atmosphérique. Pour cela, les stocks de polluants contenus dans les dix premiers centimètres du sol ont été comparés aux flux atmosphériques.

2 Matériels et méthodes

2.1 Sols étudiés et protocole de prélèvement

Au total 32 sols répartis à travers la région Ile-de-France ont été collectés. Ces sols sont issus d'une pédothèque plus vaste (120 sols au total répartis sur l'Ile-de-France), constituée par le LEESU. Ils ont été échantillonnés en 2009-2010, au moyen d'une tarière sur les dix premiers centimètres du sol, ce qui correspond, sans toutefois le garantir, à l'horizon A ou L des sols échantillonnés. Dans l'objectif de s'affranchir de l'hétérogénéité spatiale des sols sur un même site, trois points situés dans un rayon de 10 mètres ont été échantillonnés et les prélèvements homogénéisés. Les échantillons ont été ensuite lyophilisés, broyés, puis conservés en chambre froide jusqu'à analyse.

Afin de couvrir une diversité de plan d'occupation des sols, 2 sols ont été prélevés en forêt, 10 sur des parcelles agricoles, 18 en zones urbaines denses et 2 dans des zones industrielles. La localisation de ces sols est illustrée sur la Figure 1. Bien qu'aucun maillage précis n'ait été suivi pour le prélèvement de ces sols, la zone considérée couvre plusieurs centaines de km².

Tableau 1 : Description des sols prélevés en Île-de-France

Site	Description	Cat	Coordonnées	
Beauvais	Forêt de Fontainebleau	F	48°30'9.19"N	2°28'9.27"E
Rambouillet	Sous-bois	F	48°38'28.82"N	1°51'39.73"E
Rozay en Brie	Parcelle agricole + sous-bois	PA	48°41'4.60"N	2°56'53.20"E
Chatillon la Borde	Parcelle agricole	PA	48°32'30.54"N	2°48'44.83"E
Magny en Vexin	Parcelle agricole	PA	49° 9'25.33"N	1°48'25.14"E
Viels Maisons	Parcelle agricole	PA	48°53'56.90"N	3°22'51.80"E
La Ferté Gaucher	Parcelle agricole	PA	48°47'26.75"N	3°18'11.79"E
Egly/Arpajon	Parcelle agricole	PA	48°34'40.56"N	2°12'46.55"E
La Tombe	Parcelle agricole	PA	48°23'10.26"N	3° 5'25.77"E
Chateau-Landon	Parcelle agricole	PA	48° 8'40.46"N	2°42'42.85"E
Angerville	Parcelle agricole	PA	48°19'55.46"N	1°59'30.35"E
Orvilliers	Parcelle agricole	PA	48°51'44.07"N	1°38'29.85"E
Provins	Terrain municipal	Urb	48°33'23.62"N	3°18'9.51"E
Lésigny	Pelouse urbaine	Urb	48°44'47.69"N	2°37'3.23"E
Luzarches	Pelouse urbaine	Urb	49° 6'47.47"N	2°25'34.42"E
Pontoise	Pelouse urbaine	Urb	49° 2'49.87"N	2° 6'0.26"E
St Germain en Laye	Pelouse urbaine	Urb	48°53'36.40"N	2° 4'52.11"E
Orgeval	Friche	Urb	48°55'53.14"N	1°58'14.74"E
Dammartin en Goële	Centre-ville	Urb	49° 3'21.13"N	2°41'0.28"E
Mantes la Jolie	Ville (Jardins ouvriers)	Urb	48°59'21.80"N	1°43'50.41"E
Palaiseau	Parcelle mixte (agr./urbaine)	Urb	48°43'8.24"N	2°14'5.88"E
SENIA	Zone urbaine	Urb	48°44'54.99"N	2°22'19.39"E
Choisy-le-Roi	Zone urbaine	Urb	48°46'13.85"N	2°25'40.03"E
Versailles	Zone urbaine	Urb	48°48'10.56"N	2° 7'41.73"E
Argenteuil	Zone urbaine	Urb	48°56'16.94"N	2°14'49.04"E
Villepinte	Zone urbaine	Urb	48°57'59.78"N	2°29'54.59"E
Claye-Souilly	Zone urbaine	Urb	48°56'40.50"N	2°39'54.71"E
Meaux	Zone urbaine	Urb	48°57'42.41"N	2°52'45.32"E
Noisiel	Zone urbaine	Urb	48°51'10.90"N	2°37'35.64"E
Jardin Tuileries	Zone urbaine	Urb	48°51'44.67"N	48°51'44.67"N
ZI Mitry Compans	Zone industrielle	ZI	49° 0'10.20"N	2°37'49.29"E

Le Tableau 1 récapitule les sols considérés (position et type de terrain) et précise leurs coordonnées géographiques.

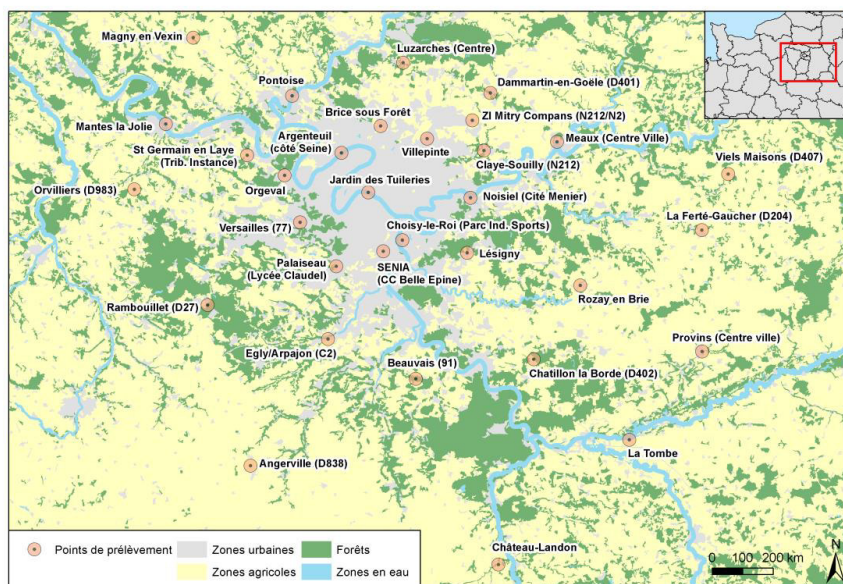


Figure 1 : Localisation des sols franciliens considérés dans le cadre cette étude

2.2 Polluants analysés et méthodes analytiques

Le COT a été analysé au LEESU. Les sols ont été acidifiés (HCl, 3%) puis pyrolysés à 960°C sous flux d'oxygène. La pyrolyse permet de transformer le carbone organique en CO₂ qui est analysé par infrarouge. Le BC a été analysé par oxydation thermique à 375°C.

La liste des composés étudiés dans les sols et leurs abréviations usuelles sont données dans le Tableau 2. Au total, 105 molécules ont été recherchées, incluant les métaux et éléments majeurs (n=23), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP, n=15), les polychlorobiphényles (PCB, n=19), les polybromodiphényléthers (PBDE, n=8), les alkylphénols (n=7), les composés perfluoroalkylés (PFAS, n=22) et 4 substances individuelles (bisphénol A (BPA), tétrabromobisphénol A (TBBPA), hexachlorobenzène (HCB) et pentachlorobenzène (PeCB)). Les laboratoires en charge des analyses sont mentionnés dans le Tableau 2.

Les métaux ont été analysés par spectrométrie par torche à plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion totale des sols, avec l'utilisation d'étalons internes et de matériaux de référence pour valider les analyses. Le mercure (Hg) a été dosé sans minéralisation préalable, par une méthode de combustion sèche sous flux d'oxygène. Les polluants organiques ont été dosés soit par chromatographie gazeuse (GC) ou liquide (LC) couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Toutes les molécules ont été quantifiées par étalonnage interne. Pour chaque famille, une référence bibliographique est disponible pour le détail des protocoles analytiques (Tableau 3).

Tableau 2 : Composés étudiés sur les sols franciliens

Familles	Méthode	Liste des composés et abréviations
Majeurs et métaux 23 composés	LSCE	Sodium (Na), magnésium (Mg), aluminium (Al), potassium (K), calcium (Ca), titane (Ti), vanadium (V), chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), zinc (Zn), cuivre (Cu), arsenic (As), strontium (Sr), argent (Ag), cadmium (Cd), antimoine (Sb), baryum (Ba), thallium (Tl), plomb (Pb) Hg
	LEESU	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 15 composés	LHE/ METIS	acénaphthylène (Acy), acénaphène (Acen), Fluorène (F), phénanthrène (P), anthracène (A), fluoranthène (Fluo), pyrène (Pyr), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (Chr), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), indéno(cd)pyrène (IcdP), dibenzo(ah)anthracène (DahA), benzo(ghi)perylène (BghiP)
Polychlorobiphényles (PCB) 19 congénères	EPHE	PCB28, PCB52, PCB77, PCB81, PCB101, PCB110, PCB105, PCB118, PCB153, PCB114, PCB138, PCB123, PCB126, PCB180, PCB156, PCB157, PCB167, PCB169, PCB189
Phtalates (PAE) 7 composés	EPHE	di-méthyl phthalate (DMP), di-ethyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), di-n-butyl phthalate (DnBP), butyl-benzyl phthalate (BBP), di-ethyl-hexyl phthalate (DEHP), di-n-octyl phthalate (DnOP)
Polybromodiphényléthers (PBDE) 8 congénères	LEESU	BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183, BDE 209
Alkylphénols (AP) 7 composés	LEESU	nonylphénols (NP), nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), nonylphénol diéthoxylé (NP2EO), octylphénols (OP), octylphénol monoéthoxylé (OP1EO), octylphénol diéthoxylé (OP2EO), acide nonylphénoxy acétique (NP1EC)
Composés perfluoroalkylés (PFAS) 22 composés	EPOC	acide perfluorobutanoïque (PFBA), acide perfluoropentanoïque (PFPeA), acide perfluorohexanoïque (PFHxA), acide perfluorobutane sulfonique (PFB)S, acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), acide perfluoroheptanoïque 6:2 fluorotélomère sulfonate (6:2 FTS), acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS), acide perfluorononanoïque (PFNA), acide perfluoroheptane sulfonique (PFHpS), acide perfluorodécanoïque (PFDA), acide N-Méthyl perfluorooctane sulfonamidoacétique (MeFOSAA), acide perfluorooctane sulfonique, (PFOS), acide N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoacétique (EtFOSAA), acide perfluoroundécanoïque (PFUnA), acide perfluorododécanoïque (PFDoA), acide perfluorodécane

		sulfonique (PFDS), acide perfluorotridécanoïque (PFTrDA), perfluorooctanesulfonamide (FOSA), acide perfluorotétradécanoïque (PFTeDA), N-Méthyl perfluorooctane sulfonamide (MeFOSA), N-Ethyl perfluorooctane sulfonamide (EtFOSA)
Autres	LEESU	bisphénol A (BPA)
4 composés	EPHE	tétrabromobisphénol A (TBBPA), hexachlorobenzène (HCB) et pentachlorobenzène (PeCB)

Tableau 3 : Méthodes analytiques des composés étudiés et références bibliographiques

Familles	Méthode	Références sur méthodes analytiques
Métaux	ICP-MS	(Le Pape et al. 2014)
HAP	GC-MS	(Alliot et al. 2014)
Phtalates	GC-MS	(Alliot et al. 2014)
PCB	GC-MS/MS	(Goutte et al. 2013)
PBDE	GC-MS	(Muresan et al. 2009)
Bisphénol A	LC-MS/MS	(Cladiere et al. 2013)
Alkylphénols	LC-MS/MS	(Cladiere et al. 2013)
PFAS	LC-MS/MS	(Munoz et al. 2015)

ICP-MS = spectrométrie par torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse, GC-MS = chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, GC-MS/MS = chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem, LC-MS/MS = chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

3 Résultats et discussion

3.1 Contamination globale des sols

3.1.1 Carbone organique total et carbone suie

Les teneurs en carbone organique total (COT) et en carbone suie (ou black carbon, BC) exprimées en % sont récapitulées dans le Tableau 4. Les teneurs en COT varient entre 0,54% et 9,1%. Ces teneurs sont supérieures à celles rapportées pour certains sols urbains et péri-urbains à proximité de Shanghai (Wang et al. 2014). Pour ces sols (n=77), les auteurs mentionnent une teneur moyenne égale à $1,34 \pm 0,54\%$. Dans des sols anglais et norvégiens, des teneurs en COT variant typiquement entre 5,4 et 46%, (moyenne 25,6%) ont été rapportées (Nam et al. 2008a).

La teneur en carbone suie dans les sols varie entre 0,05 et 3,07% (Tableau 4). Wang *et al.* (2014) ont également déterminé le BC dans ces sols par oxydation chimique (oxydation au dichromate) et par oxydation chimio-thermique. Les teneurs en carbone suie déterminées par oxydation chimique ($4,65 \pm 2,49 \text{ g.kg}^{-1}$ soit 0,465%) supérieures à celles déterminées par oxydation thermique ($1,91 \pm 0,79 \text{ g.kg}^{-1}$ soit 0,191%) dans les sols. Quelle que soit la méthode, ces teneurs apparaissent plus faibles également

que les teneurs observées dans les sols franciliens. Aux US, des teneurs en carbone suie respectivement égales 2,5 g.kg⁻¹ pour des sols urbains et 1,4 g.kg⁻¹ pour des sols agricoles sont rapportées (Hamilton and Hartnett 2013). Dans des sols anglais et norvégiens, des teneurs en BC (0,24–1,8%, moyenne 0,88%) ont été rapportées (Nam et al. 2008a).

Tableau 4 : COT et BC dans les sols franciliens

	Moyenne	Médiane	Min-Max
COT (%)	3,08%	2,52%	0,54% - 9,14%
Carbone suie (%)	0,72%	0,29%	0,05%- 3,07%
BC/COT	0,23	0,13	0,005-0,98

Le ratio BC/COT est communément utilisé pour identifier l'origine du carbone suie. La combustion de biomasse et d'énergie fossile serait respectivement caractérisée par des ratios BC/COT proches de 0,11 et 0,50. Les ratios observés pour les sols franciliens (0,04-0,66, d10-d90, valeur médiane 0,13) témoigneraient d'une source mixte de combustion (biomasse et combustibles fossiles). Ces ratios sont relativement proches de ceux rapportés par Wang *et al.* (2014) (0,15 ± 0.05). Les auteurs observent que les aérosols atmosphériques présentent des valeurs de BC/COT proches et concluent que la présence de BC dans les sols est fortement corrélée aux dépôts atmosphériques.

3.1.2 Métaux

Les niveaux de contaminations en métaux et éléments majeurs (n=23) sont illustrés par la Figure 2 (teneurs minimales, maximales et médianes). Les teneurs sont exprimées en mg.kg⁻¹ de sol sec.

Les niveaux de contamination observés dans les sols franciliens sont toujours supérieurs aux limites de quantification. Selon leurs niveaux de contamination, trois groupes de métaux peuvent être identifiés. Le premier groupe, constitué de 5 éléments (Ag, Cd, Sb, Hg et Tl), présente des teneurs relativement faibles dans les sols variant typiquement entre 0,1 et 10 mg.kg⁻¹. Le second groupe réunit 11 éléments (V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cu, As, Sr, Ba et Pb) pour lesquels des teneurs variant entre 1 et 200 mg.kg⁻¹ sont typiquement observées. Le dernier groupe (Na, Mg, Al, K, Ti et Fe) présente les plus fortes teneurs (300-100 000 mg.kg⁻¹). Ces trois groupes de concentrations (traces, mineurs, majeurs) sont cohérents avec les classes de concentration observées dans l'environnement terrestre.

Au regard des ratios d90/d10 (premier et dernier déciles des teneurs), la contamination métallique des sols varie peu parmi les sols étudiés. Pour 17 des 23 éléments analysés, les ratios d90/d10 sont inférieurs à 5. Une variabilité plus importante est observée pour Ca (d90/d10 = 39), Hg (d90/d10=26), Pb (d90/d10=14), Ag ou Sb (d90/d10 = 10) ou dans une plus faible mesure pour Cu (d90/d10 = 6). La variabilité des teneurs en Ca peut révéler des variabilités dans le fond géochimique des différents sites échantillonnés. Il est intéressant de constater que les 4 autres éléments présentant une variabilité élevée ont tous en commun d'être issus de minerais sulfurés. En d'autres termes, un minerai de Pb contient des traces plus ou moins importantes de Cd, Ag, ou Sb. Ceci suggère une source commune à ces quatre éléments. Il ressort que le Pb et le Cd sont fortement corrélés et que le Pb et le Cd le sont dans une moindre mesure.

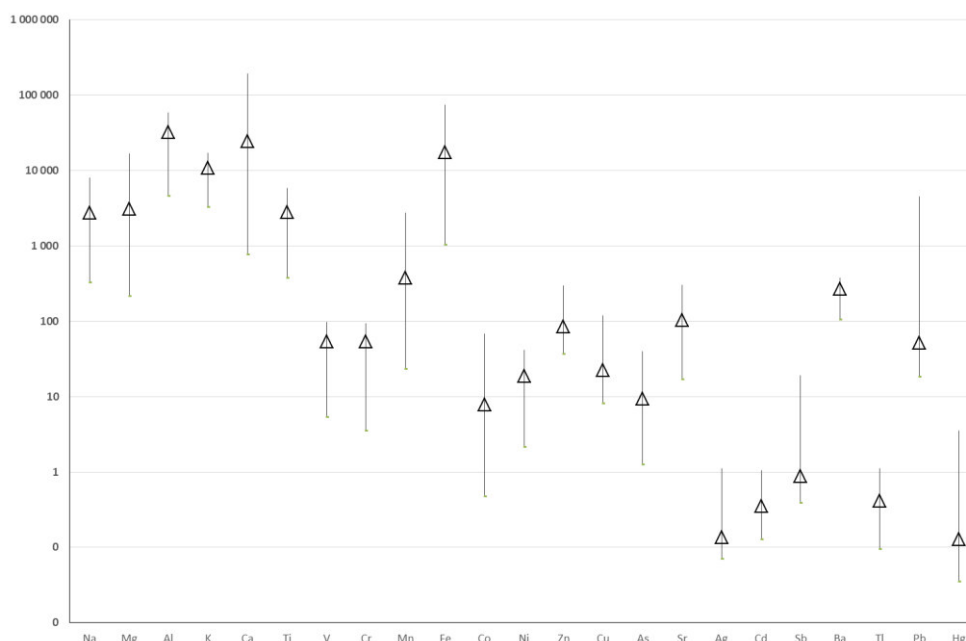


Figure 2 : Contamination en métaux et éléments majeurs des 32 sols franciliens (teneurs en mg/kg poids sec, teneurs minimales, maximales et médianes)

Le Tableau 5 récapitule, de manière non exhaustive, les niveaux de contamination que l'on retrouve dans la littérature pour les différents métaux dans des sols urbains et péri-urbains. On remarquera la large gamme de variation des teneurs observées. La littérature, qui se focalise sur les métaux réputés « urbains », couvre une gamme par contre plus restreinte d'éléments analysés que notre étude.

Globalement les niveaux métalliques observés dans les sols franciliens sont plutôt en milieu de gamme ou dans la gamme haute des concentrations observées dans la littérature. A titre d'exemple, les teneurs en Pb (20-118 mg.kg⁻¹, d10-d90) sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Marcheselli et al. (2010) et Biasioli et Ajmone-Marsan (2007) en Italie pour des sols urbains ou péri-urbains mais sont nettement supérieures à celles rapportées par Vazquez de la Cueva et al. (2014), Bermudez et al. (2012) ou Rasmussen et al. (2001). Pour le Cu (12,0-66,7 mg.kg⁻¹, d10-d90), une tendance similaire est observée puisque les valeurs rapportées dans la littérature fluctuent plutôt entre 6 et 30 mg.kg⁻¹. Des teneurs dans les sols franciliens en Cd, Mn, Ni sont très similaires à celles observées pour d'autres sols. Pour le Hg, les niveaux observés (0,05-1,38 mg.kg⁻¹, d90/d10) sont également cohérents avec ceux mentionnés par Manta *et al.* (2002).

Notre étude confirme le zinc, le plomb et le cuivre dans leur statut de contaminants métalliques anthropiques majeurs hors de contextes miniers spécifiques. Ils ont d'ailleurs déjà été identifiés comme des marqueurs de l'urbanisation dans le bassin de la Seine (Le Pape et al. 2014). Le quatrième élément qui a été identifié comme un marqueur de l'urbanisation dans le bassin de la Seine, l'antimoine (Sb), ne ressort pas particulièrement de cette comparaison avec la littérature en raison de la rareté des données de la littérature sur cet élément considéré comme un polluant émergent (Grahn et al. 2006, Krachler et al. 2005, Shotyk et al. 2005). La teneur moyenne des sols franciliens (0,9 ± 0,15 mg.kg⁻¹) est sensiblement plus élevée que la seule valeur présentée (0,22 mg/kg ; Rasmussen et al., 2001) pour un sol urbain, confirmant à Sb le statut de « polluant à suivre » donné par l'US-EPA.

Tableau 5 : Niveaux de contamination métallique des sols – littérature (teneurs en mg.kg^{-1})

		(Marcheselli et al. 2010)	(Marcheselli et al. 2010)	(Biasioli Ajmone-Marsan 2007)	and (Manta et al. 2002)	(Vazquez de la Cueva et al. 2014)	(Bermudez et al. 2012)	(Rasmussen et al. 2001)	(Hernandez- Quiroz et al. 2012)
Année	Cette étude	2010	2010	2006		2014	2012	2001	2012
Type	Mixte	Urbain	Péri-urbain	Urbain	Urbain	Péri-urbain	Mixte	Urbain	Urbain
As	10,8 ± 6,5							2,8	
Cd	0,4 ± 0,2	0,43 ± 0,02	0,45 ± 0,10			0,11 ± 0,08		0,27	
Co	7,8 ± 4,8							8,05	
Cr	53,5 ± 25,4	19,5 ± 1,8	12,2 ± 1,4	157 ± 132				43,4	48,23 ± 11,44
Cu	22,4 ± 12,0	23,8 ± 1,3	22,3 ± 1,8	76 ± 48		9,50 ± 21,33	6,93 ± 0,53	12,1	30,31 ± 17,64
Fe	17 607 ± 11 082							20 750	
Mn	377,1 ± 277,2	442 ± 20	519 ± 22				365 ± 15	531,6	
Ni	18,9 ± 11,3	9,77 ± 0,67	7,88 ± 0,63	175 ± 118			7,09 ± 0,32	15,8	31,92 ± 18,15
Pb	51,8 ± 20,6	61,7 ± 3,6	62,1 ± 3,5	117 ± 121		17,00 ± 98,73	9,40 ± 0,35	33,78	29,81 ± 11,08
Sb	0,9 ± 0,5							0,22	
V	53,6 ± 33,2							45,7	161,65 ± 126,81
Zn	85,4 ± 60,0	205 ± 14	207 ± 15	149 ± 97		40,00 ± 22,04		100,2	125,31 ± 59,97
Hg	0,13 ± 0,67								
Médianes ± écart-types ou médianes seules									

3.1.3 Polluants organiques persistants

Profils de contaminations

Les niveaux de contaminations en polluants organiques des sols analysés sont illustrés Figure 2 (teneurs minimales, maximales et médianes). Les teneurs sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec.

Pour chaque famille, quelques polluants indicateurs peuvent être considérés comme le nonylphénol pour les alkylphénols, le DEHP pour les phtalates, le fluoranthène pour les HAP, ou le BDE-209 pour les PBDE. Pour les HAP, la somme totale ($\Sigma 15\text{HAP}$) et la somme des 6 HAP ($\Sigma 6\text{HAP}$) de la norme française (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(cd)pyrène, benzo(ghi)perylène) sont indiquées. Cette norme est relative à la qualité de l'air ambiant (NF X 43-025). De même pour les PCB, la somme totale, la somme des 7 congénères « indicateurs » les plus fréquents dans l'environnement (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) et la somme des PCB « dioxin-like » (PCB 28, 33, 70, 77, 105, 118, 105 et 170) sont représentées.

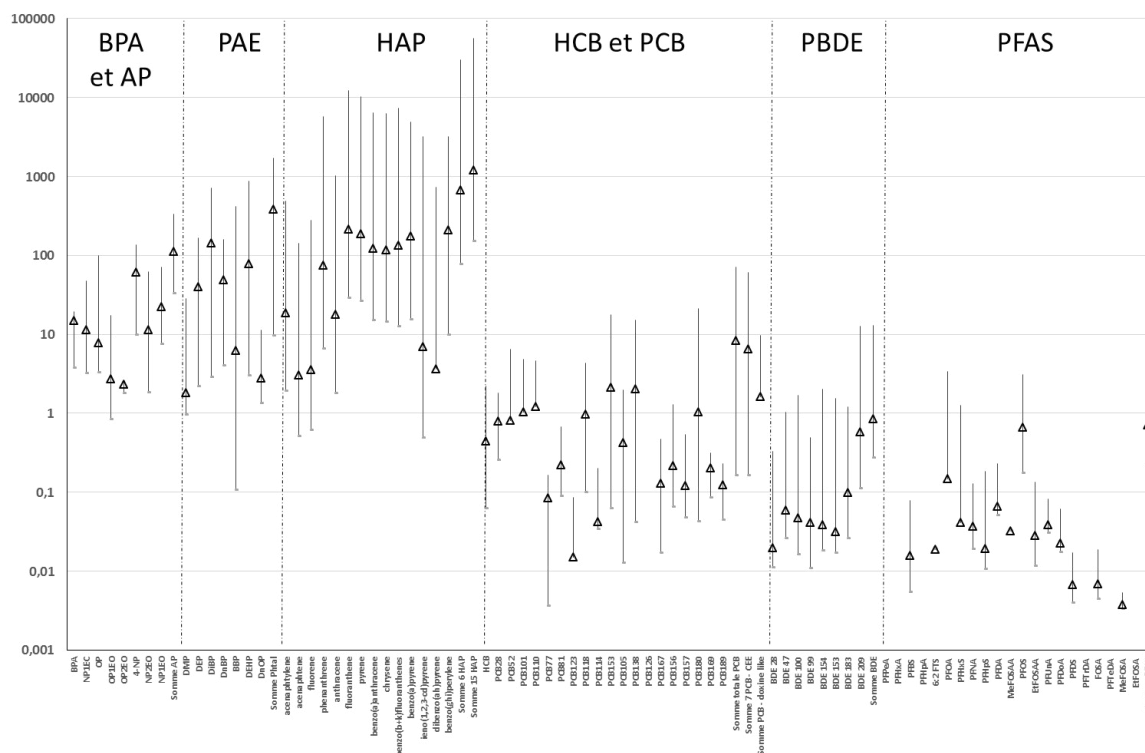


Figure 2 : Contamination en micropolluants organiques des 32 sols franciliens (teneurs en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, teneurs minimales, maximales et médianes)

Sur les 82 substances recherchées, 14 substances présentent une fréquence de quantification < 25%. Il s'agit pour la plupart des composés perfluoroalkylés (9 congénères) ou de certains PCB (5 congères), témoignant de leurs niveaux de contamination inférieurs aux limites de quantifications. A l'inverse des molécules tels que le nonylphénol, le DEP, quelques HAP (acénaphthylène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b+k)fluoranthènes et benzo(a)pyrène) ou les BDE 47 et 209 sont systématiquement quantifiés dans les échantillons de sols. Globalement, la contamination des sols est caractérisée par la prédominance des HAP ($\Sigma 15\text{HAP}$, 150-55 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, teneurs min-max), suivis par les phtalates ($\Sigma 7\text{PAE}$, 10-1 700 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) et les AP ($\Sigma 7\text{AP}$, 30-330 $\mu\text{g.kg}^{-1}$).

). Très loin derrière ce premier groupe, on retrouve les PCB ($\Sigma 19\text{PCB}$, 1-71 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) suivis par les PBDE ($\Sigma 8\text{PBDE}$, 0,3-13 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Les PFAS sont très nettement minoritaires avec des teneurs variant entre 0,2 et 3,2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ($\Sigma 22\text{PFAS}$). Alors que la contamination des sols par les AP, les PAE et les PFAS ne varie que faiblement ($d_{90}/d_{10} < 10$), les niveaux de contamination pour les PCB et les PBDE ($d_{90}/d_{10} > 20$) fluctuent plus fortement. Les HAP présentent la plus forte variabilité spatiale comme en témoigne le ratio d_{90}/d_{10} supérieur à 100.

De manière générale, les niveaux médians de contamination observés s'avèrent comparables aux niveaux que l'on peut rencontrer dans la littérature à l'échelle nationale ou internationale. Il faut cependant souligner que les niveaux rapportés dans la littérature varient fortement d'un pays à un autre, d'un type de sols à un autre ou par exemple, dans le cas des PCB, d'une année à une autre. De même, les fortes teneurs sur certains sites peuvent être comparables à certains maxima dans les diverses études.

Le Tableau 6 récapitule, de manière non exhaustive, les niveaux de contamination que l'on retrouve dans la littérature pour les différentes familles de polluants considérées.

Tableau 6 : Niveaux de contamination des sols rapportés dans la littérature

Famille	Type de sols	Niveau	Références
BPA	Sols agricoles	BPA (90 – 110)	(Sanchez-Brunete et al. 2009)
AP	Sols urbains (Suède)	NP (50 – 9 000)	(Sternbeck et al. 2003)
	Sols agricoles (Espagne)	NP (140 – 500)	(Andreu et al. 2007)
	Sols variés (revue)	NP (10 – 1620)	(Bergé et al. 2012)
Phtalates	Sols urbains (Chine)	DEHP (200 – 7 000)	Hu et al. 2003
	Sols amendés (Danemark)	DEHP (30-40)	(Vikelsø et al. 2002)
	Sols divers (Chine)	DEHP (2 800 – 25 000)	(Cai et al., 2005)
HAP	Sols (France)	$\Sigma 16$ (80 – 400)	(Villanneau et al. 2011)
	Sols (France)	Fluo (<10 – 5 300)	(Villanneau et al. 2011)
	Sols (France)	$\Sigma 14$ (450 – 5 650)	(Motelay-Massei et al. 2004)
	Sols (UK)	$\Sigma 14$ (42 – 11 200)	(Nam et al. 2008b)
	Sols (Norvège)	$\Sigma 14$ (9 – 1 100)	(Nam et al. 2008b)
PCB	Sols (France)	ΣPCB (0,5 – 17)	(Villanneau et al. 2011)
	Sols (France)	ΣPCB (0,1 – 150)	(Motelay-Massei et al. 2004)
	Sols variés (revue)	ΣPCB (0,03 – 96)	(Meijer et al. 2003)
PBDE	Sols variés (revue)	BDE-209 (0,6-4)	(Hassanin et al. 2004)
	Sols divers (Chine)	BDE-209 (9-102)	(Zou et al. 2007)
PFAS	Sols variés	PFOA (0,12)	(Strynar et al. 2012)
	Sols variés	PFOS (0,472)	(Strynar et al. 2012)
	Sols variés	PFOA (0,3 – 47,5)	(Zareitalabad et al. 2013)
	Sols variés	PFOS (0,5-483)	(Zareitalabad et al. 2013)

De manière générale, les niveaux de contamination observés s'avèrent comparables aux niveaux rencontrés dans la littérature à l'échelle nationale ou internationale. Il faut cependant souligner que les niveaux rapportés dans la littérature varient fortement d'un pays à un autre, d'un type de sol à un autre ou par exemple, dans le cas des PCB, d'une année à une autre. De même, les fortes teneurs sur certains sites peuvent être comparables à certains maxima dans les diverses études.

Pour les HAP et les PCB, nos résultats se situent en milieu de gamme des teneurs rapportées par le GIS sols (Villanneau et al. 2011) ou par Motelay-Massei et al. (2004) pour des sols urbains ou péri-urbains situés à l'écart des sites industriels de la basse vallée de la Seine. Les teneurs en HAP fluctuent fortement d'un site à un autre. La distance du sol par rapport aux axes routiers peut expliquer en grande partie ces différences de contamination (Gateuille et al. 2014).

Pour les PBDE, les niveaux observés en Ile-de-France sont comparables à ceux mentionnés dans la littérature (Harrad et al. 1994, Hassanin et al. 2004, Zou et al. 2007). Pour les alkylphénols, les teneurs

sont très faibles comparées aux valeurs reportées dans la littérature à la fois pour les sols urbains (50 – 9 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ g, Sternbeck et al., 2003) ou les sols agricoles pour lesquels les teneurs varient entre plusieurs centaines de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Andreu et al. 2007) à plusieurs milliers de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Marcomini et al. 1989).

Pour les composés perfluoroalkylés, très peu de données sont actuellement disponibles dans la littérature. A ce jour, seules deux études font références aux PFAS (principalement PFOA et PFOS ciblés) (Strynar et al. 2012). La médiane « mondiale » est estimée à 0,12 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour PFOA et à 0,47 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour PFOS.

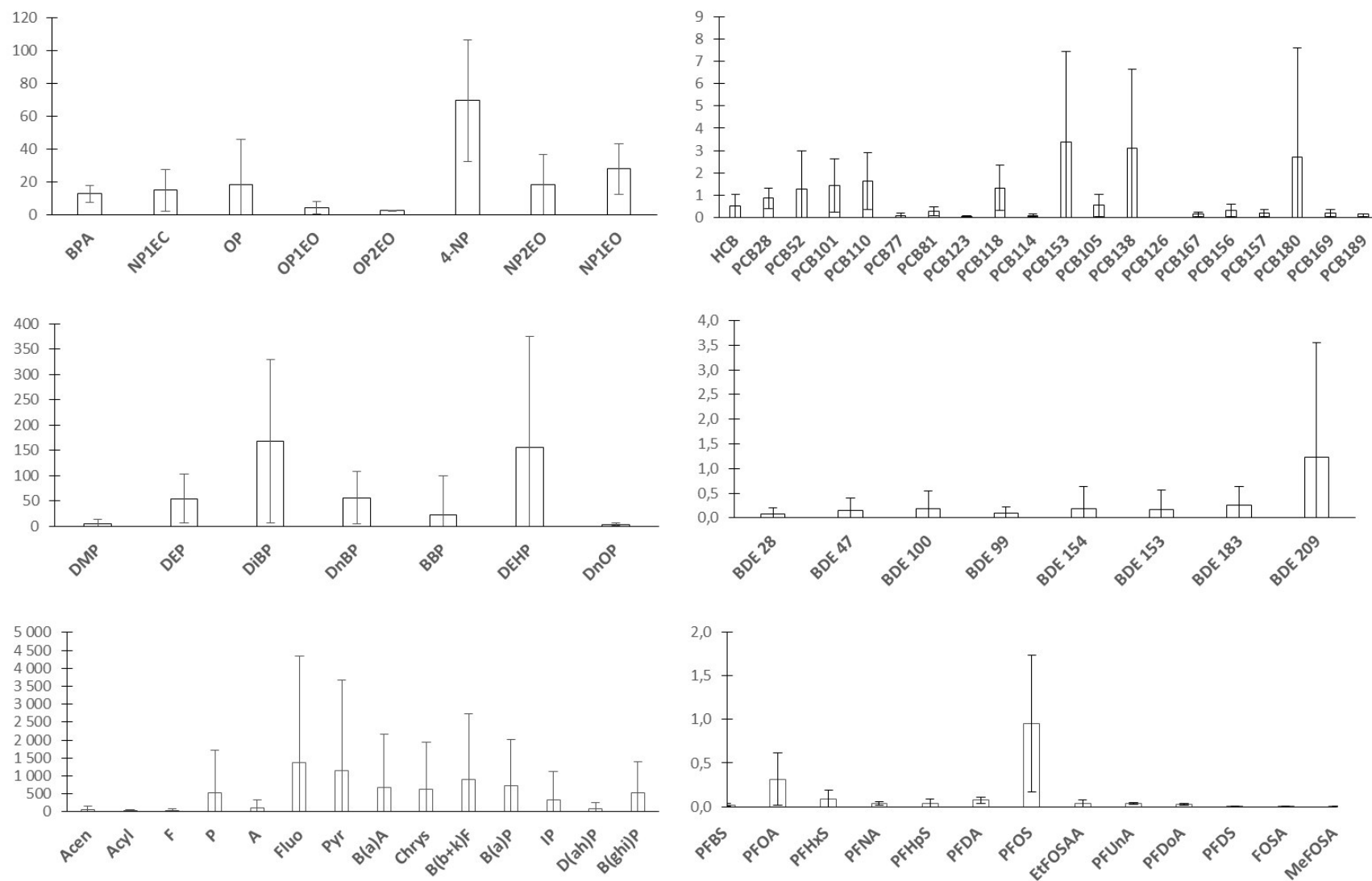


Figure 3 : Contamination des sols franciliens par famille de micropolluants organiques (teneurs $\mu\text{g.kg}^{-1}$, moyennes $\pm$ écart-types)

Distributions

Les distributions des 6 familles de micropolluants organiques considérées précédemment sont illustrées Figure 3. Les teneurs moyennes $\pm$ écart-types sont données.

Pour les alkylphénols, les composés nonylphénoliques (NP, NP1EO et NP2EO) sont détectés quasi systématiquement dans les sols alors que les composés octylphénoliques et le NP1EC ont des fréquences de quantification largement plus faibles (30-70%). Les distributions en alkylphénols sont caractérisées par la forte prédominance du 4-NP (23-123 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, d10-d90) qui représente entre 21% et 92% des alkylphénols totaux (50% en médiane). La distribution dans les sols est très clairement différente des distributions observées dans les eaux de surface ou les retombées atmosphériques totales, probablement due à la biodégradation de nombreux composés dans le sol. Le 4-NP pour rappel est le produit de dégradation des composés nonylphénoliques et le seuil relevé pourrait constituer à la fraction réfractaire de NP mise en évidence par Marcomini et al. (1989).

Pour les PAE, le DiBP (19-329 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, d10-d90) et le DEHP (35-411 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) sont majoritaires et contribuent respectivement à 29% et 20%. Ils sont suivis par le DEP (6-111 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) et le DnBP (6-142 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) qui contribuent individuellement à 10% des phtalates totaux. Ces distributions sont assez cohérentes avec celles observées pour le compartiment atmosphérique ou les eaux de surface. Au sein de ces compartiments, le DEHP puis le DiBP sont le plus souvent prépondérants. Le DEHP figure sur la liste établie par la Directive européenne Cadre sur l'Eau.

Les distributions HAP sont homogènes d'un sol à un autre et sont clairement dominées par des HAP de haut poids moléculaires (HMW, 4-6 cycles benzéniques) comparativement aux HAP de faible poids moléculaires (LMW, 2-3 cycles benzéniques). Selon la littérature, les échantillons d'origine pétrolière sont caractérisés par la prédominance des LMW HAP, tandis qu'une contamination pyrolytique se différencie par une proportion plus importante de HMW HAP lourds (Colombo et al. 1999, Soclo et al. 2000). Dans les sols, ce ratio LMW/HMW est égal en médiane à 0,11. Par ailleurs, la présence de marquée du Fluo (19% en médiane) et du Pyr (16%) confirme l'importance des apports pyrolytiques puisque ces composés sont considérés, par de nombreux auteurs, comme des produits provenant de la condensation à haute température de composés aromatiques de faible poids moléculaire. L'utilisation de différents ratios de HAP est un indicateur fréquemment utilisé pour identifier leurs origines en comparant les signatures des échantillons avec celles de sources potentielles (Yunker et al. 2002). Deux ratios (P/(P+A) ou Fluo/(Fluo+Pyr) sont assez régulièrement utilisés, comme illustrés Figure 4. Les distributions HAP dans les sols correspondent à une signature plutôt mixte qui tend vers celle de l'air urbain.

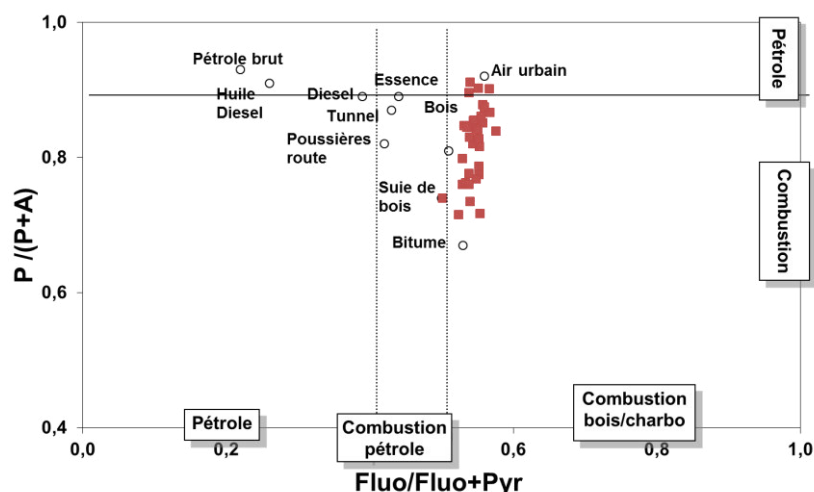


Figure 4 : Double ratios HAP dans les sols franciliens

Pour les PCB, les distributions sont caractérisées par la prédominance des 7 PCB listés par la norme française (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). Ils représentent entre 70% et 100% des PCB totaux (médiane à 84%) alors que la somme des PCB « dioxin-like » (PCB 28, 33, 70, 77, 105, 118, 105 et 170) contribue en médiane à 15%. Le PCB 153 est le plus abondant ($0,37\text{-}6,4\ \mu\text{g.kg}^{-1}$, d10-d90), suivi par le PCB 138 ($0,31\text{-}5,60\ \mu\text{g.kg}^{-1}$). Viennent ensuite les PCB 118 ($0,40\text{-}2,65\ \mu\text{g.kg}^{-1}$) et 180 ($0,25\text{-}4,89\ \mu\text{g.kg}^{-1}$). Les PCB faiblement chlorés (28, 52, 101 et 110) ont des niveaux médians proches de $1\ \mu\text{g.kg}^{-1}$. Les distributions en PCB dans les sols se démarquent clairement de celles dans l'air ambiant pour lequel les composés les plus volatils prédominent (PCB 52 > 179 > PCB 101 > PCB 28 > PCB 153 > PCB138 > PCB118 > PCB180).

Pour les PBDE, les distributions des congénères dans les sols urbains, ruraux et forestiers sont relativement homogènes. Pour les trois types de sols, le BDE-209 est très nettement majoritaire (70% des PBDE totaux) et traduit donc une exposition au mélange déca-BDE (contamination récente). Certains composés comme les BDE-28, BDE-154, BDE-153 et BDE-183 ont été moins fréquemment détectés (fréquences de quantification < à 30%). Le profil PBDE dans les sols franciliens est celui classiquement observé dans la littérature pour les milieux anthropisés.

Pour les PAFS, 6 composés n'ont jamais été détectés (PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFTrDA, PFTeDA, EtFOSA) et 2 (6:2 FTS et MeFOSAA) ne sont détectés que très occasionnellement. Les autres composés sont détectés plus régulièrement (PFHpS, EtFOSAA, PFDoA, entre 25 et 50%) voir quasi systématiquement (PFOA, PFHxS, PFNA, PFDA, PFUnA). Parmi les composés systématiquement observés, le PFOS ($0,28\text{-}2,05\ \mu\text{g.kg}^{-1}$, d10-d90) est le plus abondant suivi du PFOA ($0,07\text{-}0,46\ \mu\text{g.kg}^{-1}$). Les autres composés ont des niveaux plus faibles, variant typiquement entre 0,01 et $0,12\ \mu\text{g.kg}^{-1}$. Ce profil est difficile à comparer aux données de la littérature car les seules études qui se sont intéressées à la contamination des sols par les PFAS se sont essentiellement focalisées sur deux composés : PFOS et PFOA. Cette distribution est sensiblement différente de celle observée dans les cours d'eau européens (Loos et al. 2010) pour lesquels PFOS et PFHxS représentent une forte proportion des PAFS totaux. Pour les retombées atmosphériques totales, le PFOA et le PFNA sont majoritaires (Kwok et al. 2010, Moreau-Guigon et al. 2013), mais la distribution des PFAS dans les sols diverge sensiblement différente des profils moléculaires observés pour le compartiment atmosphérique, ce qui peut potentiellement s'expliquer (i) par la dégradation dans les sols de précurseurs du PFOS ou (ii) par la lixiviation préférentielle des acides carboxyliques tels que le PFOA qui présentent des coefficients de partage solide/liquide plus faible que le PFOS.

3.2 Corrélations entre polluants, carbone organique et BC

Des corrélations entre les polluants (métalliques ou organiques), COT et black carbone ont été recherchées. Pour cela, des tests de corrélation de Pearson à un niveau de signification de 95% ($\alpha = 0,05$) ont été menés. La matrice de corrélation pour les métaux, le COT et le BC est donnée dans le Tableau 8 ; celle pour les micropolluants organiques dans le Tableau 7.

De cette analyse, il ressort que la teneur d'aucun métal et ni polluant organique n'est corrélée au COT ou au BC. De même, COT et BC ne semblent pas être corrélés. Le manque de corrélation entre le COT et le BC peut être lié à des origines différentes du carbone total et du BC.

Tableau 7 : Matrice de corrélation entre COT, BC et micropolluants organiques

Variables	COT	BC	AP	$\Sigma 7\text{PAE}$	$\Sigma 15\text{HAP}$	$\Sigma 19\text{PCB}$	$\Sigma 7\text{PCB}$	$\Sigma 8\text{PBDE}$	$\Sigma 22\text{PFAS}$
COT	1	0,334	-0,282	0,215	-0,186	0,005	0,021	0,236	0,112
BC	0,334	1	0,211	0,007	-0,048	0,192	0,146	0,012	0,039
AP	-0,282	0,211	1	-0,088	-0,189	-0,110	-0,139	-0,102	-0,045
PAE	0,215	0,007	-0,088	1	0,106	0,296	0,331	0,239	0,194
$\Sigma 15\text{HAP}$	-0,186	-	-0,189	0,106	1	0,296	0,323	0,287	0,380
$\Sigma 19\text{PCB}$	0,005	0,192	-0,110	0,296	0,296	1	0,992	0,328	0,230
$\Sigma 7\text{PCB}$	0,021	0,146	-0,139	0,331	0,323	0,992	1	0,361	0,255
$\Sigma 8\text{PBDE}$	0,236	0,012	-0,102	0,239	0,287	0,328	0,361	1	0,517
$\Sigma 22\text{PFAS}$	0,112	0,039	-0,045	0,194	0,380	0,230	0,255	0,517	1

Tableau 8 : Matrice de corrélation entre COT, BC et métaux

Variables	COP	BC	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cu	As	Sr	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Hg
COP	1	0,485	-0,123	0,282	-0,308	-0,189	0,287	-0,107	-0,207	-0,209	-0,044	-0,148	-0,038	-0,100	0,107	0,027	0,027	-0,134	-0,068	0,063	0,070	0,131	0,061	0,152	0,057
BC	0,485	1	-0,167	0,298	-0,074	-0,017	0,226	-0,104	0,088	0,005	-0,054	-0,015	-0,035	0,086	0,151	-0,083	0,003	0,043	0,031	0,132	-0,110	-0,058	-0,050	-0,078	-0,077
Na	-0,123	-0,167	1	-0,024	0,473	0,810	-0,442	0,739	0,204	0,435	-0,059	-0,031	-0,143	0,033	-0,291	-0,284	-0,144	-0,167	-0,187	-0,372	-0,057	0,410	-0,014	-0,104	-0,236
Mg	0,282	0,298	-0,024	1	0,046	0,032	0,442	-0,059	0,091	0,040	-0,135	-0,030	-0,108	0,059	-0,044	-0,084	-0,002	0,269	-0,124	-0,013	-0,034	-0,104	0,103	-0,063	-0,076
Al	-0,308	-0,074	0,473	0,046	1	0,673	-0,479	0,763	0,904	0,883	0,336	0,661	0,378	0,766	0,002	-0,165	0,542	-0,175	-0,202	-0,337	-0,038	0,415	0,470	-0,113	-0,117
K	-0,189	-0,017	0,810	0,032	0,673	1	-0,465	0,757	0,405	0,622	-0,167	0,007	-0,203	0,235	-0,081	-0,154	-0,068	0,050	-0,090	-0,294	0,017	0,427	0,203	-0,043	-0,087
Ca	0,287	0,226	-0,442	0,442	-0,479	-0,465	1	-0,522	-0,368	-0,408	-0,170	-0,293	-0,214	-0,211	0,167	0,145	-0,185	0,440	0,221	0,460	0,011	-0,177	0,192	0,041	0,093
Ti	-0,107	-0,104	0,739	-0,059	0,763	0,757	-0,522	1	0,626	0,834	0,103	0,323	0,115	0,443	-0,170	-0,327	0,199	-0,293	-0,273	-0,456	-0,093	0,390	0,233	-0,151	-0,279
V	-0,207	0,088	0,204	0,091	0,904	0,405	-0,368	0,626	1	0,838	0,418	0,781	0,505	0,820	0,083	-0,147	0,677	-0,203	-0,175	-0,270	-0,042	0,342	0,463	-0,104	-0,070
Cr	-0,209	0,005	0,435	0,040	0,883	0,622	-0,408	0,834	0,838	1	0,215	0,558	0,289	0,720	0,125	-0,118	0,407	-0,230	-0,178	-0,326	0,002	0,430	0,404	-0,034	-0,054
Mn	-0,044	-0,054	-0,059	-0,135	0,336	-0,167	-0,170	0,103	0,418	0,215	1	0,868	0,974	0,623	-0,002	-0,145	0,813	-0,186	-0,089	0,092	-0,046	0,066	0,106	-0,054	-0,105
Fe	-0,148	-0,015	-0,031	-0,030	0,661	0,007	-0,293	0,323	0,781	0,558	0,868	1	0,916	0,830	0,053	-0,158	0,903	-0,251	-0,145	-0,088	-0,066	0,160	0,280	-0,085	-0,096
Co	-0,038	-0,035	-0,143	-0,108	0,378	-0,203	-0,214	0,115	0,505	0,289	0,974	0,916	1	0,701	0,101	-0,077	0,870	-0,246	-0,103	0,058	-0,005	0,105	0,161	-0,019	-0,043
Ni	-0,100	0,086	0,033	0,059	0,766	0,235	-0,211	0,443	0,820	0,720	0,623	0,830	0,701	1	0,416	0,151	0,731	-0,154	0,005	0,033	0,183	0,369	0,503	0,160	0,144
Zn	0,107	0,151	-0,291	-0,044	0,002	-0,081	0,167	-0,170	0,083	0,125	-0,002	0,053	0,101	0,416	1	0,813	0,076	0,170	0,448	0,502	0,587	0,420	0,326	0,637	0,792
Cu	0,027	-0,083	-0,284	-0,084	-0,165	-0,154	0,145	-0,327	-0,147	-0,118	-0,145	-0,158	-0,077	0,151	0,813	1	-0,078	0,093	0,540	0,500	0,746	0,328	0,225	0,788	0,878
As	0,027	0,003	-0,144	-0,002	0,542	-0,068	-0,185	0,199	0,677	0,407	0,813	0,903	0,870	0,731	0,076	-0,078	1	-0,205	-0,046	0,067	0,068	0,266	0,459	0,014	-0,053
Sr	-0,134	0,043	-0,167	0,269	-0,175	0,050	0,440	-0,293	-0,203	-0,230	-0,186	-0,251	-0,246	-0,154	0,170	0,093	-0,205	1	0,275	0,405	0,104	-0,257	0,032	0,111	0,113
Ag	-0,068	0,031	-0,187	-0,124	-0,202	-0,090	0,221	-0,273	-0,175	-0,178	-0,089	-0,145	-0,103	0,005	0,448	0,540	-0,046	0,275	1	0,863	0,530	0,099	0,060	0,600	0,557
Cd	0,063	0,132	-0,372	-0,013	-0,337	-0,294	0,460	-0,456	-0,270	-0,326	0,092	-0,088	0,058	0,033	0,502	0,500	0,067	0,405	0,863	1	0,455	0,061	0,191	0,497	0,509
Sb	0,070	-0,110	-0,057	-0,034	-0,038	0,017	0,011	-0,093	-0,042	0,002	-0,046	-0,066	-0,005	0,183	0,587	0,746	0,068	0,104	0,530	0,455	1	0,218	0,192	0,923	0,523
Ba	0,131	-0,058	0,410	-0,104	0,415	0,427	-0,177	0,390	0,342	0,430	0,066	0,160	0,105	0,369	0,420	0,328	0,266	-0,257	0,099	0,061	0,218	1	0,569	0,198	0,434
Tl	0,061	-0,050	-0,014	0,103	0,470	0,203	0,192	0,233	0,463	0,404	0,106	0,280	0,161	0,503	0,326	0,225	0,459	0,032	0,060	0,191	0,192	0,569	1	0,064	0,176
Pb	0,152	-0,078	-0,104	-0,063	-0,113	-0,043	0,041	-0,151	-0,104	-0,034	-0,054	-0,085	-0,019	0,160	0,637	0,788	0,014	0,111	0,600	0,497	0,923	0,198	0,064	1	0,621
Hg	0,057	-0,077	-0,236	-0,076	-0,117	-0,087	0,093	-0,279	-0,070	-0,054	-0,105	-0,096	-0,043	0,144	0,792	0,878	-0,053	0,113	0,557	0,509	0,523	0,434	0,176	0,621	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0,05

Pour les métaux, aucune étude à notre connaissance ne s'est intéressée à des corrélations entre métaux et BC. Pour les micropolluants organiques, cette corrélation n'a pas été étudiée pour toutes les familles de polluants ciblés, mais seulement pour quelques-unes. A titre d'exemple, Nam *et al.* (2008) ont étudié le COT et BC dans des sols anglais et norvégiens et ont examiné leurs relations avec certains micropolluants organiques persistants (HAP, PCB, PBDE, Nam *et al.* 2008)). Ils ont observé dans un premier temps que le COT et le BC étaient corrélés. Ils indiquent également que le COT était fortement corrélé avec les PCB et les PBDE, mais beaucoup moins avec les HAP. Il est à noter que pour ces sols, les teneurs en COT sont nettement supérieures à celles observées en Ile-de-France, pouvant peut être expliqué cette différence. En Chine, Wang *et al.* (2014) ont également déterminé le BC et les HAP dans différents sols urbains, péri-urbains ou industriels. Pour les sols urbains, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre HAP, COT et BC, contrairement aux sols péri-urbains ou industriels. Les auteurs précisent que cette corrélation est importante pour les LMW HAP (très faibles dans notre étude) et moindre pour les HMW HAP (majoritaires dans notre étude).

3.3 Contamination des sols en fonction de l'occupation des sols

Les différences de contamination entre les sols urbains (n=20) et les autres types de sols que l'on qualifie dans cette étude de ruraux (n=12, forêts et parcelles agricoles) ont été testées selon les tests de Mann-Whitney à un niveau de signification de 5%. En plus de cette analyse statistique, une cartographie des teneurs en certains éléments sont données sur la Figure 4.

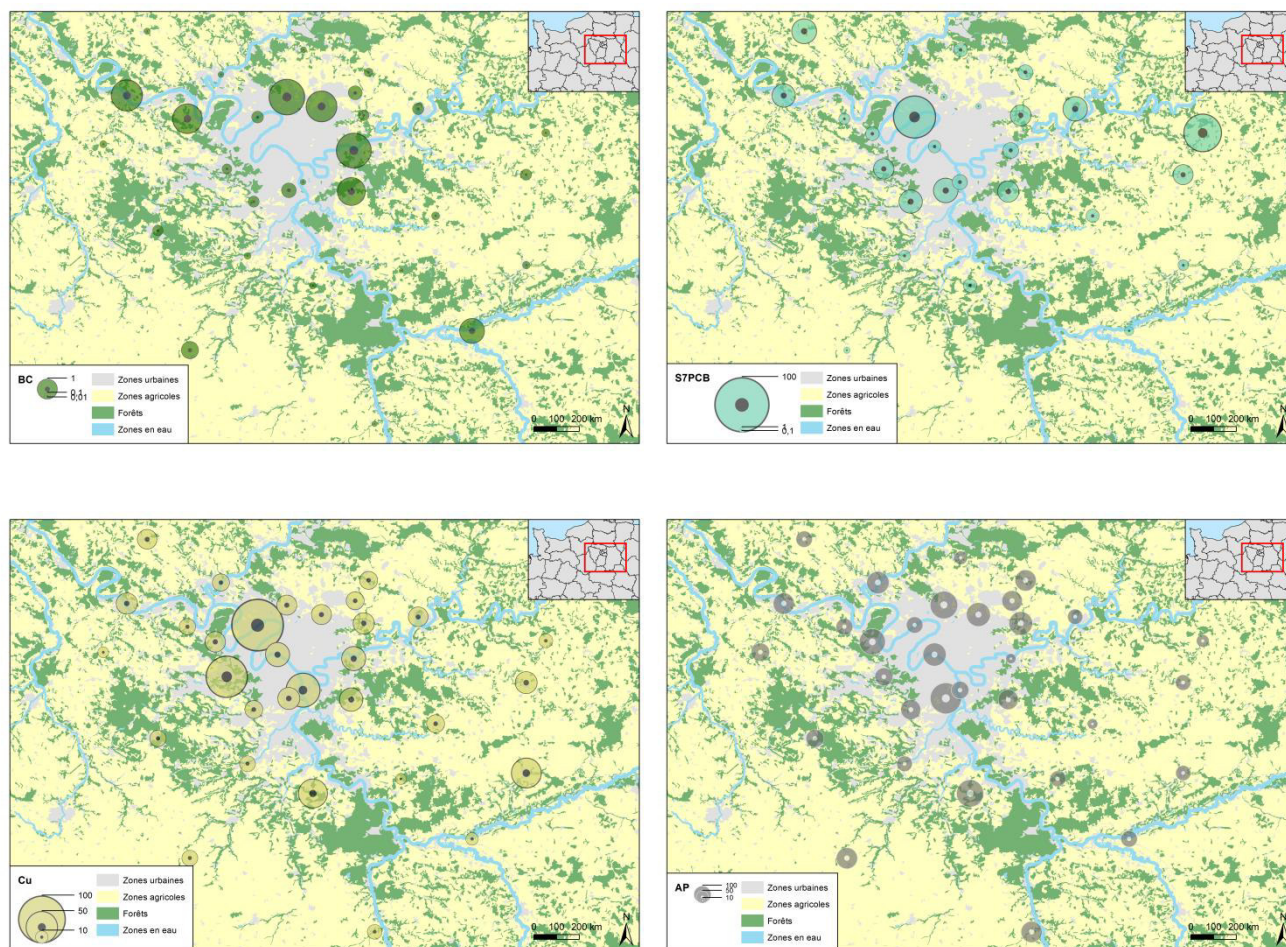


Figure 4 : Contamination en BC (%), Cu (mg.kg^{-1}), $\Sigma 7\text{PCB}$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) et $\Sigma 7\text{AP}$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) des sols

Pour une majorité de polluants et le COT, aucune différence significative n'apparaît entre les sols urbains et ruraux. Les seules différences significatives observées concernent le BC (médiane : 0,14% pour les sites ruraux Vs 0,34% pour les sites urbains), le Cu (15,3 Vs 25,5 mg.kg^{-1}), le Zn (61,3 Vs 102,1 mg.kg^{-1}), et le PFOA (0,32 Vs 0,92 ng.g^{-1}). Bien que non significatives, certaines tendances apparaissent cependant pour les HAP ($\Sigma 15$), les PBDE ($\Sigma 8$), les PCB ($\Sigma 19$) ou les PFAS ($\Sigma 22$) pour les micropolluants organiques ou le Sr pour les métaux. On note à titre d'exemple des teneurs médianes en Sr à 66,5 mg.kg^{-1} dans les sols ruraux contre 120,8 mg.kg^{-1} pour les sites urbains. Cette différence perdure même quand on retire les deux prélèvements en forêt. Pour les HAP, des teneurs médianes à 1 833 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ $\Sigma 15\text{HAP}$ pour les sols urbains contre 1 101 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les sols ruraux sont observées. Pour les PFAS, les sols ruraux semblent légèrement moins contaminés que les sols urbains (0,37 vs. 1,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Pour les PBDE ($\Sigma 8\text{PBDE}$), les teneurs médianes évoluent entre 0,53 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les sites ruraux à 0,95 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les sites urbains. Muresan *et al.* (2010) qui ont analysé un plus grand nombre de sols issus de cette même pédothèque ($n=120$ dont les 32 ici considérés) observent que les teneurs varient significativement en fonction des types de sols (Muresan *et al.* 2010). Si aucune différence n'a été observée entre les sols forestiers et ruraux (valeurs médianes respectivement égales à 0,59 et 0,66 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), ces teneurs semblent augmenter avec l'urbanisation, qui peut être appréhendée par la densité de population. Pour les sols urbains, la teneur médiane atteint 1,08 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Couplée à ce gradient, une augmentation plus élevée de la contribution du BDE-209 a été observée (de 53 à 65%),

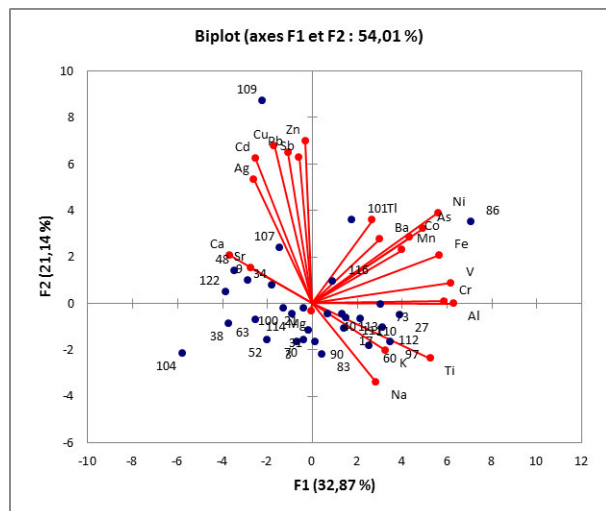
alors que les contributions du BDE-47 et le BDE-99 demeurent relativement stables (6-7% et 6-9%, respectivement). La forte affinité du BDE-209 aux aérosols atmosphériques est susceptible de limiter leur diffusion et donc expliquer en partie ces résultats. Cette observation suggère aussi que les différents congénères proviennent de différentes sources urbaines. Pour les autres contaminants, aucune différence ni même tendance ne se dégage entre sols urbains et ruraux.

L'étude des sols prélevés selon un axe Sud-Ouest / Nord-Est avait également pour but d'évaluer si les sols localisés sous le panache des vents dominants d'Ile-de-France étaient globalement plus contaminés. L'analyse statistique des teneurs de ces sols selon l'axe des vents dominants ne permet pas de dégager quelque tendance que ce soit.

Néanmoins, les analyses statistiques en composantes principales (ACP) mettent en évidence des sites fortement plus contaminés que les autres sites, et ce pour plusieurs familles de contaminants (Figure 7). Typiquement, le sol 109 (Argenteuil, Côté Seine) apparaît plus contaminé en métaux (avec des teneurs très élevées telles que 4 500 mg.kg⁻¹ pour le Pb) et certains micropolluants organiques (PBDE, PCB) que les autres sols. La proximité de ce site avec des voies sur berges dont le trafic routier est particulièrement dense pourrait expliquer en partie cette contamination pour les HAP. Mais la signature isotopique du plomb sur ce site ne met pas en exergue une source routière. Pour les PBDE et PCB, la proximité de la zone industrielle de Gennevilliers pourrait aussi expliquer la contamination de ce sol. Ce serait cohérent avec les teneurs élevées en cuivre et en zinc. Plus remarquables encore sont les concentrations en Ag et Sb 10 et 20 fois plus élevées, respectivement, dans ce sol que la médiane des sols analysés dans cette étude. La connaissance de l'origine et l'histoire de ce sol, qui est un sol remanié, nous permettrait d'étayer d'autres hypothèses.

Pour les métaux, il apparaît également clairement que le sol 86 (sol prélevé en forêt de Rambouillet) se démarque des autres sols ruraux par des teneurs plus élevées (Zn, As, Pb, ...). Les sols 100 (SENIA, centre commercial Belle Epine) et 70 (Viels Maisons, D407) se démarquent également des autres sols par leur contamination importante en HAP (teneurs en $\sum 15$ HAP respectivement égales à 55 789 et 55 805 µg.kg⁻¹ contre 1 198 µg.kg⁻¹ pour la valeur médiane). Si la forte contamination en HAP est très certainement explicable par la densité de trafic routier à proximité du site 100 (A86 proche, sol également marqué par Sb ce qui est un indice supplémentaire de pollution routière), le site 70 correspond à une parcelle agricole. Sa forte contamination pourrait être liée à l'épandage de boues de station d'épuration. Pour rappel, les HAP sont extrêmement concentrés dans les boues et des concentrations individuelles variant entre 11 et 990 µg.kg⁻¹ sont rapportées (Mailler et al. 2014). Cependant, dans la mesure où la contamination de ce site pour d'autres polluants susceptibles d'être apportés par l'épandage de boues d'épuration (PBDE, PAE, métaux) n'est pas observée, une autre source de contamination doit être aussi envisagée (feux de biomasse, rejets involontaires, etc.).

Métaux



Micropolluants organiques

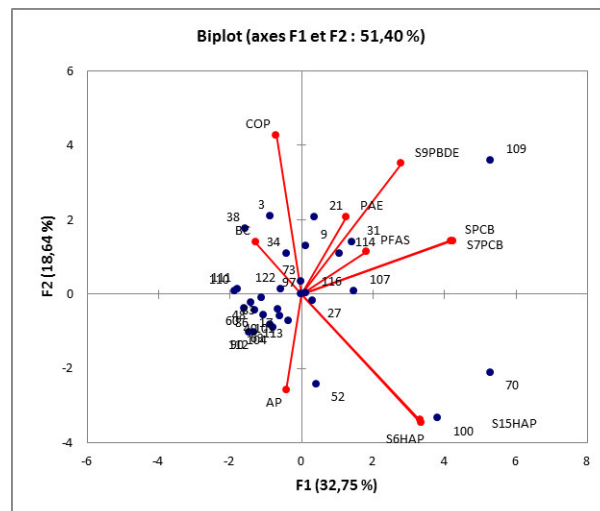


Figure 7 : Analyse en composantes principale de la contamination des sols en métaux et micropolluants organiques

Ces résultats témoignent à la fois de la contamination plus importante des sols urbains comparativement aux sols ruraux, mais également d'une diffusion importante de ces molécules à travers les apports atmosphériques. Cette observation s'explique par l'utilisation de ces molécules pendant plusieurs décennies, dans des gammes plus ou moins variées d'applications qui a conduit à une dissémination importante de ces composés et à une pollution de bruit de fond dans les sols franciliens.

3.4 Stocks dans les sols versus apports atmosphériques

L'objectif de cette section est de mettre en lien les flux atmosphériques et les stocks de polluants présents dans les premiers centimètres du sol. Pour cela, les différents flux atmosphériques mesurés dans le cadre des travaux PIREN-Seine ont été repris et un stock de polluants dans les 10 premiers cm du sol a été évalué.

De manière totalement arbitraire, ce stock a été calculé à partir de la teneur médiane obtenue sur les 32 sols franciliens analysés, pour une épaisseur de sol de 10 cm d'une densité de $2\,000\text{ kg.m}^{-3}$. Dans ce but, le Tableau 9 présente pour quelques métaux (Zn, Cu, Pb, Sb et Cd) et chaque famille de micropolluants organiques et ou polluants emblématiques, les flux atmosphériques ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ou $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et les stocks de polluants ($\mu\text{g.m}^{-2}$ ou mg.m^{-2}). Les ratios entre les stocks de polluants et les flux atmosphériques minimaux et maximaux ont été aussi calculés. A l'aide de ce tableau, il apparaît que 3 groupes de polluants se différencient.

Le premier groupe est constitué des HAP et du Pb pour lesquels les stocks de polluants dans le sol sont très nettement supérieurs aux flux atmosphériques. Même dans le cas d'une hypothèse majorante pour les flux atmosphériques, les ratios stocks/flux sont supérieurs à 1 000. Le second groupe est constitué du Zn, Cu, Cd, Sb, $\Sigma 7\text{PAE}$ et $\Sigma 7\text{AP}$. Pour ces contaminants, les apports atmosphériques annuels ne représentent au maximum que 1,5 % des stocks présents dans les sols. Pour ces deux groupes de

polluants, la faible contribution atmosphérique pourrait s'expliquer par 1) la rémanence de ces molécules dans les sols et 2) les émissions passées de ces molécules et à l'intégration de cette pollution sur une période relativement longue. Plusieurs études ont en effet montré que les émissions de HAP ou de Pb (en partie liées à l'utilisation des carburants plombés, mais aussi à la combustion du charbon) étaient nettement plus importantes par le passé comparativement à nos jours (Azimi et al. 2005, Han et al. 2015).

Tableau 9 : Flux atmosphériques vs stocks de polluants dans le sol

	<i>Stocks*</i> ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ et $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	<i>Flux atm**</i> ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ou $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$) <i>Min</i>	<i>Flux atm**</i> ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ou $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$) <i>Max</i>	<i>Références</i>	<i>Ratio Stocks /Flux Min</i>	<i>Ratio Stock s/Flu x Max</i>
BPA	2 950	11,00	56,00	(Cladière 2012)	268	53
$\Sigma 7\text{A}$ P	22 077	50,00	117,00	(Cladière 2012)	442	189
DEH P	15 641	185,00	393,00	(Dargnat 2008)	85	40
$\Sigma 7\text{P}$ AE	76 781	326,00	691,00	(Dargnat 2008)	236	11
$\Sigma 6\text{H}$ AP	135 150	31,00	104,00	(Chevreuil et al. 2009)	4 359	1 299
$\Sigma 15$ HAP	239 500	66,00	227,00	(Motelay- Massei et al. 2007)	3 628	1 055
$\Sigma 7\text{P}$ CB	1 676	3,60	35,00	(Chevreuil et al. 2009)	99	13
$\Sigma 19$ PCB	1 301	16,90	125,00	(Blanchard et al. 2006)	361	37
$\Sigma 8\text{P}$ BDE	170	2,50	43,00	(Tlili et al. 2012)	68	4
$\Sigma 8\text{P}$ BDE	337	18,00	47,45	(Muresan et al. 2010)	19	7
$\Sigma 22$ PFA S	141	4,00	5,00	Résultats phase 6	35	28
$\Sigma 22$ PFA S	282	11,00	22,00	(Kwok et al. 2010)	25	12

Zn	17 100	20,00	50,00	(Azimi 2004)	854	341
Cu	4 480	8,00	15,00	(Azimi 2004)	560	299
Cd	71	0,30	1,10	(Azimi 2004)	235	64
Pb	10 350	5,00	10,00	(Azimi 2004)	2 070	1 035
Sb	180	0,055	0,055	(Ayrault et al. 2013)	890	890

* Stocks en $\mu\text{g.m}^{-2}$ pour les micropolluants organiques et en mg.m^{-2} pour les métaux

** Flux en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ pour les micropolluants organiques et en $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ pour les métaux

Pour les PFAS qui constituent avec les PBDE le troisième groupe, une tendance similaire est observée, cependant moins marquée. En considérant les valeurs évaluées au cours de la phase 6 du PIREN-Seine ($\Sigma 22\text{PFAS}$, $4,00\text{-}5,00 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), les flux atmosphériques pourraient représenter entre 25 et 40% du stock dans le sol. Pour les PBDE, et selon les hypothèses et études retenues, les flux atmosphériques pourraient contribuer au minimum à la hauteur de 20 à 40 % du stock de polluants ou bien être supérieurs au stock. Les études sur les flux atmosphériques menées dans le PIREN-Seine (Muresan et al. 2009, Tiili et al. 2012) s'avèrent relativement cohérentes entre elles, mais montrent également que les flux atmosphériques varient fortement. Pour ces deux dernières familles de polluants, la plus forte contribution des flux atmosphériques au stock de polluants comparativement à d'autres molécules, pourrait découler de leur usage beaucoup plus récent et donc d'une accumulation moins marquée dans les sols. Dans le cas des PFAS, une partie de ces résultats pourrait s'expliquer par une plus forte mobilité (lessivage, lixiviation, etc.) de ces composés dans le sol suite à leurs propriétés physico-chimiques comparativement aux PBDE ou à d'autres micropolluants organiques plus hydrophobes.

4 Conclusions et perspectives

Cette étude s'est focalisée sur la contamination des sols franciliens à large échelle spatiale. Dans ce but, 32 sols répartis à travers toute l'Ile-de-France ont été analysés.

Le premier objectif de cette synthèse était de caractériser finement la contamination des sols franciliens pour un large panel de polluants ($n=105$). Selon le métal considéré, les teneurs métalliques varient de quelques mg.kg^{-1} à plusieurs milliers de mg.kg^{-1} . Pour les polluants organiques, ces teneurs varient entre $0,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et plusieurs milliers de $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Globalement, la contamination des sols par les micropolluants organiques est caractérisée par la prédominance des HAP ($\Sigma 15\text{HAP}$, $150\text{-}55\,000 \mu\text{g.kg}^{-1}$), suivi des PAE ($\Sigma 7\text{PAE}$, $10\text{-}1\,700 \mu\text{g.kg}^{-1}$) et des AP ($\Sigma 7\text{AP}$, $30\text{-}330 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Très loin derrière ce premier groupe, on retrouve les PCB ($\Sigma 19\text{PCB}$, $1\text{-}71 \mu\text{g/kg}$) suivis par les PBDE ($\Sigma 8\text{PBDE}$, $0,3\text{-}13 \mu\text{g.kg}^{-1}$) et les PFAS ($\Sigma 22\text{PFAS}$, $0,2\text{-}3,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Les distributions de composés et les niveaux de contaminations dans ces sols sont globalement comparables aux niveaux mentionnés dans la littérature, même si certaines molécules comme les PFAS sont extrêmement peu documentées. D'un sol à un autre, la contamination des sols par les AP, les PAE et les PFAS ne semble varier que faiblement ($d_{90}/d_{10} < 10$), alors que les niveaux de contamination pour les PCB et les PBDE et dans une plus forte mesure les HAP fluctuent plus fortement. Même si certaines études mentionnent des corrélations entre polluants, COT et BC, ces travaux n'ont pas mis en évidence une quelconque

corrélation. En ce qui concerne les métaux, le plomb, le zinc et le cuivre apparaissent comme des contaminants emblématiques des sols franciliens, avec l'antimoine, qui bien que peu documenté, présente une teneur médiane et des teneurs ponctuelles globalement élevées par rapport à d'autres études.

Le second objectif de cette synthèse visait à étudier l'influence de l'occupation des sols. Pour une majorité de polluants et le COT, aucune différence significative n'apparaît entre les sols urbains et ruraux. Les seules différences significatives observées concernent le BC, le Cu, le Zn et indiquent que les sites urbains présentent des teneurs plus élevées que les sites ruraux. Bien que non significatives, ces mêmes tendances apparaissent pour les HAP, les PBDE, les PCB ou les PFAS pour les micropolluants organiques ou le Sr pour les métaux. Les sols localisés sous le panache des vents dominants d'Ile-de-France (axe Sud-Ouest / Nord-Est) n'apparaissent pas plus contaminés que d'autres sols. Ces résultats témoignent à la fois de la contamination plus importante des sols urbains comparativement aux sols ruraux, mais également d'une diffusion importante de ces molécules à travers les apports atmosphériques. Cette observation s'explique par l'utilisation de ces molécules pendant plusieurs décennies, dans des gammes plus ou moins variées d'applications, qui a conduit à une dissémination importante de ces composés et à une pollution de fond dans les sols franciliens. Certains sites se démarquent néanmoins et ce pour plusieurs familles de contaminants suite à la contamination de source très locales (zone industrielles, de réseaux autoroutiers fortement fréquentés, etc.)

La dernière partie de cette synthèse se consacrait à l'évaluation du stock de polluants contenu dans les premiers centimètres du sol et à la comparaison de ce stock aux flux atmosphériques. Pour des polluants comme les $\Sigma 15\text{HAP}$, le Pb et dans une moindre mesure le Zn, Cu, Cd, $\Sigma 7\text{PAE}$ et $\Sigma 7\text{AP}$ les stocks de polluants dans le sol sont très nettement supérieurs aux flux atmosphériques. Pour ces polluants, la faible contribution atmosphérique pourrait s'expliquer par 1) la rémanence de ces molécules dans les sols, 2) l'exposition du sol à travers les années et donc, à l'intégration de la pollution sur une période relativement longue, et 3) les émissions passées de ces molécules et les stocks importants constitués au cours des années. Une tendance moins marquée est observée pour les PFAS et les PBDE.

De cette première étude sur les sols, plusieurs perspectives de recherches peuvent être envisagées. Tout d'abord, si cette étude nous a permis de caractériser la pollution des premiers centimètres du sol, à ce jour, nous ne disposons pas de connaissances précises sur les profils de contaminants à travers les différents horizons du sol. Mieux étudier ces profils permettrait de mieux quantifier les stocks de polluants contenus dans les sols mais également de mieux comprendre les transferts verticaux.

Cette étude n'a pas permis de mettre en relations teneurs en carbone organique ou en black carbon et teneurs en micropolluants. Ce manque de corrélation pourrait être lié à un trop faible nombre de sols étudiés comparativement aux autres études. L'étude de ces corrélations devrait être poursuivie, en investiguant les différentes composantes de la matière organique.

Une dernière perspective à ce travail pourrait consister à faire maintenant le lien entre le stock de polluants contenu dans un sol et la partie transférée vers les rivières ou les aquifères pour évaluer la rémanence à long terme de ces contaminants.

5 Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Régis Moilleron et Bogdan Muresan pour la mise à disposition des sols franciliens. Les auteurs remercient Tony Nemouthe, étudiant de L3 qui a réalisé les extractions et

les purifications pour l'analyse des PFAS et Quentin Claveau, étudiant en DUT, qui a participé aux analyses des métaux.

6 Références bibliographiques

Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Bourges, C., Desportes, A., Teil, M.-J., Blanchard, M. and Chevreuil, M. (2014) A multi-residue method for characterization of endocrine disruptors in gaseous and particulate phases of ambient air. *Atmospheric Environment* 92, 1-8.

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.

Ayrault, S., Priadi, C., Le Pape, P. and Bonté, P. (2013) Occurrence, sources and pathways of antimony and silver in an urban catchment. *Urban Environment*, R.M.E., Springer (ed), pp. 425-435.

Azimi, S. (2004) Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Marne La Vallée.

Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G. and Thevenot, D.R. (2005) Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere* 61(5), 645-651.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B. and Moilleron, R. (2012) Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. *Environmental Science and Pollution Research* 19(9), 3798-3819.

Bermudez, G.M.A., Jasan, R., Pla, R. and Pignata, M.L. (2012) Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: Their relationship with topsoil and wheat element composition. *Journal of Hazardous Materials* 213, 447-456.

Biasioli, M. and Ajmone-Marsan, F. (2007) Organic and inorganic diffuse contamination in urban soils: the case of Torino (Italy). *Journal of Environmental Monitoring* 9(8), 862-868.

Blanchard, M., Teil, M.J. and Chevreuil, M. (2006) The seasonal fate of PCBs in ambient air and atmospheric deposition in northern France. *Journal of Atmospheric Chemistry* 53(2), 123-144.

Chevreuil, M., Blanchard, H., Dagnat, 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 bassin de la Seine. N°9, F.P.-S. (ed), p. 68 p.

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

Cladiere, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, V. and Tassin, B. (2013) Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris. *Environmental Science and Pollution Research* 20(5), 2973-2983.

Colombo, J.C., Landoni, P. and Bilos, C. (1999) Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina. *Environmental Pollution* 104, 305-314.

Dargnat, C. (2008) Sources, transferts et devenir des phtalates sur le bassin versant de la seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, spécialité Géosciences et ressources naturelles, Paris.

Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M. and Mouchel, J.-M. (2014) Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments. *Environmental Pollution* 189(0), 152-160.

Goutte, A., Chevreuil, M., Alliot, F., Chastel, O., Cherel, Y., Eléaume, M. and Massé, G. (2013) PCBs, HCB, and PBDEs levels in an Antarctic marine ecosystem off Adélie Land: differential contamination between benthic and pelagic species. soumis à *Environmental Pollution*.

Grahn, E., Karlsson, S. and Duker, A. (2006) Sediment reference concentrations of seldom monitored trace elements (Ag, Be, In, Ga, Sb, Tl) in four Swedish boreal lakes - Comparison with commonly monitored elements. *Science of the Total Environment* 367(2-3), 778-790.

Hamilton, G.A. and Hartnett, H.E. (2013) Soot black carbon concentration and isotopic composition in soils from an arid urban ecosystem. *Organic Geochemistry* 59(0), 87-94.

Han, Y.M., Wei, C., Bandowe, B.A.M., Wilcke, W., Cao, J.J., Xu, B.Q., Gao, S.P., Tie, X.X., Li, G.H., Jin, Z.D. and An, Z.S. (2015) Elemental carbon and polycyclic aromatic compounds in a 150-year sediment core from lake qinghai, tibetan plateau, china: influence of regional and local sources and transport pathways. *Environmental Science & Technology* 49(7), 4176-4183.

Harrad, S.J., Sewart, A.P., Alcock, R., Boumphrey, R., Burnett, V., Duarte-Davidson, R., Halsall, C., Sanders, G., Waterhouse, K., Wild, S.R. and Jones, K.C. (1994) Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends. *Environmental Pollution* 85(2), 131-146.

Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O. and Jones, K.C. (2004) PBDEs in European background soils: Levels and factors controlling their distribution. *Environmental Science & Technology* 38(3), 738-745.

Hernandez-Quiroz, M., Herre, A., Cram, S., de Leon, C.P. and Siebe, C. (2012) Pedogenic, lithogenic - or anthropogenic origin of Cr, Ni and V in soils near a petrochemical facility in Southeast Mexico. *Catena* 93, 49-57.

Krachler, M., Zheng, J., Koerner, R., Zdanowicz, C., Fisher, D. and Shotyk, W. (2005) Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *Journal of Environmental Monitoring* 7(12), 1169-1176.

Kwok, K.Y., Taniyasu, S., Yeung, L.W.Y., Murphy, M.B., Lam, P.K.S., Horii, Y., Kannan, K., Petrick, G., Sinha, R.K. and Yamashita, N. (2010) Flux of Perfluorinated Chemicals through Wet Deposition in Japan, the United States, And Several Other Countries. *Environmental Science & Technology* 44(18), 7043-7049.

Le Pape, P., Quantin, C., Morin, G., Jouvin, D., Kieffer, I., Proux, O., Ghanbaja, J. and Ayrault, S. (2014) Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environmental Science & Technology* 48(20), 11901-11909.

Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M. and Gawlik, B.M. (2010) Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research* 44(14), 4115-4126.

Mailler, R., Gasperi, J., Chebbo, G. and Rocher, V. (2014) Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. *Waste Management* 34(7), 1217-1226.

Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R. and Sprovieri, M. (2002) Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of the Total Environment* 300(1-3), 229-243.

Marcheselli, M., Sala, L. and Mauri, M. (2010) Bioaccumulation of PGEs and other traffic-related metals in populations of the small mammal *Apodemus sylvaticus*. *Chemosphere* 80(11), 1247-1254.

Marcomini, A., Capel, P., Lichtensteiger, T., Brunner, P. and Giger, W. (1989) Behavior of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills. *Journal of Environmental Quality*, . 523-528.

Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J.O. and Jones, K.C. (2003) Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications or sources and environmental processes. *Environmental Science & Technology* 37(4), 667-672.

Moreau-Guigon, E., Gasperi, J., Alliot, F., Cladière, M., Blanchard, H., Teil, M.J., Bourges, C., Desportes, A., Moilleron, R. and Chevreuil, M. (2013) Contamination de l'air par les contaminants organiques, bioindication et conséquences sur la contamination des sols. 2012, R.P.-S. (ed), p. 11.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M.J., Blanchard, M. and Chevreuil, M. (2004) Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere* 55(4), 555-565.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K. and Chevreuil, M. (2007) Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Seine estuary, France: mass balance and role of atmospheric deposition. *Hydrobiologia* 588, 145-157.

Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremay, F., Dévier, M.-H., 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(0), 48-56.

Muresan, B., Lorgeoux, C., Gasperi, J. and Moilleron, R. (2010) Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: case of Paris (France). *Water Science and Technology* 62(4), 822-828.

Muresan, B., Lorgeoux, C. and Moilleron, R. (2009) Polybrominated diphenyl ethers fluxes in the atmosphere of Paris city, France, pp. 6 p.-6 p., Paphos (Chypre).

Nam, J.J., Gustafsson, O., Kurt-Karakus, P., Breivik, K., Steinnes, E. and Jones, K.C. (2008a) Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: Implications for sources and environmental fate. *Environmental Pollution* 156(3), 809-817.

Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O. and Jones, K.C. (2008b) PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* 70(9), 1596-1602.

Rasmussen, P.E., Subramanian, K.S. and Jessiman, B.J. (2001) A multi-element profile of housedust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. *Science of the Total Environment* 267(1-3), 125-140.

Sanchez-Brunete, C., Miguel, E. and Tadeo, J.L. (2009) Determination of tetrabromobisphenol-A, tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216(29), 5497-5503.

Shotyk, W., Chen, B. and Krachler, M. (2005) Lithogenic, oceanic and anthropogenic sources of atmospheric Sb to a maritime blanket bog, Myrarnar, Faroe Islands. *Journal of Environmental Monitoring* 7(12), 1148-1154.

Soclo, H.H., Garrigues, P. and Ewald, M. (2000) Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin* 40(5), 387-396.

Sternbeck, J., Brorström-Lundén, E., Remberger, M., Kaj, L., Palm, A., Junedahl, E. and Cato, I. (2003) WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL (ed), IVL.

Strynar, M.J., Lindstrom, A.B., Nakayama, S.F., Egeghy, P.P. and Helfant, L.J. (2012) Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils. *Chemosphere* 86(3), 252-257.

Tlili, K., Labadie, P., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A. and Chevreuil, M. (2012) Polybrominated Diphenyl Ether Dynamics in Ambient Air and Atmospheric Bulk/Wet Deposition in Downtown Paris (France). *Water Air and Soil Pollution* 223(4), 1543-1553.

Vazquez de la Cueva, A., Marchant, B.P., Ramon Quintana, J., de Santiago, A., Lopez Lafuente, A. and Webster, R. (2014) Spatial variation of trace elements in the peri-urban soil of Madrid. *Journal of Soils and Sediments* 14(1), 78-88.

Vikelsee, J., Thomsen, M. and Carlsen, L. (2002) Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Science of the Total Environment* 296(1-3), 105-116.

Villanneau, E.J., Saby, N.P.A., Marchant, B.P., Jolivet, C.C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O. and Arrouays, D. (2011) Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design? A case study in Northern France. *Science of the Total Environment* 409(19), 3719-3731.

Wang, Q., Liu, M., Yu, Y.P., Du, F.F. and Wang, X. (2014) Black carbon in soils from different land use areas of Shanghai, China: Level, sources and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Applied Geochemistry* 47, 36-43.

Yunker, M.B., Backus, S.M., Graf Pannatier, E., Jeffries, D.S. and Macdonald, R.W. (2002) Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian arctic rivers. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 55(1), 1-31.

Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M. and Amelung, W. (2013) Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* 91(6), 725-732.

Zou, M.Y., Ran, Y., Gong, J., Maw, B.X. and Zeng, E.Y. (2007) Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate. *Environmental Science & Technology* 41(24), 8262-8267.

Dynamique des métaux dans l'Orge : développement d'un indicateur de la pression urbaine⁶

Pierre Le Pape^{1,2}, Sophie Ayrault^{1*}, Jean-Luc Michelot², Gael Monvoisin², Louise Bordier¹, Aurélie Noret², Cécile Quantin²

¹ LSCE, CEA-CNRS-UVSQ/IPSL, Gif-sur-Yvette

² IDES, UPS11-CNRS, Orsay

* sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr

Sommaire

1	Introduction	119
2	Matériel et méthodes	124
3	Résultats et discussions	127
4	Conclusions et perspectives.....	135
5	Remerciements.....	135
6	Références bibliographiques.....	135

1 Introduction

Le développement des espaces urbains génère de nombreuses contaminations pour les écosystèmes associés. C'est notamment le cas des contaminations en éléments traces métalliques (ETM). Dans les bassins versants urbains, ces pollutions se concentrent dans les rivières, qui constituent les principaux exutoires des masses d'eaux contaminées. Afin de mieux définir l'origine de ces émissions et les réduire, il est indispensable d'identifier et de quantifier les contributions de leurs différentes sources. Cela suppose d'étudier à la fois l'origine des eaux, en tant que vecteur de transport (eaux de ruissellement, eaux d'assainissement, eaux souterraines), et les différentes sources de métaux.

Le site d'étude est le bassin versant de l'Orge, affluent de la Seine. La taille du bassin et le fort gradient d'urbanisation d'amont en aval font de l'Orge un laboratoire de terrain pour étudier l'impact de l'urbanisation sur la qualité de l'eau. Quatre campagnes de prélèvements ont été réalisées dans des conditions hydrologiques variées (printemps, été, automne et hiver 2010-2011). Les MES et le compartiment « dissous » (< 0,45 µm) ont été échantillonnés et analysés pour sept sites lors de chaque campagne. A ce corpus d'échantillons, des échantillons prélevés en 2001 sur certains des sites de

⁶ En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :

Le Pape P., Ayrault S., Michelot J.L., Monvoisin G., Bordier L., Noret A., Quantin C., (2016) – Dynamique des métaux dans l'Orge : développement d'un indicateur de la pression urbaine. Dans « Contamination à longue échelle de temps », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

L'Orge ont été ré-analysés, permettant de tracer une rétrospective de la contamination particulière de l'Orge, notamment concernant l'évolution des concentrations et signatures isotopiques du plomb dans les MES.

La première phase de ce projet a eu pour but de décrire les données géochimiques issues des quatre campagnes de prélèvements effectuées en 2010/2011 aux différents points de mesures décrits précédemment d'un point de vue statistique. Elle visait à montrer les corrélations existant entre les différents éléments, majeurs, mineurs et traces, que ce soit dans la phase dissoute ou dans la phase particulaire, et de montrer quelles sont les partitions de ces éléments entre ces deux phases afin de comparer les comportements des différents éléments traces en contexte urbain. Ainsi, on peut mettre en évidence des origines communes pour ces métaux, ou des comportements communs, ainsi que l'influence de différents types de rejets liés au contexte urbain. Cette étude s'appuie sur l'analyse en composantes principales des données, qui permet de les discriminer (les différentes séries de concentrations élémentaires) et d'indiquer les corrélations ou anti-corrélations entre les différents ETM considérés. Cette approche statistique de réflexion globale sur les données est importante car elle constitue une base de réflexion pour appréhender la spéciation et les sources de métaux dans un contexte géologique, hydrologique et d'occupation des sols particuliers. En effet, la spéciation des métaux, qui gouverne leur toxicité, est en premier lieu liée à la nature des phases porteuses (organiques et minéralogiques), qui est elle-même contrôlée par la géologie et l'occupation des sols. Par ailleurs, nous pensons qu'il est important de publier les chroniques et des données issues du monitoring de la géochimie sur ce site d'étude afin qu'il puisse être comparé à d'autres sites dans des contextes similaires. Ce travail apporte donc à notre sens des données et conclusions générales à propos des cycles biogéochimiques des ETM et autres éléments analysés en contextes urbanisés. Il permet également de construire des hypothèses réalistes relatives à la dynamique générale des ETM dans le bassin versant et à leurs sources.

Dans un second temps, nous nous sommes attachés à caractériser les sources de contamination grâce aux isotopes du soufre mesurés à chaque site dans les sulfates dissous et aux isotopes du plomb mesurés sur les MES. Le couplage de ces deux traceurs, combiné avec des données de microscopie électronique pour mettre en évidence les phases porteuses, permet de quantifier et caractériser la contamination en fonction du site de prélèvement (représentant un certain degré d'urbanisation), et de la date de prélèvement (représentant un certain contexte hydrologique). Ce nouvel indicateur, né du croisement de ces deux traceurs permet de limiter la perte d'information car il intègre à la fois des informations apportées par le compartiment dissous ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$) et par le compartiment particulaire ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). Ainsi, la généralisation de ce couplage sur les différentes campagnes de prélèvements nous a permis de créer un indicateur isotopique de contamination des rivières urbaines. On verra comment cet indicateur de la pression anthropique en rivière permet de diagnostiquer les sites d'une rivière urbaine les plus vulnérables en fonction des différents contextes hydrologiques.

2 Matériel et méthodes

2.1 Sites d'étude

Cinq points de prélèvement ont été choisis sur l'Orge et deux au niveau de ses principaux affluents, La Rémarde et l'Yvette (Fig.1). Ces sites ont été choisis pour décrire au mieux le gradient d'urbanisation le long de la rivière d'amont en aval. Les deux premiers sites « D » (pour Dourdan) et « C » (pour St Chéron) en amont, drainent principalement des terrains boisés et agricoles, et sont les sites considérés sur l'Orge comme ayant la plus faible influence urbaine. Le site « E » pour Egly est localisé au sein d'une zone résidentielle. Plus en aval, le maillage urbain est de plus en plus dense et le choix s'est porté sur les sites « L » et « V », respectivement pour Longpont-sur-Orge et Viry-Chatillon. Le site

« R » pour Rémarde draine les eaux de l'ensemble du sous bassin versant essentiellement agricole associé, et le site « Y », situé dans une zone très urbanisée, draine les eaux de l'ensemble du sous bassin versant de l'Yvette, comprenant le campus universitaire Paris Sud et les laboratoires CNRS de Gif-sur-Yvette. Quatre campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur l'Orge entre juin 2010 et avril 2011. Les dates d'échantillonnage ont été choisies pour décrire un rythme saisonnier et correspondent à différentes conditions hydrologiques (campagne 1 : 03/06/2010 ; campagne 2 : 27/09/2010 ; campagne 3 : 31/01/2011 ; campagne 4 : 28/04/2011).

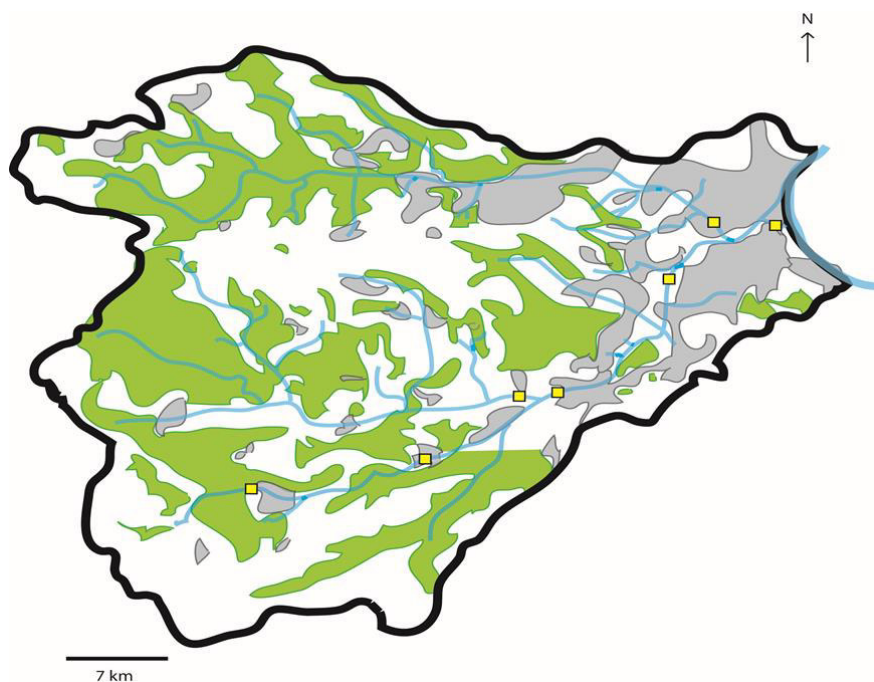


Figure 1. Occupation des sols du bassin versant de l'Orge-Yvette et localisation des points de prélèvement. D'après le SAGE Orge-Yvette (www.orge-yvette.fr)

La géologie du bassin versant de l'Orge-Yvette est dominée par des formations de l'Oligocène (principalement représenté par les sables de Fontainebleau) et de l'Eocène (notamment les « calcaires et gypses de Champigny »), formations toutes deux aquifères, séparées par des strates de marnes et argiles.

2.2 Echantillons

Deux séries de prélèvements, espacées de 10 ans, sont considérées dans cette étude. La première série a été réalisée en 2001 (Tessier, 2003) et ne comporte que des matières en suspension (MES). Cinq campagnes de prélèvement avaient alors été réalisées et des MES ont été récupérées dans des trappes à sédiments aux sites « R », « E », « L », et « V ». Lors de la seconde série, quatre campagnes de prélèvements ont été réalisées en 2010/2011 aux sept sites décrits précédemment, et les MES ($> 0,45\mu\text{m}$) et la fraction « dissoute » ($< 0,45\mu\text{m}$) ont été analysées. De l'eau a également été prélevée en sortie de rejets directs en rivière aux sites « E » (échantillons « E_R ») et « Y » (échantillon « Y_R »). Ces échantillons seront donc considérés dans la suite comme des échantillons de « ruissellement urbain ». Des échantillons d'eau ont également été prélevés dans les égouts au site « V » (échantillons « V_E »).

2.3 Détermination des concentrations en éléments dans les MES et la fraction dissoute

100 mg de MES ont été dissous en totalité par des attaques acides successives avec des réactifs ultra-purs (Le Pape et al., 2012). Les solutions ainsi obtenues ainsi que les échantillons de fraction dissoute ont été analysés par ICP-MS (spectrométrie de masse à couplage inductif). La qualité des analyses sur les fractions particulaires a été validée par l'utilisation du matériau de référence SL-1 (sédiment de lac, AIEA, Vienna, Austria) et les analyses sur la fraction dissoute ont été validées par l'analyse du matériau de référence NIST-1640a (eau de rivière, National Institute of Standard Technology, USA).

2.4 Détermination des concentrations en plomb et de ^{206}Pb / ^{207}Pb dans les MES

Les concentrations en plomb dans les MES ont été obtenues après digestion totale des MES et mesure par ICP-MS en solution avec une incertitude maximale de 5 % (Ayrault et al., 2012). Dans la suite, on considérera les concentrations en plomb par l'intermédiaire du facteur d'enrichissement (ou EF), d'après les travaux de Thévenot et al. (2007), en utilisant l'aluminium comme élément de référence. Le rapport isotopique ^{206}Pb / ^{207}Pb par ICP-MS a été déterminé selon le protocole décrit dans Ayrault et al., (2012). Les pôles de références utilisés pour l'étude et reportés dans les diagrammes sont issus des études d'Elbaz-Poulichet et al. (1986), pour le plomb « naturel » du fond géochimique du bassin de Paris ($1,2007 \pm 0,0011$), Veron et al. (1999) pour la signature du plomb dans l'essence (1.08 ± 0.02), et Ayrault et al. (2012) pour le plomb « urbain » ($1,154 \pm 0.002$).

2.5 Détermination des concentrations en sulfates et des isotopes du soufre dans le compartiment dissous.

Les sulfates dans le compartiment dissous ont été mesurés par chromatographie ionique d'échange anionique avec une incertitude maximale de 3 %.

Pour la mesure du $\delta^{34}\text{S}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ du SO_4^{2-} dissous, les échantillons d'eau ont tout d'abord été acidifiés directement après prélèvement sur le terrain avec de l'acide chlorhydrique (10N) pour les amener à pH 2 afin de prévenir l'oxydation potentielle de composés réduits du soufre. Les sulfates dissous ont ensuite été précipités sous la forme de BaSO_4 par l'addition d'une solution de BaCl_2 (100 g/L), le pH acide prévenant la coprécipitation de BaCO_3 . Le précipité de BaSO_4 obtenu est ensuite séché puis mélangé avec du graphite purifié, puis le mélange est chauffé à 1100-1200 °C sous vide pour produire du CO_2 et du CO, ainsi que du BaS solide. CO est ensuite converti en CO_2 grâce à un courant de haute tension. Le BaS produit est ensuite converti en Ag_2S , par dissolution/précipitation en présence d'ions Ag^+ . Une fois sec, ce précipité de sulfure d'argent est oxydé sous atmosphère O_2 à 1050 °C. Le CO_2 et le SO_2 récupérés sont ensuite analysés à l'aide d'un spectromètre de masse VG Sira pour la détermination des compositions isotopiques en oxygène et en soufre. Les résultats sont exprimés selon la notation δ , relativement aux standards V-SMOW pour $\delta^{18}\text{O}$, et V-CDT pour $\delta^{34}\text{S}$.

2.6 Détermination de la composition minéralogique des échantillons et identification des phases porteuses de métaux

La composition minéralogique des échantillons a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre, en utilisant un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO doté d'une anode Cu (voir détails dans Le Pape et al., 2012). Les phases porteuses de métaux ont été imagées et analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET) couplées à la microanalyse EDS (Le Pape et al., 2013 et 2014).

3 Résultats et discussions

3.1 Caractérisation du compartiment particulaire

La minéralogie des MES prélevées dans la colonne d'eau de l'Orge est dominée par des minéraux issus de roches silicatées (quartz et feldspaths), des phyllosilicates primaires et secondaires (illite, mica, smectite, kaolinite, et chlorite), et des carbonates (calcite et dolomite). Des oxydes de fer cristallisés sont aussi présents. La composition en éléments majeurs est dominée par SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃. Le potassium, MgO et NaO sont également présents à des concentrations de 0.7–2.1%, 0.5–1.7%, et 0.3–0.8% respectivement. Cette composition reflète la matrice alumino-silicatée qui domine à l'amont du bassin. La contribution en Ca augmente de l'amont vers l'aval (plus particulièrement entre Saint-Chéron et Egly), indiquant que l'Orge incise à cet endroit des formations carbonatées.

Les concentrations en éléments traces dans les MES montrent une large gamme de variation (227–2220 mg.kg⁻¹ pour Zn, 26–161 mg.kg⁻¹ pour Cu, 55–169 mg.kg⁻¹ pour Pb ; Le Pape et al., 2012). Les valeurs observées dans les MES à l'aval de l'Orge se placent dans la gamme haute, voire dépassent, les concentrations observées en Seine à Bougival et Triel (Priadi et al., 2011). Les éléments traces peuvent être répartis en 2 groupes. Le premier groupe est composé de Cu, Zn, Sb et Pb, dont les concentrations augmentent d'amont en aval. La variabilité des teneurs en Zn est particulièrement forte (un facteur 10 de l'amont vers l'aval) indiquant un apport urbain marqué aux stations R, E et V. Le second groupe est composé de Cr et Co, dont les concentrations sont stables, avec cependant des augmentations observées pour Cr aux sites "R" et "Y". L'analyse en composantes principales (PCA) effectuée sur les concentrations particulières permet de comparer l'évolution conjointe des concentrations élémentaires selon différents axes orthogonaux, par exemple selon les deux premières composantes principales du système : F1 (représentant 27 % de la variance) et F2 (22 %). Ainsi, On observe qu'As a un comportement opposé à Sb, Cu et Pb, mettant en évidence des origines différentes : géochimique (As) ou urbaine (Pb, Cu et Sb) tandis que Zn présente un comportement singulier. C'est pourquoi la spéciation de cet élément a par la suite été caractérisée finement (Le Pape et al., 2014). Si l'on observe le diagramme de répartition des observations (échantillons) dans l'espace matérialisé par les deux premières composantes principales, on observe que les échantillons des campagnes 1 et 4, et des campagnes 2 et 3, sont séparés en 2 groupes selon l'axe F1. De plus, les échantillons issus des zones urbaines sont séparés des échantillons issus des zones amont selon l'axe F2. On peut donc en déduire que la composante principale F1 marque les variations des conditions hydrologiques tandis que F2 marque les variations du degré d'urbanisation. On rappelle la limitation que cette représentation ainsi que ces tendances décrites associées n'ont de sens que pour la moitié de l'inertie des données.

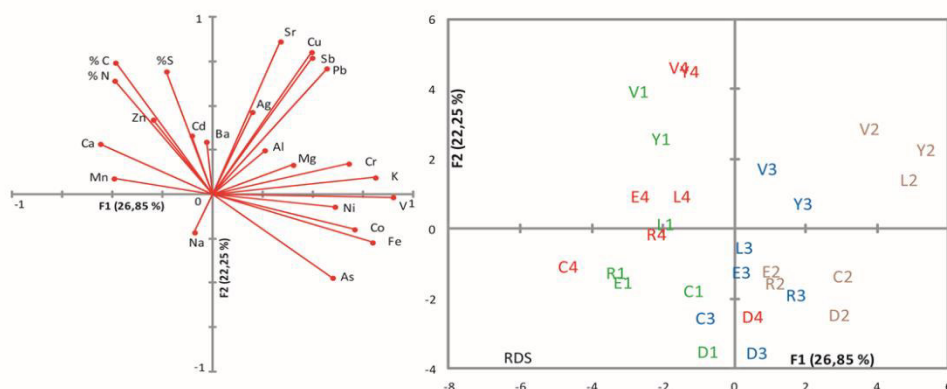


Figure 2. Résultats de l'analyse en composantes principales pour le compartiment particulaire. Variance totale expliquée: 49,1 %. (A) Graphique représentant les corrélations entre les variables dans le plan (F1, F2). (B) Diagramme des observations dans le plan (F1, F2). Pour chaque échantillon, la lettre représente le site de prélèvement (voir Fig. 1) et le nom associé la campagne de prélèvement. Les campagnes 1, 2, 3, et 4 sont représentées respectivement en vert, marron, bleu et rouge. L'échantillon de sédiment de bord de route ("RDS") n'a pas été considéré dans les calculs de la PCA comme il ne provient pas de la rivière mais a été ajouté dans le diagramme des observations.

3.2 Caractérisation du compartiment dissous

La composition de la fraction « dissoute » (<0,45 μm) indique une augmentation de l'amont vers l'aval pour Na, Mg, K, Cl_- , et SO_4^{2-} , logiquement corrélée à l'augmentation de la force ionique. On observe une augmentation significative des concentrations en ETM (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, et Pb) de l'amont vers l'aval. Les concentrations mesurées dans les rejets urbains (E_R et Y_R) et dans les eaux usées (V_E) sont significativement plus élevées que les concentrations en rivière, en particulier en ce qui concerne Cu, Zn et Sr. Néanmoins, les concentrations en métaux traces dans la fraction dissoute ne dépassent jamais les valeurs limites fixées par la DCE. Les concentrations en V, Cr, Ni et Ag mesurées aux sites des affluents R et Y sont plus variables qu'aux autres sites, ce qui pourrait marquer des apports géologiques particulier de ces affluents. La Figure 3 indique les corrélations entre les différentes variables selon les deux premières composantes principales matérialisant les axes F1 (37 % de la variance) et F2 (23 %). Les variables qui contribuent à l'axe F1 sont Na, Mg, Mn, Co et Cr. Si l'on s'intéresse au comportement des ETM, on peut voir que l'axe F1 semble discriminer deux groupes d'éléments, Cu, Pb, Sb et Pb d'un côté, Co, Cr et Ni de l'autre. Cela pourrait témoigner de l'existence de différentes sources pour ces deux groupes d'éléments. La diagonale du graphe, combinaison de F1 et F2 sépare les campagnes d'échantillonnage en 2 groupes, où la campagne 4 est isolée et tend vers les échantillons de rejets urbains (ER_2 , ER_3 , YR_3 , VE_3 , ER_4 , VE_4). Cela montre qu'en conditions d'étiage, une forte influence est exercée par ces « rejets urbains » sur la géochimie des eaux dans le compartiment dissous.

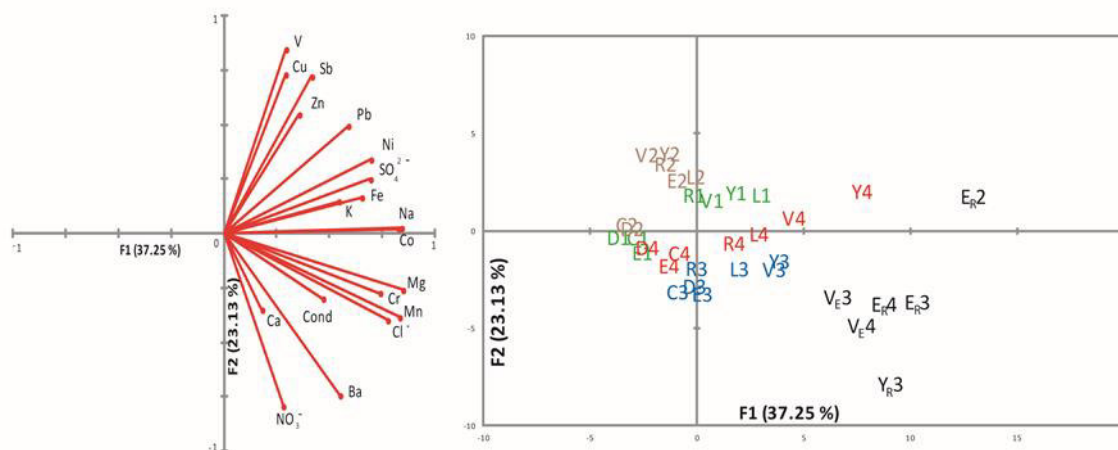


Figure 3. Résultats de l'analyse en composantes principales pour le compartiment dissous. Variance totale expliquée: 60.4 %. (A) Graphique représentant les corrélations entre les variables dans le plan (F1, F2). (B) Diagramme des observations dans le plan (F1, F2). Pour chaque échantillon, la lettre représente le site de prélèvement (voir Fig. 1) et le nom associé la campagne de prélèvement. Les campagnes 1, 2, 3, et 4 sont représentées respectivement en vert, maron, bleu et rouge. Les échantillons correspondant aux rejets de ruissellement et prélevés dans les égouts ont été ajoutés dans le diagramme des observations mais n'ont pas été considérés dans l'ACP.

3.3 Partition dissous / particulaire des contaminants métalliques

La partition des contaminants entre la fraction dissoute et la fraction particulaire en fonction du site, donc de l'occupation des sols et du degré d'urbanisation, ainsi qu'en fonction de l'hydrologie de la rivière, a été étudiée en détails dans Le Pape et al. (2012). L'une des conclusions qui ressort concerne la particularité du comportement des métaux en contexte urbain. Si on compare les tendances observées dans l'Orge à celles que l'on a pu observer dans d'autres milieux impactés par des activités anthropiques, minières par exemple, on constate que la part de la fraction dissoute des métaux augmente, comme la concentration totale, avec le degré d'urbanisation d'amont en aval du bassin versant, alors que ce phénomène n'est pas observé en contexte minier (e.g., Gueguen and Dominik, 2003). Cette augmentation de la fraction dissoute pour les métaux dits « urbains » (Pb, Sb, Cu, Zn) est liée à des processus complexes et souvent imbriqués, dont certains ont été étudiés en détails pour le Zn (Le Pape et al., 2014). Ces processus sont à la fois gouvernés par la réactivité des phases porteuses aux variations de la physico-chimie des eaux et dépendent aussi des différents ligands disponibles dans la colonne d'eau, dépendant eux mêmes des divers apports particuliers spatialisés sur le bassin versant. Par exemple, Pernet-Coudrier et al. (2008) ont montré l'existence de variations dans la composition et dans la quantité de matière organique dissoute apportée de l'amont vers l'aval des zones urbanisées, ce qui peut avoir une influence sur la partition des ETM dans la colonne d'eau. De plus, si l'on considère que la biodisponibilité de certains de ces métaux est plus grande lorsqu'ils sont sous forme dissoute ou complexée, cette augmentation de la fraction dissous/particulaire peut avoir *in fine* un effet sur la toxicité pour le biote (Bourgeault et al., 2011).

3.4 Le plomb : un traceur des apports en matière particulaire.

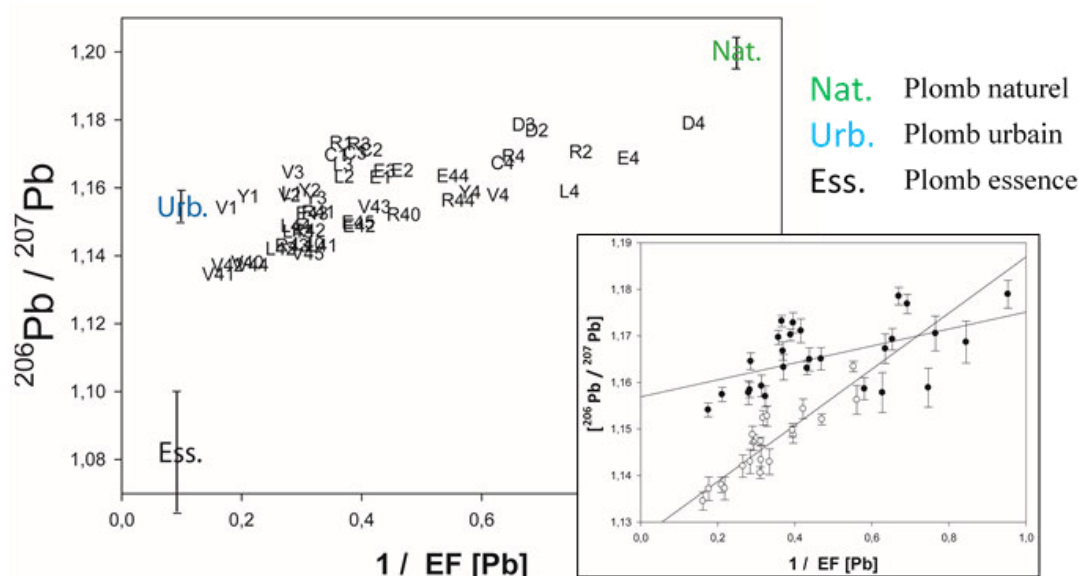


Figure 4. (a) Evolution du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction de l'inverse du facteur d'enrichissement en plomb mesuré pour les matières en suspension lors des campagnes 2001, et lors des campagnes 2010/2011. Nat. représente le pôle « naturel » (Elbaz-Poulitchet et al., 1986), Urb. représente le pôle « urbain » (Ayrault et al, 2012.), et Ess. représente le pôle « essence » (Véron et al, 1999.). (b) détail pour les campagnes 2001 (○), et lors des campagnes 2010/2011 (●) accompagné des droites de corrélations correspondant à ces deux périodes de prélèvements.

Pour s'affranchir des variations de granulométrie qui peuvent « diluer » ou « enrichir » artificiellement les concentrations en métaux (effet des variations de surface spécifique), qui ont une affinité forte pour les particules les plus fines ayant de fortes capacités de sorption (minéraux argileux), les résultats ont été analysés en utilisant le facteur d'enrichissement (EF) (Le Pape et al., 2012). Ainsi, on observe que quelle que soit la campagne de prélèvement, on observe un enrichissement des MES en plomb de l'amont (où les facteurs d'enrichissement sont de 1, donc traduisent l'absence d'enrichissement) vers l'aval (5-6) le long de l'Orge, en corrélation avec l'augmentation de la densité du maillage urbain. L'étude des EF(Pb) montre de très faibles variations en l'espace de 10 ans, ce qui traduit une certaine régularité dans les quantités de plomb émises par le système hydrologique du bassin versant de l'Orge.

Les signatures isotopiques, mesurées sur les MES des sites « amonts » (C et D) sont proches du pôle naturel pour les deux campagnes (Figure 4). Par contre, les sites situés en aval ne sont pas situés près du même pôle isotopique suivant les années. En effet, pour les échantillons de l'année 2001, les sites situés en aval sont influencés par la signature isotopique du pôle « essence » (Fig. 4a), signature qui ne semble plus influencer les MES prélevées en 2010/2011 (Fig 4b).

Ainsi, les rejets de plomb liés à l'essence ont dû être remplacés par des rejets de plomb urbain, ce qui pourrait s'expliquer par la concomitance au cours de la décennie 2000-2010 de l'arrêt des émissions de plomb essence et par ailleurs par le passage progressif des réseaux d'assainissement unitaires à des réseaux séparatifs. En effet, cela aurait eu pour conséquence d'augmenter les rejets de ruissellement en rivière, et donc la charge particulaire accumulée sur les surfaces urbaines. La répartition des données sur la droite de mélange entre les pôles naturel et urbain est cohérente avec le gradient d'urbanisation (figure 4). En effet, le site le plus en amont (« D »), et donc le moins affecté par l'urbanisation, se trouve toujours au plus près du pôle naturel alors que le site le plus urbanisé en aval (« V »), se trouve

au plus près du pôle urbain, signalant qu'une grande majorité du plomb particulaire des MES provient de sources urbaines.

Nos résultats montrent donc qu'il n'y a pas ou peu de rémanence de cette pollution liée à l'essence plombée dans les flux de matières en suspension dans l'Orge, si l'on considère des conditions d'hydrodynamisme faible à moyen. Cela montre par la même que le temps de transfert des sédiments serait relativement rapide dans ce bassin versant (lavage en 10 ans de la pollution). On ne peut en revanche pas exclure la réapparition de particules porteuses de cette signature lors d'événements de crue à longue période de retour et de remobilisation de sédiments de fond ou de berge, bien que les sédiments de fond également prélevés lors de l'étude (résultats non présentés) ne présentent pas plus de rapprochement avec ce pôle de mélange que les MES.

3.5 Les sulfates : traceurs des apports d'éléments sous forme dissoute.

Les concentrations en sulfates dissous augmentent d'amont en aval de 22-46 à 60-110 mg.L⁻¹. On observe également que les concentrations dans les échantillons correspondant à des rejets en rivière (ruissellement) sont plus importantes, laissant penser qu'ils ont une influence sur la concentration en rivière.

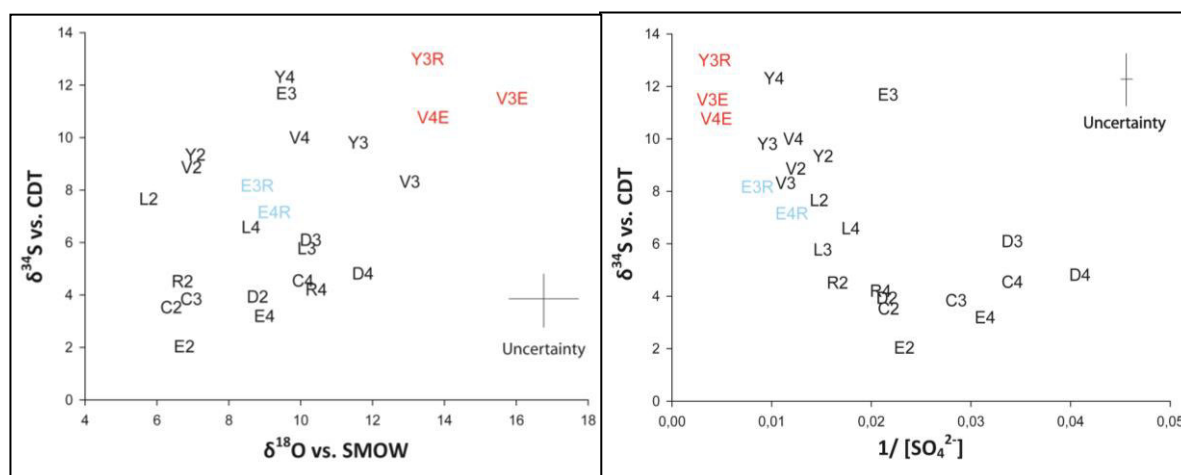


Figure 5. (a) $\delta^{34}\text{S}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur les sulfates dissous dans les échantillons des campagnes 2, 3 et 4 de 2010-2011 et b) $\delta^{34}\text{S}$ en fonction de l'inverse des concentrations en sulfates (en bleu : eaux de ruissellement ; en rouge : eaux prélevées dans les égouts).

Les teneurs en isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates (Figure 5) varient de +2 à +12 ‰ et de +6 à +13 ‰ pour les échantillons prélevés en rivière, respectivement. Les valeurs mesurées pour les échantillons de ruissellement (E_{R3}, E_{R4}) sont de +8 ‰ pour $\delta^{34}\text{S}$ et +9 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$, et de +13 ‰ pour $\delta^{34}\text{S}$ et +14 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ pour les prélèvements effectués dans les égouts (V_{E3}, V_{E4}). Lors des trois campagnes où ces paramètres ont été mesurés, une augmentation du $\delta^{34}\text{S}$ a été mise en évidence d'amont en aval du bassin versant. Dans la Figure 5.b, deux groupes d'échantillons peuvent être identifiés : un premier groupe qui présente des concentrations relativement faibles en sulfates et de faibles valeurs en $\delta^{34}\text{S}$, correspondant aux échantillons prélevés en amont du bassin versant ; et un second groupe, correspondant aux échantillons prélevés en aval, à forte teneur en sulfates et proches des signatures des échantillons de rejets.

L'analyse géochimique fine des teneurs en sulfates, associées à celles du calcium, permettent d'affirmer que l'augmentation des concentrations en sulfate d'amont en aval est principalement due à

des apports d'origine anthropique et non à la dissolution du gypse potentiellement présent d'après la description lithostratigraphique des strates sédimentaires incisées par l'Orge.

Par ailleurs, l'utilisation des isotopes du soufre des sulfates permet d'affiner la distinction des sources de sulfate dans les eaux. En effet, les rejets urbains de sulfate semblent influencer fortement la signature des eaux de rivières aux points les plus urbanisés, permettant de considérer ces rejets comme des sources potentielles de contamination pour les eaux de surface (figure 5b). Les sources atmosphériques de sulfate, quant à elles, ne contribuent que de façon mineure dans la signature isotopique des eaux de surfaces. En revanche, les sources naturelles de sulfates peuvent avoir une contribution non négligeable dans la signature isotopique en $\delta^{34}\text{S}$ des eaux. Ainsi, d'amont en aval, les sols forestiers contenant des composés organiques soufrés peuvent contribuer à l'apport de sulfate, de même que les sables de Fontainebleau, qui contiennent des sulfures de fer (pyrite par ex.), pouvant s'oxyder et générer des sulfates dissous, notamment dans les zones de battement de la nappe souterraine associée (Schneider et al., 2005). Enfin, les formations des « calcaires et gypses de Champigny » peuvent contribuer à l'apport de sulfate associé à la dissolution du gypse.

3.6 Couplage des traceurs isotopiques : Mise en évidence de l'impact de l'hydrologie

Comme décrit précédemment, le rapport $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ exprime la variabilité spatiale des sources de métaux, montrant ainsi clairement un enrichissement en plomb urbain d'amont en aval (Fig. 6). Cependant, ce rapport ne fournit pas d'informations sur la variabilité saisonnière temporelle dans les signatures isotopiques. Dans les sites les plus urbanisés (par exemple, "L" et "V"), les signatures isotopiques de plomb étaient légèrement plus proches de celles du pôle naturel pour la campagne 3 de 2010/2011. Ce fait est en accord avec l'observation que cette campagne a été effectuée directement après un épisode de pluie. En effet, pour tous les échantillons collectés au cours de cette campagne, la composition des isotopes stables de l'eau indique un fractionnement très limité par le processus d'évaporation (Le Pape et al., 2013). Par conséquent, pour cette campagne, il est probable que l'eau de pluie transportant le plomb naturel a dilué la contamination urbaine en plomb dans la rivière, même si la signature isotopique est restée essentiellement urbaine.

Les ratios de $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates dissous sont généralement utilisés pour décrire des variations dans le temps lors de processus biogéochimiques (Michalik et Migaszewski, 2012). En effet, la campagne 3 réalisée en 2010/2011 a révélé une gamme de valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ similaires à celles obtenues pour les autres campagnes (Fig. 4), mais présente le plus large éventail de valeurs $\delta^{18}\text{O}$, ce qui pourrait indiquer une augmentation des activités biologiques liées à cet épisode de plus fortes précipitations. À l'inverse, pour la campagne 2 on observe le plus faible éventail des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates dissous, alors que cette campagne a présenté le plus grand éventail de variations pour les isotopes de l'eau et a été caractérisée par le débit le plus élevé en rivière (Le Pape et al., 2013). Les isotopes du soufre, et dans une moindre mesure, ceux du plomb s'avèrent donc être de bons marqueurs des variations spatio-temporelles dans les sources des contaminants en fonction de l'urbanisation.

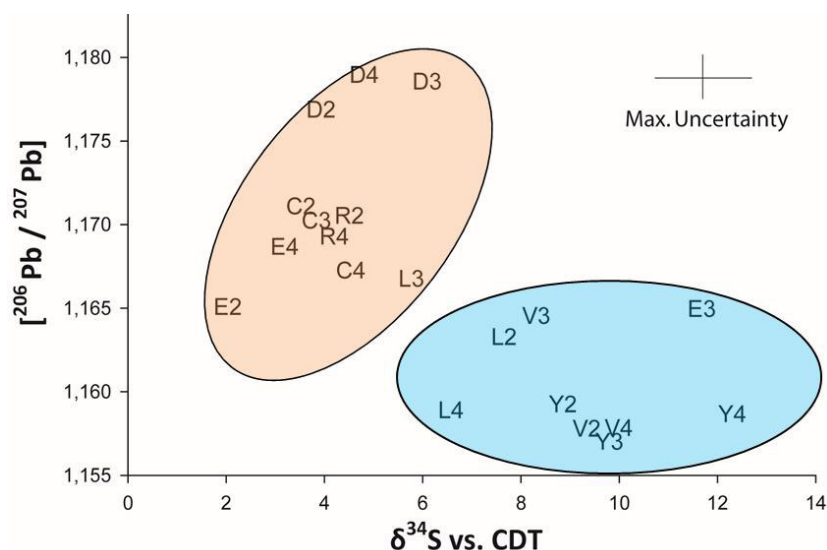


Figure 6. Couplage entre le rapport isotopique du plomb et le rapport isotopique du soufre pour les trois dernières campagnes réalisées durant l'année 2010/2011. (figure reproduite de Le Pape et al., 2013)

Le couplage des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ avec le $\delta^{34}\text{S}$ a déjà été utilisé par Yang et al. (2010) mais dans le cas d'échantillons solides uniquement (sols, les sédiments et les scories) et a permis de discriminer différents pôles, correspondant à différentes sources (roche mère, charbon, minéral). Ici, le couplage du rapport $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ dans les MES avec le $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates du compartiment dissous permet pour la première fois d'intégrer les informations respectives des compartiments dissous et particulaires pour mieux décrire les variations spatio-temporelles de la pression anthropique sur la rivière.

En première approche, la confrontation de ces deux traceurs isotopiques a permis de construire des clusters (Fig. 6) séparant les échantillons d'amont en aval exposés respectivement à des influences modérées et fortes de l'urbanisation. Grâce à ce diagramme (Fig. 6), un indicateur comprenant 4 indices a été créé afin de cartographier la rivière (Fig. 7) selon une échelle de contamination croissante. Cet indicateur a ensuite été utilisé pour caractériser chaque campagne de prélèvement (Fig. 7).

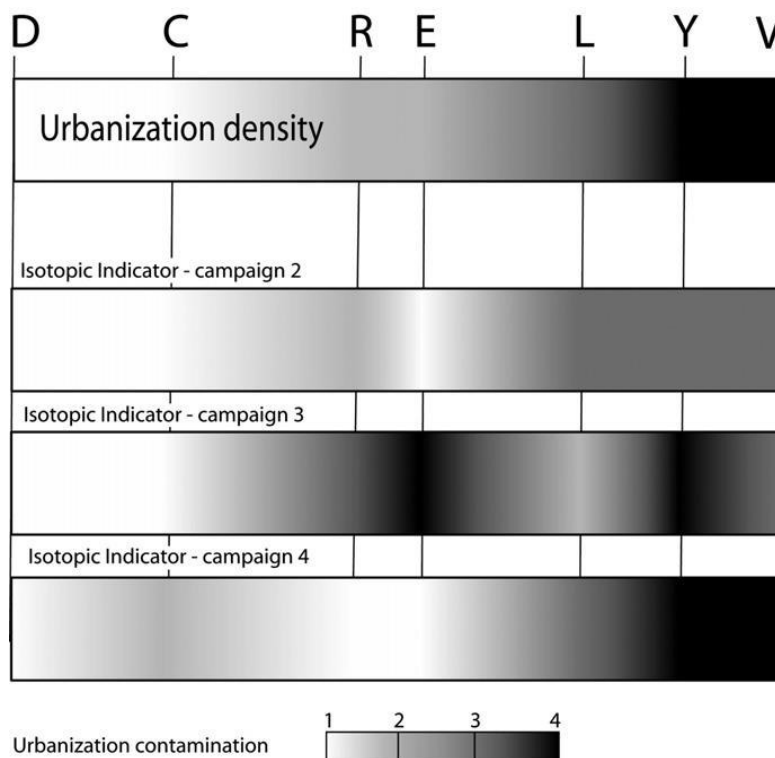


Figure 7. Cartographie de l'influence urbaine sur la géochimie de la rivière pour 4 campagnes de prélèvements en 2010-2011. Cette cartographie met en œuvre un indicateur de pression urbaine à 4 niveaux définis par l'hydro-géochimie isotopique. L'échelle de densité urbaine est extraite de la carte d'usage des sols. (Figure extraite de Le Pape et al., 2013).

Grâce à cette représentation, il a été possible de situer les limites de la pression urbaine d'un point de vue géochimique. Les tendances de contamination ainsi obtenues sont en accord avec les conditions hydrologiques. En effet, pour la campagne 2, qui présente le débit plus élevé (Le Pape et al., 2012) l'indicateur hydrogéochimique donne une contamination diluée. La campagne 3, réalisée directement après un épisode de précipitations illustre les conséquences directes du ruissellement urbain en termes de contamination, c'est à dire une contamination relativement importantes des zones sensibles. Enfin, la campagne 4 (basses eaux) présente un gradient de contamination en accord avec l'augmentation progressive de l'urbanisation et donc des rejets le long de la rivière. Au final, ce nouvel indicateur isotopique, lorsqu'il est appliqué à des rivières urbaines, peut aider à identifier les sites où un suivi rigoureux doit être entrepris. Dans le cas de l'Orge, les sites d'Egly et de Viry-Chatillon semblent être particulièrement à surveiller du fait qu'ils présentent la plus forte amplitude de variation de l'indicateur et donc des comportements différents en fonctions des conditions hydrologiques (fig. 9). Ainsi un suivi attentif au niveau de ces sites permettrait de mieux comprendre les voies locales et les sources de contamination.

4 Conclusions et perspectives

L'ensemble des flux géochimiques en rivière et leur traçage dans cette étude a permis de faire ressortir différentes conclusions à propos du fonctionnement des systèmes hydrologiques anthropisés. D'un point de vue factuel, nous avons noté un enrichissement de la colonne d'eau en métaux traces d'amont en aval selon le gradient d'urbanisation, accompagné par un enrichissement de la part du dissous par rapport au particulaire. L'étude statistique des données géochimiques à l'échelle de ce petit bassin versant a montré qu'il existe une forte influence des rejets urbains (ruissellement et/ou assainissement) sur la géochimie du compartiment dissous. Dans la fraction particulaire, cette étude démontre un comportement géochimique relativement proche des différents métaux urbains, excepté dans le cas du zinc qui présente un comportement singulier (Priadi et al., 2012 ; Le Pape et al., 2014). Enfin, l'analyse des données de géochimie générale dans la colonne d'eau indique en dernier ressort que les données récoltées dans le compartiment dissous rendent d'abord compte des hétérogénéités spatiales du maillage urbain tandis que la phase particulaire serait davantage porteuse des informations liées aux évolutions saisonnières des processus d'érosion. Concernant les résultats de géochimie isotopique, le suivi des isotopes du plomb dans le compartiment particulaire a montré la disparition de la signature « plomb essence » dans les flux de particules en dix ans. Le suivi des isotopes du soufre a quant à lui permis de confirmer l'influence des rejets urbains sur la géochimie des eaux. De plus, notre étude a permis de montrer la pertinence d'un couplage entre les ratios $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ et $\delta^{34}\text{S}$. Cette démarche a pour avantage de tracer à la fois le compartiment particulaire et le compartiment dissous à l'aide de deux éléments présentant des abondances et des rôles différents dans les cycles biogéochimiques. L'application de cet indicateur de la pression urbaine aux différentes campagnes de prélèvement a de plus montré son efficacité pour déterminer les sites les plus vulnérables au regard des contaminations en fonction des conditions hydrologiques.

5 Remerciements

Les auteurs remercient Rémy Pichon du laboratoire IDES pour les observations MEB-EDS, et Jafaar Ghanbaja du service commun de microscopie à Nancy pour les observations MET-EDS.

6 Références bibliographiques

- Ayrault S., Roy-Barman M., Le Cloarec M.-F., Priadi C., Bonté P., Göpel C. Lead contamination of the Seine River, France : geochemical implications of a historical perspective, *Chemosphere*, 97, 902-910.
- Bourgeault A., Gourlay-Francé C., Priadi C., Ayrault S., Tusseau-Vuillemin M.-H. 2011. Bioavailability of particulate metal to zebra mussels: biodynamic modeling shows that assimilation efficiencies are site-specific. *Environ. Pollut.*, 159, 3381-3389.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M, Petit, D. Stable lead isotopes ratios in major French rivers and estuaries. *Science of the Total Environment*, 1986, (54), 61-76.
- Gueguen, C., Dominik, J., 2003. Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula river (Poland). *Appl. Geochem.* 18 (3), 457-470.

Le Pape P., Ayrault S., Quantin C. 2012. Multivariate analysis of trace metal geochemistry in the water column of the urban Orge River, France. *Journal of Hydrology*, 472-473, 99-110.

Le Pape P., Ayrault S., Michelot J.-L., Monvoisin G., Noret A., Quantin C. 2013. Building an isotopic hydro-geochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chem. Geology* 334, 63-72.

Le Pape P., Quantin C. Morin G., Jouvin D., Kieffer I., Ganbaja J., Ayrault S. 2014. Investigation of zinc speciation in the suspended particulate matter of a river impacted by urban activity (Orge, France): influence of seasonality and urbanization gradient. *Environmental Science and Technology*, 48(20), 11901-11909.

B. Pernet-Coudrier, L. Clouzot, G. Varrault, M. H. Tusseau-Vuillemin, A. Verger and J. M. Mouchel, *Chemosphere*, 2008, 73,593–599.

Priadi C., Le Pape P., Morin G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Llorens I., Testemale D., Proux D., Brown Jr G. 2012. EXAFS and SEM evidences for zinc sulphide solid phases in riverine suspended matter from the Seine River, France. *Environmental Science and Technology* 46(7), 3712-3720.

Schneider V., Apports de l'hydrodynamique et de la géochimie à la caractérisation des nappes de l'Oligocène et de l'Eocène, et à la reconnaissance de leurs relations actuelles et passées : origine de la dégradation de la nappe de l'Oligocène (sud-ouest du Bassin de Paris), Thèse de l'université Paris-sud, soutenue le 10 mai 2005.

Tessier, Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2003.

Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.L., de Pontevès, C., Meybeck, M. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn, *The Science of the Total Environment*, 2007, (375), 180-203

Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R., Hamelin, B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France, *Atmospheric Environment*, 1999, (33), 3377-3388.

Yang, Y., Li, S., Bi, X., Wu, P., 2010. Lead, Zn, and Cd in slags, stream sediments, and soils in an abandoned Zn smelting region, southwest of China, and Pb and S isotopes as source tracers. *Journal of Soils and Sediments* 10, 1527–1539.

La dynamique du zinc dans les rivières du bassin de la Seine⁷

Caroline Bonnot¹, Pascale Louvat¹, Guillaume Morin², Vincent Rocher³, Isabelle Kieffer⁴,
Olivier Proux⁴, Pierre Le Pape^{5,6}, Sophie Ayrault⁵, Cécile Quantin⁶, Marc Benedetti¹ et
Alexandre Gélabert^{1,*}

¹IPGP, Sorbonne Paris Cité, Univ Paris Diderot, CNRS, F-75005 Paris, France

²IMPMC, UMR CNRS 7590, UR IRD 206, UPMC, Campus Jussieu, 75252, Paris Cedex 05, France

³SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92070 Colombes, France

⁴OSUG, UMS 832 CNRS, Univ Joseph Fourier, F-38041 Grenoble Cedex 9, France

⁵LSCE, UMR8212 CEA-CNRS-UVSQ, Bât. 12 Av. de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

⁶GEOPS, UMR8148 UPS-CNRS, Campus universitaire d'Orsay Bâtiment 504, Rue du belvédère, 91405 Orsay Cedex, France

* gelabert@ipgp.fr

Sommaire

1	Introduction	127
2	Evolution de la spéciation du Zn en amont et en aval de Paris	138
3	Le zinc dans les sources naturelles	142
4	Le zinc dans les sources anthropiques	146
5	Le zinc dans le bassin de l'Orge	148
6	Le zinc dans le bassin de la Seine	152
7	Conclusion	156
8	Références bibliographiques.....	157

1 Introduction

Le 23 octobre 2000 l'Union Européenne a adopté la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE), ayant, entre autres, pour objectif de protéger nos ressources en eaux. Pour ce faire, les différentes masses d'eau, dont les cours d'eau du bassin de la Seine, doivent atteindre un « bon état écologique et chimique » au regard de 45 polluants prioritaires définis dans la directive n°2013/39/UE, dont 4

⁷ En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :

Bonnot C. et al., (2016) – *La dynamique du zinc dans les rivières du bassin de la Seine. Dans « Contamination à longue échelle de temps », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.*

métaux et leurs composés : le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel. A ces 45 polluants prioritaires définis à l'échelle européenne, les différents états membres peuvent ajouter des polluants ou critères supplémentaires qu'ils considèrent comme pertinents dans le but d'atteindre le « bon état écologique et chimique » demandé par la directive cadre sur l'eau. Ainsi, la France a établi l'arrêté du 25 janvier 2010 définissant une liste supplémentaire de critères et de polluants spécifiques de l'état écologique incluant le zinc, le cuivre, le chrome et l'arsenic présents dans la phase dissoute. Le zinc est donc considéré comme une substance pertinente à étudier à l'échelle de la France, et c'est encore plus vrai à l'échelle du bassin de la Seine.

En effet, dans ce dernier, le zinc, en plus de son utilisation dans les processus de galvanisation en raison de sa forte résistance à la corrosion, a été largement utilisé pour réaliser les toitures de la ville de Paris (Thévenot et al., 2009). Encore aujourd'hui, près de 40% de la surface totale des toits parisiens est constituée de zinc ce qui contribue à une production annuelle de zinc liée au ruissellement sur ces toitures estimée entre 34 et 64 tonnes métriques par an (Gromaire et al., 2002). Les fortes concentrations en zinc associées au ruissellement parisien vont être retrouvées au niveau des déversoirs d'orage, principalement associées à la phase particulaire (Kafi et al., 2008), impactant les matières en suspension (MES) de la Seine et rendant ainsi nécessaire l'étude et la compréhension de la dynamique du zinc dans les rivières, et en particulier dans les matières en suspension, du bassin de la Seine.

Dans cette perspective, plusieurs études ont été réalisées à différentes échelles (*i.e.* des sources au bassin de la Seine dans son ensemble) pour évaluer la nature de la spéciation (déterminée par analyses EXAFS), la signature isotopique et la quantité de zinc apportée par les différentes sources du bassin (*i.e.* naturelles ou anthropiques), leurs évolutions à l'échelle d'un bassin versant de taille moyenne tel que celui de l'Orge (Le Pape et al., 2014), et enfin leurs évolutions à l'échelle du bassin entier.

2 Evolution de la spéciation du Zn en amont et en aval de Paris

2.1 Echantillonnage

Sites d'étude

Les résultats obtenus lors de la phase précédente du programme PIREN Seine ont mis en évidence l'existence de phases solides de sulfure de zinc dans les particules en suspension prélevées dans la colonne d'eau oxygène. Ainsi, l'objectif principal de cette première partie de l'étude a été de quantifier ces formes chimiques originales du zinc ainsi que les autres phases porteuses dans les matières en suspension, et d'étudier leurs variations saisonnières et spatiales, en particulier l'impact de l'agglomération Parisienne. Les résultats attendus concernent l'identification d'espèces chimiques du zinc qui puissent potentiellement être considérées comme des marqueurs de sources naturelles ou anthropiques du zinc, ainsi que comme des marqueurs éventuels de processus biogéochimiques ou physiques comme par exemple la resuspension de sédiments de fond.

Les échantillons étudiés proviennent de campagnes d'échantillonnage réalisées dans le cadre du Doctorat de Cindy Rianti Priadi (Priadi, 2010). La Figure 1 résume la localisation des trois sites choisis pour analyser l'évolution des matières en suspension sur l'axe Seine : Marnay-sur-Seine, très en amont de la région parisienne, Bougival, immédiatement après Paris et donc au cœur de l'agglomération parisienne, et Triel-sur-Seine, en aval de la STEP Seine-Aval et de la confluence avec l'Oise. Le site de Marnay qui se situe très en amont du bassin de la Seine avant Nogent sur Seine, a été choisi comme environnement peu impacté. Les deux sites en aval ont été choisis avant et après la STEP Seine Aval afin de tenter d'identifier l'influence de l'agglomération parisienne et de la STEP sur la spéciation du zinc dans les matières en suspension.

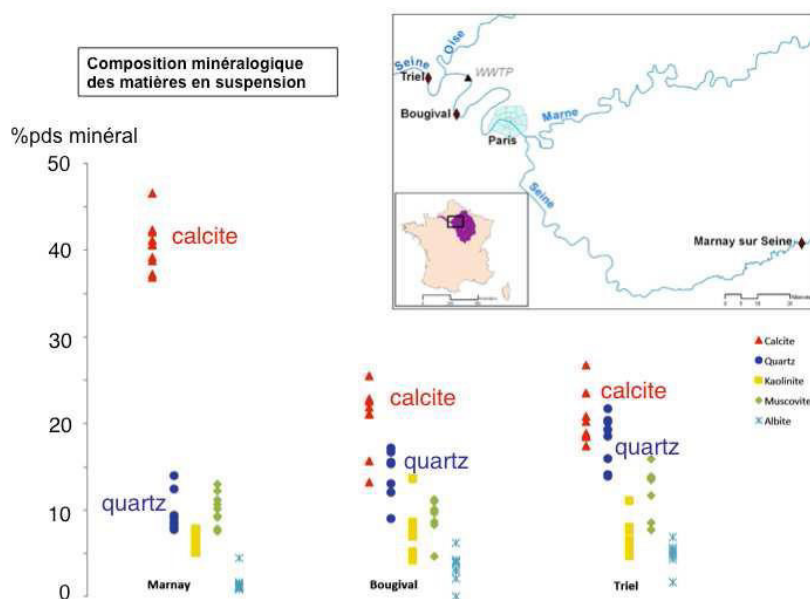


Figure 1: Evolution de la composition minéralogique des particules transportées par la Seine de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne. Les analyses minéralogiques quantitatives ont été réalisées par affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X sur des échantillons prélevés dans des pièges à sédiment déployés pendant 1 mois au cours d'une année hydrologique (2008-2009). Les points de même couleur correspondent à la variabilité temporelle observée sur une année hydrologique (d'après Priadi et al. 2012).

2.1.1 Echantillonnage et analyses

Les prélèvements d'eau ont été réalisés mensuellement pendant une année hydrologique. Pour chaque échantillon d'eau, les MES ont été récupérées par filtration à 0,45µm sous atmosphère anoxique, en boîte à gant, après transport de 20 L d'eau brute au laboratoire et conservation à 4°C. Le séchage des filtres a également été réalisé en boîte à gant anoxique afin de préserver l'état d'oxydation des MES. En parallèle, des échantillons de matières en suspension ont été prélevés au moyen de pièges à sédiments déployés pendant 1 mois sur chaque site d'étude et collectées lors des prélèvements mensuels d'eau et de MES. Les solides contenus dans ces pièges à sédiments ont été récupérés par centrifugation et séchage en boîte à gant anoxique. Les compositions chimiques des échantillons aqueux et solides sont décrites en détail par Priadi (2010) ainsi que Priadi et al. (2011a,b). Ces données montrent une augmentation significative de la concentration en zinc dans les matières en suspension en aval de Paris.

La composition minéralogique des échantillons solides prélevés dans les pièges à sédiments a été déterminée par diffraction des rayons X (diffractomètre X'Pert Pro MPD Panalytical®, équipé d'un détecteur rapide X'Celerator®), et analyse des données par affinement Rietveld (Hochreutener, 2010) en utilisant le code Rietveld XND (e.g., Béar et al. 1998 ; Morin et al. 2001). L'analyse de la spéciation du zinc a été réalisée par spectroscopie d'absorption X sur rayonnement synchrotron, en utilisant la spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Les spectres EXAFS ont été enregistrés à très basse température (< 20 K), sous atmosphère d'hélium, sur une vingtaine d'échantillons de MES prélevés, séchés, conservés et transportés jusqu'au synchrotron sous conditions

anoxiques. Ces analyses EXAFS ont été réalisées principalement sur la ligne CRG Française BM30B FAME de l'ESRF. Une partie des données a également été enregistrée sur les lignes 11-2 et 4-1 du SSRL à Stanford, CA, USA.

Au cours de l'année 2011, l'analyse des spectres EXAFS a été réalisée de façon quantitative en utilisant une méthode d'analyse en composantes principales (PCA) permettant d'évaluer le nombre de composantes minimales nécessaires pour reconstituer la variance des spectres observés sur la série d'échantillons analysés. Les spectres EXAFS sont alors ajustés par une combinaison linéaire de spectres de références obtenus sur des composés modèles (Linear Combination Fit). Le choix des spectres des composés modèles est aidé par une procédure basée sur la capacité de ces spectres à être facilement reproduits par les composantes principales du système (Target Transform). Une large base de données de spectres a été utilisée, qui incluent une grande variété de minéraux porteurs du zinc (sulfures, carbonates, phosphates, silicates en particulier des minéraux argileux, oxydes, hydroxydes) ainsi que des formes adsorbées sur des surface de minéraux finement divisés tels que des oxydes de fer, de manganèse ou complexés à des molécules organiques (Juillot et al. 2003, 2006, 2008). En outre, des composés modèles spécifiques à la présente étude ont été synthétisés : sulfure de zinc amorphe (ou nanocristallin), Zn adsorbé sur la calcite, Zn adsorbé sur la silice amorphe, Zn incorporé dans la structure de la calcite (Priadi et al. 2012).

2.2 Résultats et discussion

L'analyse par spectroscopie EXAFS d'une vingtaine d'échantillons de MES et des sédiments prélevés dans des pièges à sédiments montre une spéciation complexe du zinc et une forte variabilité spatiale (Figure 2). L'approche que nous avons utilisée, basée sur un ajustement des spectres par des combinaisons linéaires de spectres de référence permet d'identifier les espèces majoritaires du zinc dans les échantillons étudiés (Priadi et al., 2012): Zn adsorbé sur de oxyhydroxydes de fer de type goethite (Zn/Gt), et ferrihydrite (Zn/Fh), Zn adsorbé sur la calcite (Zn/calc), Zn incorporé dans la calcite (Zn-calc), ZnS amorphe (ZnS am) et, dans une moindre mesure, Zn incorporé dans des minéraux argileux (Zn-illite), des hydroxydes lamellaires de type hydrotalcite (Zn-LDH) ou adsorbé sur la silice amorphe (Zn/Si am) (Priadi et al. 2012).

L'analyse systématique de la spéciation du zinc dans les échantillons de MES et de pièges à sédiments (Figure 2) montre une évolution spatiale marquée de l'amont vers l'aval avec une augmentation significative de la contribution des minéraux réduits de type sulfure de zinc (ZnS am) au détriment du zinc associé à la calcite, incorporé dans la structure du minéral (Zn-calc) ou adsorbé à la surface de la calcite (Zn/calc). En revanche, aucune tendance saisonnière majeure n'a pu être dégagée, si ce n'est une proportion accrue de Zn adsorbé sur la silice amorphe pour certains échantillons de la campagne d'échantillonnage menée en juillet 2009. Une hypothèse possible pour expliquer cette particularité pourrait être une contribution accrue du Zn adsorbé sur les tests siliceux de diatomées.

De façon générale, la tendance majeure observée est principalement spatiale. Ainsi, la proportion de Zn associé à la calcite en amont de Paris est en accord avec la minéralogie des sédiments transportés mesurée par DRX (Figure 1). La proportion de Zn adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer et celle associé aux composés lamellaires (argiles et hydrotalcites/LDH) varient peu d'amont en aval. En revanche, la proportion de Zn sous forme de sulfure de Zn augmente significativement en aval de Paris.

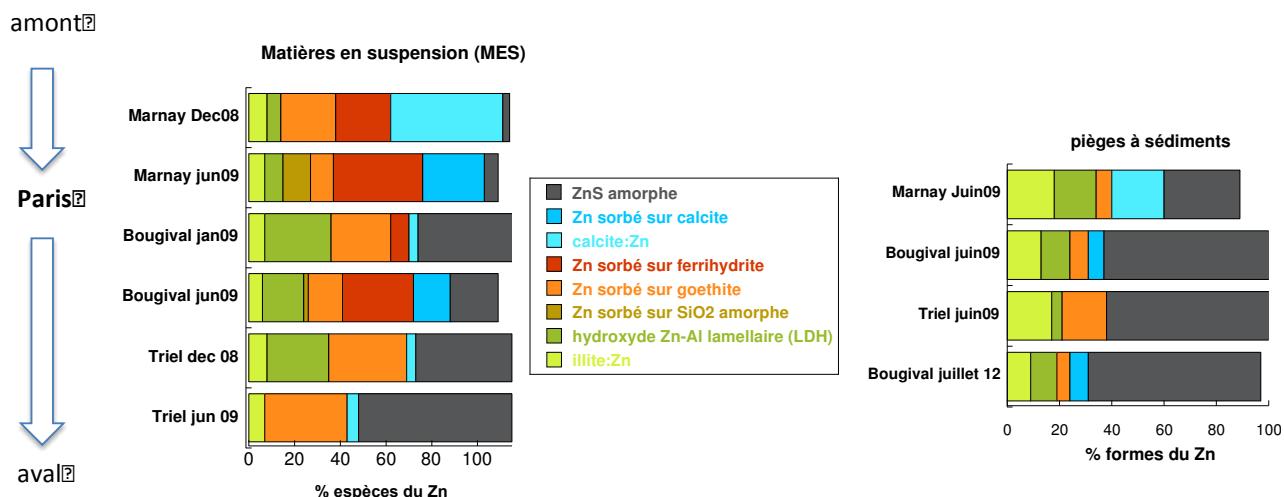


Figure 2: Evolution de la spéciation du zinc dans des particules transportées par la Seine de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne (MES filtrées et pièges à sédiments), en hiver et en été 2009. La proportion de ZnS augmente significativement d'amont en aval en particulier en aval de Paris. En outre, la proportion de ZnS augmente significativement dans les pièges à sédiments en comparaison des MES filtrées (modifié d'après Priadi et al. 2012).

Bien que l'origine de ces minéraux de type ZnS amorphe ou nanocristallin soit à l'heure actuelle mal définie en Seine, on peut supposer qu'ils se forment, pour partie, dans les conditions réductrices qui règnent dans les sédiments de fond. Cette hypothèse est supportée par l'augmentation significative de la proportion de ZnS dans les pièges à sédiment, en comparaison de celle observée dans les MES prélevées à la même date sur le même site. Cette observation suggère en effet que des phases de type ZnS ont pu se former dans les pièges à sédiment au cours de leur déploiement sur une période de 1 mois. Ceci implique que des conditions anoxiques favorables à la sulfatoréduction ont pu s'établir rapidement sous la surface du dépôt, favorisant ainsi la diagénèse précoce des sédiments au sein même des pièges à sédiments. Une autre origine possible pour les particules de ZnS observées dans les MES de la Seine en aval de Paris pourrait être la vidange des déversoirs d'orage, qui pourrait provoquer un apport de particules issues du réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne.

Les résultats obtenus au cours de notre étude basée sur l'utilisation de la spectroscopie d'absorption X sur rayonnement synchrotron donnent des informations nouvelles sur les formes chimiques du zinc dans les matières en suspension dans la Seine. Ces résultats montrent en particulier que la spéciation du zinc dans les MES évolue de façon marquée d'amont en aval de Paris, avec la proportion de phases réactives de type sulfures de Zn amorphes ou nanocristallins qui augmente fortement en aval de l'agglomération parisienne. Bien que l'origine de ces phases solides de type sulfure soit encore mal connue dans la Seine, ces minéraux réduits de taille submicronique constituent potentiellement une source de zinc dissout dans la mesure où ils sont susceptibles de s'oxyder et de se dissoudre dans la colonne d'eau, même si leur oxydation est suffisamment lente pour qu'ils puissent être observés dans les MES, à condition que ces MES soient séchées et stockées hors de la présence d'oxygène.

Ce travail constitue ainsi une étude préliminaire importante à la compréhension de la dynamique de Zn dans le bassin de la Seine. Il ouvre des perspectives concernant l'étude de l'origine du sulfure de Zn dans le bassin, mais montre aussi que devant la forte complexité des phases porteuses du Zn, le développement de stratégies d'échantillonnages adaptées est nécessaire pour affiner notre connaissance de la spéciation de Zn ainsi que la valeur du bruit de fond géochimique. La variabilité de spéciation pour Zn observée sur seulement trois sites de prélèvements suggère aussi que d'autres

techniques analytiques, telles que les approches isotopiques, doivent être couplées aux techniques synchrotrons afin d'accéder à la détermination des sources anthropiques dans l'ensemble du bassin, mais aussi afin de mieux comprendre l'impact des processus physico-chimiques associés au cycle de Zn sur la mobilité de ce métal.

3 Le zinc dans les sources naturelles

3.1 Echantillonnage

3.1.1 Sites d'étude

Dans le but d'estimer la nature et l'origine des apports naturels en zinc vers le bassin de la Seine des échantillons ont été collectés environ tous les deux mois durant une année (pour un total de 5 échantillons collectés par site) au niveau de trois sous-bassins ayant une occupation du sol caractéristique. Ces trois sous-bassins, situés à l'ouest de Paris (Figure 3), sont géographiquement proches et reposent, par conséquent, sur une même couche lithologique (*i.e.* calcaire), de façon à éviter des variations de la spéciation et la signature isotopique du zinc qui pourraient être liées à des changements de lithologie.

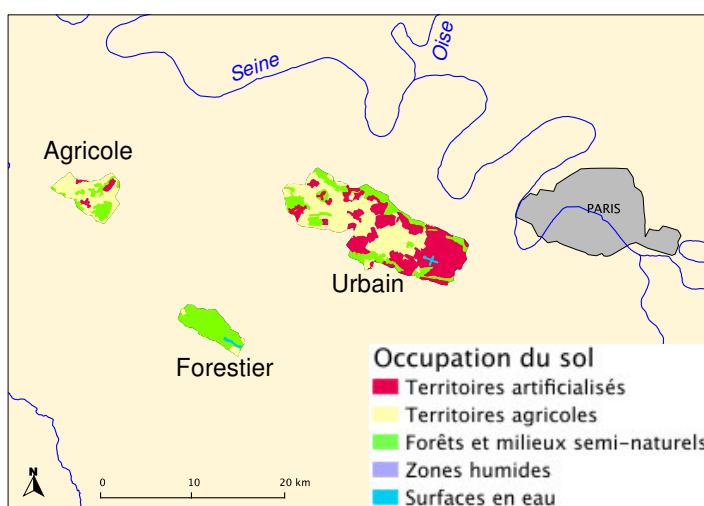


Figure 3 : Localisation des trois sous-bassins caractéristiques

Ces trois sous-bassins possèdent des occupations du sol spécifiques à savoir : forestière, agricole et urbaine (Tableau 1). Les sous-bassins forestier et agricole sont considérés comme naturels tandis que le sous-bassin urbain, fortement impacté par les activités humaines, est utilisé comme élément de comparaison pour l'étude.

Tableau 1 : Caractéristiques des trois sous-bassins

Sous-bassin	Cours d'eau	Surface (km ²)	Territoires artificialisés	Territoires agricoles	Forêts et milieux semi-naturels	Surface en eau
Urbain	Rû de Gally	116	37%	44%	19%	0%
Agricole	Vaucouleurs	22	6%	72%	22%	0%
Forestier	Ruisseau des Ponts Quentin	17	0%	5%	92%	3%

3.1.2 Echantillonnage et analyses

Deux aliquotes de 10 L d'eau étaient échantillonnées dans des poches à vin en plastique pour l'analyse des métaux. Les filtrations étaient réalisées à l'aide d'un système de filtration Sartorius® AG16540 équipés de filtres de polyéthersulfone de 142 mm de diamètre et de 0,22 µm de diamètre de pore. Le premier aliquote, filtré « à l'air », était utilisé pour l'analyse de la fraction dissoute et de la fraction particulaire (concentration et isotopie du zinc dans les MES). Le second aliquote, filtré en condition anaérobie (*i.e.* sac à gants sous flux d'azote), était utilisé pour l'analyse de la spéciation du zinc dans les MES. Les MES récupérées lors de cette seconde filtration étaient conservées et préparées pour analyse en boîte à gants.

Dans la phase dissoute, les éléments majeurs et traces ont été analysés à l'aide d'un ICP-AES (iCAP 6000 Series, Thermo Scientific®) et d'un HR-ICP-MS (Element 2, Thermo Scientific®), respectivement. Les analyses isotopiques étaient réalisées à l'aide d'un MC-ICP-MS (Neptune Plus, Thermo Scientific®) après minéralisation des échantillons par un mélange HF/HNO₃/HClO₄, analyse des concentrations par ICP-AES (iCAP 6000 Series, Thermo Scientific®) et séparation chromatographique du zinc selon le protocole décrit par Borrook et al. (2008). Le biais de masse était ensuite corrigé selon la méthode décrite par Jouvin et al. (2009) de façon à obtenir les résultats isotopiques finaux définis par l'équation 1 en fonction du standard JMC 3-0749L. L'incertitude à long terme sur la mesure isotopique (*i.e.* 0,03‰) a été obtenue suite à l'analyse répétée du standard de roche BHVO-2 telle que $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{BHVO-2}} = 0,31 \pm 0,03\text{‰}$ (n=4).

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[\left(\frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{JMC}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

La spéciation du zinc a été déterminée par spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) sur rayonnement synchrotron. Les spectres EXAFS ont été enregistrés à 20K sous atmosphère d'hélium sur la ligne CRG Française BM30B FAME de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Les spectres EXAFS obtenus ont été traités par analyse en composantes principales et transformation cible puis interprétés par combinaison linéaire de spectres de références de composés modèles précédemment enregistrés. Une large base de données de spectres a été utilisée, qui inclut une grande variété de minéraux porteurs du zinc (sulfures, carbonates, phosphates, silicates en particulier des minéraux argileux, oxydes, hydroxydes) ainsi que des formes adsorbées sur des

surface de minéraux finement divisés tels que des oxydes de fer, de manganèse ou complexés à des molécules organiques (Juillot et al. 2003, 2006, 2008; Priadi et al. 2012).

3.2 Résultats

Les taux de production, en $\text{mol.km}^{-2}.\text{s}^{-1}$, en éléments majeurs et traces dans les MES ont été calculés pour chacun des trois sous-bassins (Figure 4). Les résultats montrent un taux de production en éléments majeurs et traces dans les MES nettement plus important pour le sous-bassin urbain que pour les sous-bassins naturels. Par ailleurs, en s'intéressant spécifiquement aux taux de production dans les sous-bassins naturels, il est possible de constater que certains éléments ont un taux de production plus important dans un des deux sous-bassins naturels, comme Ca, K et Mg pour le sous-bassin agricole et Cu, Fe, Mn et Pb pour le sous-bassin forestier, tandis que les autres éléments, dont le zinc, ne semblent pas associés à une occupation du sol spécifique.

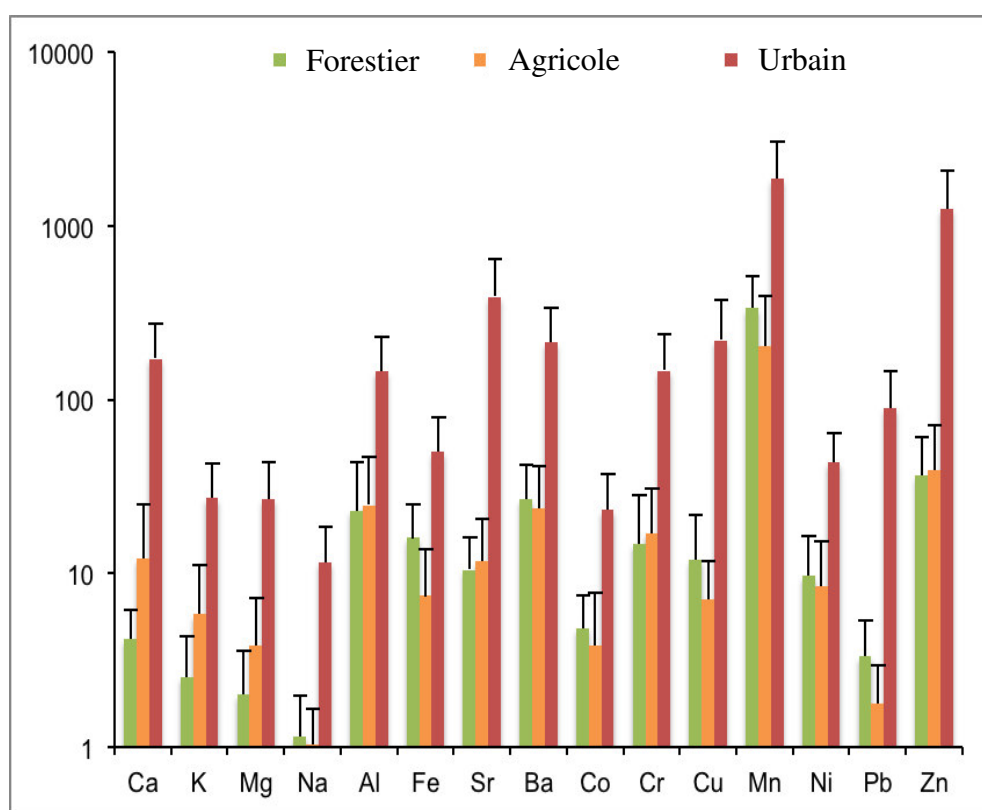


Figure 4 : Taux de production, en échelle logarithmique, des éléments majeurs et traces dans les MES des 3 sous-bassins caractéristiques (en $\text{mol.km}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

De façon à définir si le zinc provient d'une source similaire dans chacun des deux sous-bassins naturels, sa spéciation, sa signature isotopique, et son facteur d'enrichissement ont été définis pour différents échantillons prélevés dans ces deux sous-bassins (Figure 5). Pour comparaison, la spéciation, la signature isotopique et le facteur d'enrichissement d'échantillons provenant du sous-bassin urbain ont aussi été déterminés (Figure 5). Le facteur d'enrichissement est calculé selon l'équation 2 :

$$EF = ([Zn]/[Al])_{\text{Sample}} / ([Zn]/[Al])_{\text{Background}} \quad (2)$$

Avec $[Zn]_{\text{Background}} = 60 \text{ ppm}$ et $[Al]_{\text{Background}} = 33\,000 \text{ ppm}$ d'après les valeurs de fond géochimique sur le bassin définies par Thévenot et al. (2007).

La spéciation du zinc est assez similaire dans les échantillons provenant des sous bassins naturels (*i.e.* agricole et forestier) avec du ZnS amorphe en faible proportion ($\sim 5\%$) et du Zn principalement associé à des phases minérales (*i.e.* Zn/calcite, Zn:phyllosilicates, Zn/ferrihydrite et Zn/goethite). Par ailleurs, deux phases porteuses du zinc ne sont présentes qu'une fois dans les échantillons naturels : le Zn associé à de la matière organique (MO) en coordinence tétraédrique (IV) dans l'échantillon forestier de juillet 2013 et le Zn associé à des phosphates dans l'échantillon agricole de mars 2014. Dans les échantillons urbains, les phases Zn/calcite et de Zn:phyllosilicates sont présentes en proportions similaires (~ 15 à 20%), tandis que les phases ZnS et Zn-IV MO sont présentes en proportions importantes et variables.

Les facteurs d'enrichissement moyens sont similaires entre les sous-bassins forestiers et agricoles (*i.e.* $2,4 \pm 0,5$ et $2,3 \pm 1,4$, respectivement), tandis que le facteur d'enrichissement moyen pour le sous-bassin urbain est significativement plus élevé (*i.e.* $11,4 \pm 1,6$). A l'inverse, les signatures isotopiques moyennes sont toutes significativement différentes avec une évolution résultant d'un enrichissement en isotope léger entre le sous-bassin forestier ($\delta^{66}\text{Zn} = 0,18 \pm 0,01\text{‰}$), le sous-bassin agricole ($\delta^{66}\text{Zn} = 0,13 \pm 0,02\text{‰}$) et le sous-bassin urbain ($\delta^{66}\text{Zn} = 0,04 \pm 0,01\text{‰}$).

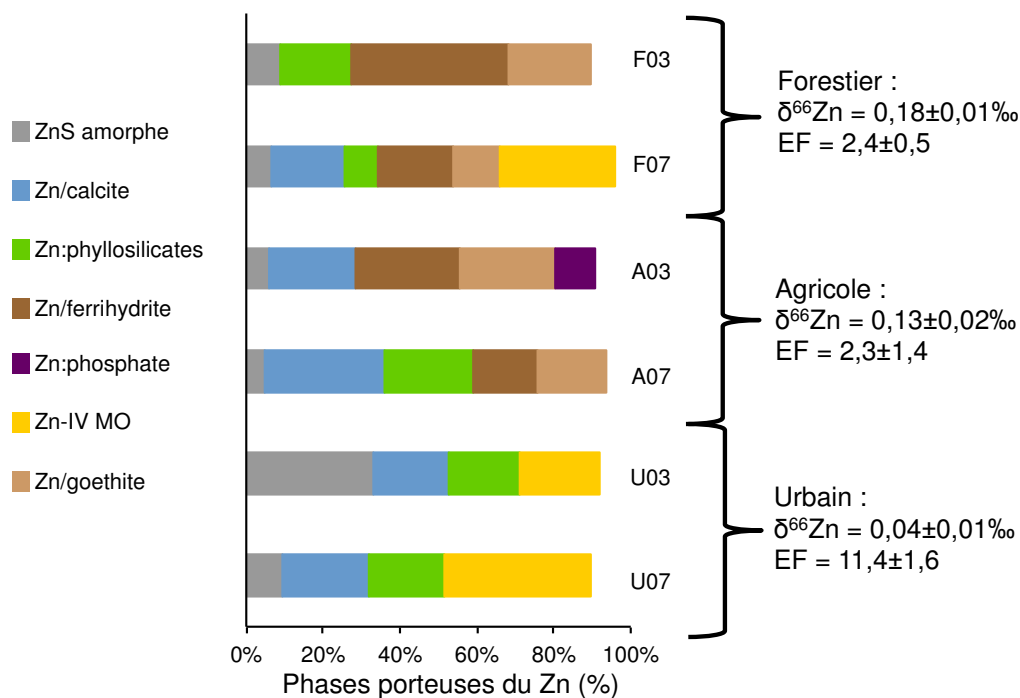


Figure 5 : Spéciation, signature isotopique ($\delta^{66}\text{Zn}$) et facteur d'enrichissement (EF) du zinc dans les 3 sous-bassins caractéristiques. La spéciation a été déterminée pour les échantillons de mars 2014 (03) et juillet 2013 (07), la signature isotopique et le facteur d'enrichissement exprimés correspondent à la moyenne des échantillons collectés sur les différents sous-bassins ($\pm$ écart type).

3.3 Discussion

Les importants taux de production observés pour le sous-bassin urbain comparativement aux sous-bassins naturels (Figure 4) montrent le fort impact anthropique sur les éléments majeurs et traces dans les MES. Par ailleurs, la comparaison des taux de production dans les sous-bassins naturels permet de

définir Ca, K et Mg comme étant d'origine préférentiellement agricole tandis que Cu, Fe, Mn et Pb sont plutôt d'origine forestière. Néanmoins, pour la plupart des éléments dont le Zn, le taux de production est similaire entre les deux sous-bassins naturels ce qui pourrait impliquer une origine naturelle commune de ces éléments.

D'après la Figure 5, les phases minérales présentes dans au moins 3 des 4 échantillons naturels analysés par EXAFS peuvent être considérées comme naturelles : le ZnS en faible proportion (~5%), le Zn/calcite, le Zn:phyllosilicates, le Zn/ferrihydrite et le Zn/goethite. Les phases observées dans seulement 1 des 4 échantillons, à savoir le Zn-IV MO et le Zn:phosphate, sont probablement liées au cycle des végétaux et à des pratiques agricoles (*i.e.* épandage d'engrais), respectivement. Ainsi les proportions similaires de Zn/calcite et Zn:phyllosilicates observées dans les 2 échantillons du sous-bassin urbain mettent en évidence la part d'apports naturels dans ces échantillons. Par ailleurs, les deux autres phases porteuses présentent dans ces échantillons en proportions importantes (*i.e.* ZnS et Zn-IV MO) peuvent être considérées comme d'origine anthropique. Cette contribution anthropique est par ailleurs mise en évidence par les importants taux de production en Zn dans le sous-bassin urbain (Figure 4) et par l'important facteur d'enrichissement moyen (Figure 5).

Le faible écart type sur la moyenne des signatures isotopiques du zinc, obtenue pour chacun des sous-bassins, associé aux variations des proportions des différentes phases porteuses du zinc dans les échantillons, indique que les changements de spéciation, en terme de variation de proportions, n'ont que peu d'impact sur la signature isotopique. Par ailleurs, l'évolution significative de la signature isotopique du Zn entre les 3 sous-bassins caractéristiques suggère que le Zn associé aux différentes phases porteuses des échantillons a une origine différente selon le sous-bassin considéré, probablement liée à l'occupation du sol. A l'inverse, les similarités observées entre les taux de production, les facteurs d'enrichissement et la spéciation des deux sous-bassins naturels suggèrent des processus communs aux deux sous-bassins, comme, par exemple, un piégeage du Zn par les mêmes phases porteuses ou bien des processus d'érosion similaires.

4 Le zinc dans les sources anthropiques

4.1 Echantillonnage

4.1.1 Sites d'étude

De façon à mieux définir la contribution des sources anthropiques au stock de zinc présent dans les matières en suspension du bassin de la Seine, les principaux rejets anthropiques directs aux rivières (*i.e.* les déversoirs d'orages) ont été échantillonnés. Ainsi, des échantillons provenant des deux principaux déversoirs d'orage de l'agglomération parisienne (*i.e.* Clichy et La Briche) ont été fournis par le SIAAP. Les échantillons ont été collectés à chaque déversement dans la Seine lors des événements pluvieux importants ayant eu lieu entre le 17 avril 2012 et le 11 mai 2012. Au total, 7 échantillons ont été collectés à Clichy et 6 échantillons ont été collectés à La Briche. Du fait du réseau unitaire d'assainissement, ces deux déversoirs d'orage reçoivent à la fois les eaux usées et les eaux de ruissellement des zones collectées.

4.1.2 Echantillonnage et analyses

Environ 250 ml d'échantillon ont été collectés par les membres du SIAAP dans des bouteilles Nalgene® au niveau des deux déversoirs d'orage. Un aliquote (~100 ml) était filtré « à l'air » pour l'analyse de la fraction dissoute et de l'isotopie du zinc sur les MES, tandis qu'un second aliquote (~100 ml) était filtré en sac à gants sous flux d'azote puis préservé en condition anaérobie pour l'analyse de la spéciation du Zn dans les MES. Les analyses de concentration, d'isotopie et de

spéciation ont été réalisées, pour la majorité, similairement aux échantillons collectés au niveau des sources naturelles (partie 3.1.2).

Les seules différences analytiques concernent les échantillons de Clichy prélevés les 17, 18, 25 et 29 avril 2012. En effet, les spectres EXAFS de ces échantillons ont été enregistrés en chambre Peltier (-20 °C) sur la ligne GeoSoilEnviroCARS 13 BMD (XAFS) de l'APS (Advanced Photon Source, Chicago, IL, USA). Le traitement des données EXAFS a, par la suite, été effectué similairement au protocole décrit en partie 3.1.2 pour les spectres EXAFS enregistrées à l'ESRF.

4.2 Résultats

Les résultats des analyses EXAFS montrent que le Zn est principalement présent sous forme de ZnS amorphe ou de Zn associé à des phases organiques dans les MES présentes dans les déversoirs d'orage (Figure 6). Les deux déversoirs d'orage contiennent une proportion significative de ZnS amorphe et de Zn-IV MO. Néanmoins, des différences peuvent être observées, en terme de spéciation, entre les deux déversoirs d'orage avec du Zn-organic-P (*i.e.* Zn associé à des phytates) dans les échantillons de La Briche et du Zn-IV+VI MO dans les échantillons de Clichy. Pour les échantillons de La Briche, les proportions de ZnS décroissent, tandis que les proportions de Zn associé à des phases organiques croissent de façon continue entre le premier et le dernier jour de prélèvement, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons de Clichy pour lesquels les proportions des différentes phases porteuses varient assez peu et de façon aléatoire.

Comme pour la spéciation, il existe des différences en terme de signature isotopique et de facteur d'enrichissement entre les deux déversoirs d'orage. La signature isotopique moyenne des 6 échantillons collectés à La Briche est de $0,10 \pm 0,01\text{‰}$, tandis que celle obtenue pour les 7 échantillons prélevés à Clichy est de $0,05 \pm 0,02\text{‰}$. Dans les deux cas, le faible écart type sur la moyenne met en évidence la forte homogénéité des résultats obtenus pour un même déversoir d'orage. Par ailleurs, les facteurs d'enrichissement observés à Clichy (*i.e.* > 100) sont nettement plus importants que ceux obtenus pour les échantillons de La Briche (*i.e.* ≈ 50).

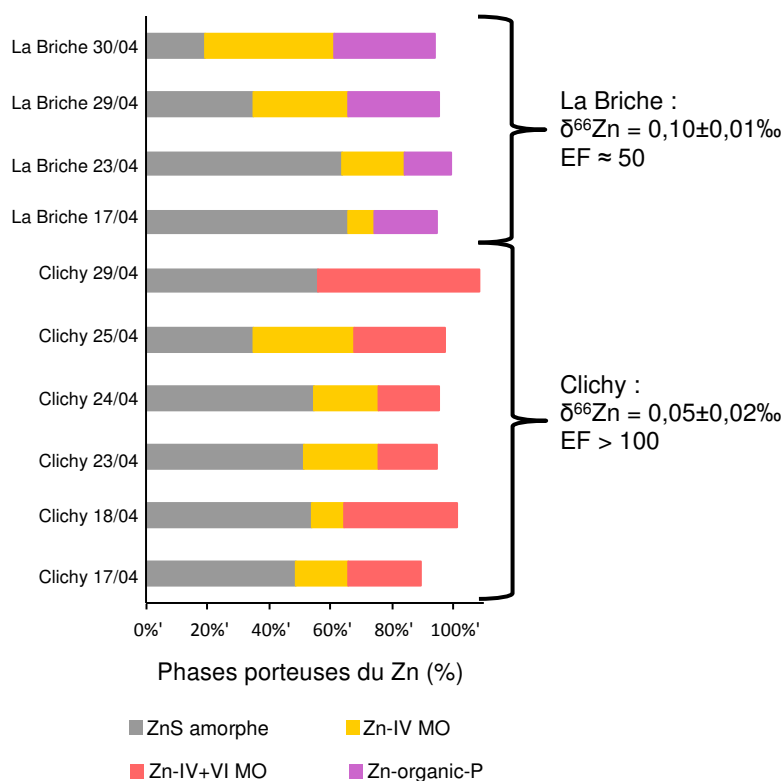


Figure 6 : Spéciation, signature isotopique ($\delta^{66}\text{Zn}$) et facteur d'enrichissement (EF) du zinc dans les déversoirs d'orage de Clichy et La Briche. La signature isotopique exprimée correspond à la moyenne des échantillons collectés sur les différents déversoirs d'orages ($\pm$ écart type).

4.3 Discussion

Contrairement à ce qui a pu être observé pour les sous-bassins naturels (partie 3), pour lesquels le Zn est principalement associé à des phases minérales, le Zn dans les sources anthropiques est principalement sous forme de ZnS amorphe ou associé à des phases organiques. Ces phases porteuses peuvent donc être considérées comme caractéristiques d'une pollution anthropique. Par ailleurs, les variations continues de spéciation du Zn observées dans les échantillons collectés au niveau du déversoir d'orage de La Briche mettent en évidence le phénomène de chasse se produisant au niveau du réseau d'assainissement lors d'importants événements pluvieux. Ainsi, le ZnS se formerait en partie dans les eaux stagnantes du réseau entre deux épisodes pluvieux et serait « chassé » durant les événements pluvieux, libérant ainsi d'importantes proportions de ZnS comparativement au Zn associé à des phases organiques en début d'épisode pluvieux, proportions de ZnS qui diminueraient au fur et à mesure du déversement. Cette tendance n'est pas mise en évidence au niveau du déversoir d'orage de Clichy, ce qui peut être expliqué par le fait que le réseau d'assainissement alimentant le déversoir de Clichy est plus ramifié et plus dense que celui alimentant La Briche. Par conséquent, le phénomène de chasse aurait un effet moins prononcé sur la spéciation du Zn dans les MES à Clichy.

Les différences observées en termes de spéciation, de signature isotopique moyenne et de facteur d'enrichissement entre les deux déversoirs d'orage sont très probablement liées à leurs zones de drainage. En effet, le déversoir d'orage de La Briche reçoit essentiellement des eaux provenant du nord de Paris tandis que Clichy reçoit principalement les eaux de Paris intra-muros. Or, près de 40% des toits de Paris intra-muros sont constitués de zinc et cela a un impact direct sur les concentrations en Zn dans les rejets de déversoirs d'orages (Gromaire et al., 2002; Gromaire et al., 2001), et, par conséquent, sur les facteurs d'enrichissement dans ces échantillons. Par ailleurs, Chen et al. (2008) ont montré que les échantillons de lessivage des toits en Zn de Paris, en plus de fournir une importante concentration en Zn dissous, ont une signature isotopique plus légère (*i.e.* $-0,10 \pm 0,01\%$) que le reste des échantillons naturels collectés dans le bassin de la Seine. Ainsi, le facteur d'enrichissement plus important et la signature isotopique plus légère des échantillons collectés à Clichy comparativement à ceux prélevés à La Briche pourraient être expliqués par la contribution de ces eaux ayant ruisselées sur les toitures en Zn parisiennes, associée à un échange entre la phase dissoute et la phase particulaire au sein du réseau d'assainissement. Par conséquent, les échantillons prélevés dans le déversoir d'orage de La Briche sont probablement plus représentatifs des rejets anthropiques à l'échelle du bassin que ceux de Clichy.

5 Le zinc dans le bassin de l'Orge

5.1 Site d'échantillonnage et analyses

5.1.1 Sites d'étude

Cinq points de prélèvement ont été choisis sur l'Orge et deux au niveau de ses principaux affluents (La Rémarde et l'Yvette) (figure 7), afin de décrire au mieux le gradient d'urbanisation d'amont en aval. Les deux premiers sites « D » (Dourdan) et « C » (St-Chéron) en amont, drainent principalement des terrains boisés et agricoles, et sont les sites considérés sur l'Orge comme ayant la plus faible influence urbaine. Le site « E » pour Egly est localisé au sein d'une zone résidentielle. Plus en aval, vers les sites « L » (Longpont sur Orge) et « V » (Viry Chatillon), le maillage urbain est de plus en plus dense. Le site « R » pour Rémarde draine les eaux de l'ensemble du sous bassin versant essentiellement agricole associé, et le site « Y », situé dans une zone très urbanisée, draine les eaux de l'ensemble du sous bassin versant de l'Yvette, comprenant le campus universitaire Paris Sud.

Pour cette étude ont été sélectionnés 8 échantillons représentatifs du comportement du zinc sur le bassin versant. Il s'agit de 4 échantillons prélevés à Egly (E1, E2, E3, E4) et de 4 autres échantillons prélevés à «Viry-Chatillon » (V1, V2, V3, V4) dans la zone la plus urbanisée du bassin versant. Sur ces 8 échantillons ont été effectuées la plupart des analyses physiques de caractérisation.

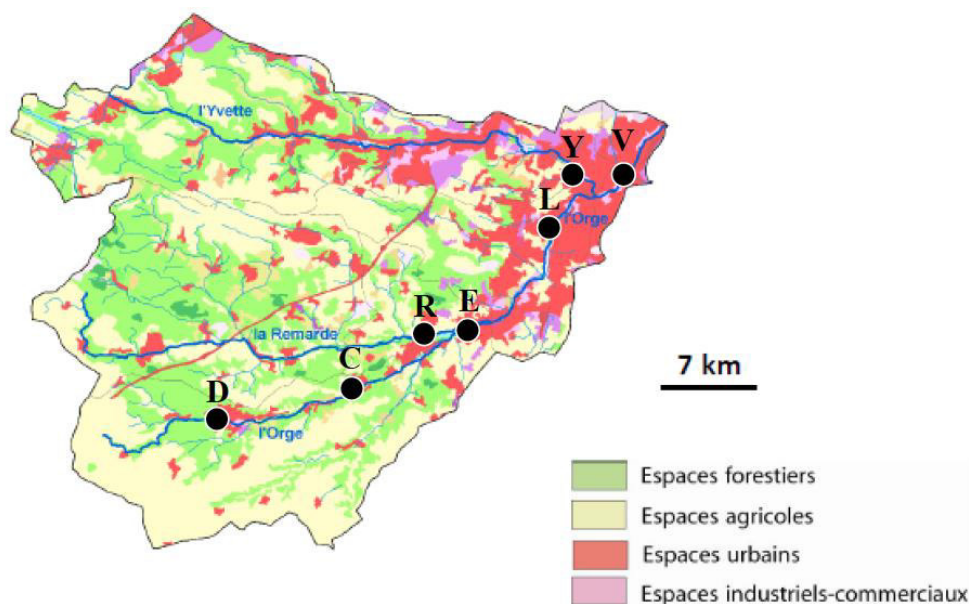


Figure 7 : Carte de l'occupation des sols du bassin versant de l'Orge-Yvette et points de prélèvements lors des campagnes 2010/2011

5.1.2 Echantillonnage et analyses

Quatre campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur l'Orge entre Juin 2010 et Avril 2011, pour décrire un rythme saisonnier et correspondent à différentes conditions hydrologiques (campagne 1 : 03/06/2010 ; campagne 2 : 27/09/2010 ; campagne 3 : 31/01/2011 ; campagne 4 : 28/04/2011). On considérera dans la suite que les campagnes 1 et 4 représentent des conditions de basses eaux, tandis que les campagnes 2 et 3 présentent les caractéristiques d'une hydrologie de hautes eaux. Ont été alors prélevés des échantillons d'eau, et de matières en suspension à chaque site. Les échantillons de MES ont été filtrés puis conservés en conditions anoxiques, afin de préserver l'état redox des espèces réduites éventuellement présentes (Priadi et al., 2012).

Après mise en solution totale, les teneurs en éléments traces et majeurs dans les MES ont été déterminées par ICP-MS et Absorption Atomique (Le Pape et al., 2012). Les concentrations en éléments dans le compartiment dissous ($< 0,45 \mu\text{m}$) ont été dosées par ICP-MS et Absorption Atomique dans l'eau de rivière filtrée et acidifiée *in situ*. La minéralogie des matières en suspension a été déterminée par DRX et les phases porteuses de métaux ont été étudiées en microscopie électronique à transmission et à balayage et microanalyse. La spéciation quantitative du zinc dans les matières en suspension a été déterminée par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS: X-ray Absorption Fine Structure) au seuil K du zinc sur la ligne de lumière BM30B (FAME) du European Synchrotron Radiation Facility, ESRF (Grenoble). Les données ont été acquises à la température de 10-20 K en atmosphère d'hélium, en détection de fluorescence (détecteur Ge 30 éléments). L'approche décrite dans ce document pour déterminer la spéciation du zinc dans les échantillons de MES sélectionnés est le couplage de données acquises en microscopie électronique associée à la microanalyse (EDXS) avec des données EXAFS (Le Pape et al., 2014).

5.2 Résultats et discussion

Les résultats de XAS montrent la présence de porteurs de zinc que sont le zinc adsorbé sur la ferrihydrite, où le zinc(0), représentatif du zinc présent dans des alliages métalliques, ainsi que du zinc associé aux complexes organiques, du zinc adsorbé à la silice amorphe, du zinc associé aux phases argileuses et du zinc adsorbé à la calcite. Le zinc complexé par les phytates constitue une référence du zinc associé à la matière organique phosphatée. En effet, les échantillons de MES présentaient généralement une partie organique, avec diverses proportions d'acides humiques et fulviques, et les particules porteuses de zinc observées en microscopie et microanalyse présentaient fréquemment une composante phosphatée. La présence du zinc associé à la silice amorphe modélise le zinc associé aux tests de diatomées, observés en grande quantité dans les MES, notamment en période de basses eaux. Par ailleurs, la calcite est un des composants majeur des MES, il apparaît donc logique que le zinc s'adsorbe aux surfaces minérales les plus disponibles dans la colonne d'eau; de surcroît, cette association est conforme aux conditions de pH dans l'Orge ($7,5 < \text{pH} < 8$).

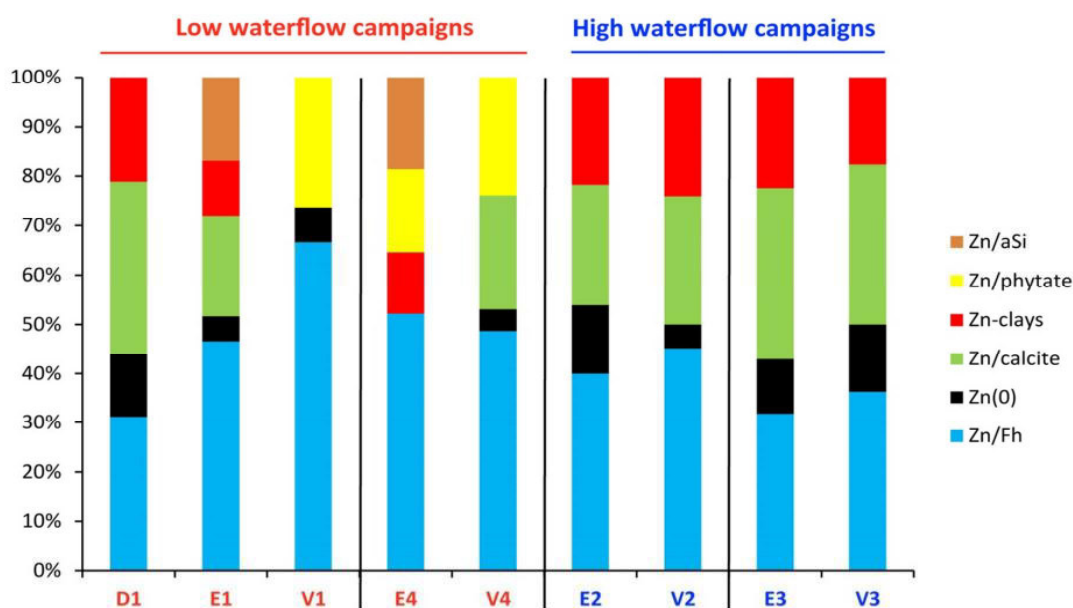


Figure 8. Variations saisonnières et spatiales de la spéciation du zinc dans les MES de l'Orge, déterminée par analyses EXAFS au seuil K de Zn. (modifié d'après Le Pape et al. 2014)

Les échantillons analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) présentent une majorité de phases porteuses de zinc similaires. En effet, indépendamment des variations spatio-temporelles, certaines phases porteuses restent les mêmes pour tous les échantillons analysés (Figure 8). Toutefois, les proportions de ces différentes formes du zinc varient en fonction des conditions hydrologiques. C'est notamment le cas du zinc adsorbé sur la ferrihydrite, forme qui est plus abondante en conditions de basses eaux (E1, V1, E4, V4) qu'en conditions de hautes eaux (E2, V2, E3, V3). Cependant, la quantité de zinc portée par les oxydes de fer n'est pas fonction de la quantité totale de fer dans ces mêmes MES, ce qui suggère que le taux de couverture des surfaces des ferrihydrites varie au cours du temps. En revanche, la proportion de zinc total portée par les argiles et la calcite est d'autant plus grande que ces phases sont abondantes dans les MES. Le Figure 8 montre également la présence d'alliages métalliques dans chacun des échantillons, même si ces phases sont globalement présentes en plus grandes proportions en hautes eaux. Ces phases métalliques porteuses de zinc, que l'on ne trouve pas en quantités aussi significatives dans les MES de la Seine (Priadi et al. 2012), caractérisent l'empreinte urbaine du bassin versant de l'Orge. La présence de Zn associé à la

calcite, que l'on trouve également en amont de la Seine, à Marnay par exemple (Priadi et al. 2012) est caractéristique de la géologie du Bassin de l'Orge (formation géologique de l'Eocène). Le zinc adsorbé sur la ferrihydrite semble être une caractéristique du compartiment rivière (i.e., des processus ayant lieu dans la rivière), puisqu'on le retrouve largement en Seine de l'amont à l'aval, et dans nombre d'autres environnements de surface. Il pourrait aussi résulter d'apport de sols forestiers.

D'un point de vue temporel, il est possible de déterminer deux modèles de spéciation distincts en fonction des conditions hydrologiques:

- Les basses eaux sont représentées par des espèces telles que le zinc adsorbé sur la silice amorphe, et le zinc associé aux phytates. Cela concorderait à la fois avec une eutrophisation des eaux en contexte d'étiage. Dans ces conditions l'occurrence de blooms algaux, incluant des diatomées expliquerait la présence de Zn/Si_{amorphe} , apportant également une augmentation de biomasse. En outre, un débit plus faible de particules grossières et denses, entraîne une plus grande proportion de matière organique dans les MES associées aux fractions argileuses plus fines, qui peut expliquer l'augmentation de la forme de type Zn-phytate.
- Les hautes eaux sont essentiellement caractérisées par du zinc associé à la calcite et aux argiles, ce qui correspondrait à une quantité plus importante de particules charriées par la rivière. Cela est en accord avec le phénomène de dilution du zinc total contenu par les MES globalement observé en haute eaux. Le fort débit et le ruissellement urbain justifieraient également les plus grandes proportions d'alliages métalliques.

Si l'on examine les résultats d'un point de vue spatial pour chaque campagne, on peut voir que l'on ne discerne que peu de différences entre les sites « E » et « V » en ce qui concerne les hautes eaux. En revanche, pour les campagnes 1 et 4 effectuées en conditions de basses eaux on peut identifier des différences intersites et les interpréter en fonction de l'occupation des sols des sites concernés. En effet, on observe la spéciation « zinc associé avec la silice amorphe » uniquement pour le site « E ». Ce site est situé en milieu résidentiel dans une zone où le lit majeur est particulièrement étendu, avec des zones inondables non constructibles. La rivière est donc en contact avec un milieu non bétonné, plus propice à l'activité biologique. Le site d'Egly est à la charnière de la zone amont, plus rurale, et de la zone aval, plus urbanisée. La pression anthropique sur ce site est fortement dépendante de l'hydrologie, ce qui a également été montré par une approche isotopique couplant le plomb et le soufre (Le Pape et al, 2013). En revanche, au site « V » très urbain, le bras de la rivière où l'eau a été prélevée circule dans un chenal en béton, au milieu des routes et habitations - avec des rejets domestiques identifiés (d'après leurs caractéristiques chimiques, Le Pape et al., 2013). La spéciation correspondante est le zinc associé à la matière organique phosphatée, ce qui pourrait correspondre à des rejets de types assainissement, ce qui est cohérent avec ce qui est montré dans la partie 4 de ce rapport. L'approche isotopique Pb-S a montré la pression qu'exercent ces rejets sur la rivière (Le Pape et al, 2013) et l'importance de maîtriser ces rejets sur lesquels les gestionnaires ont beaucoup travaillé et travaillent encore.

D'un point de vue environnemental, cette étude montre que deux schémas de spéciation existent : l'un en hautes eaux où les concentrations particulières en zinc sont inférieures à celles enregistrées en basses eaux car diluées par la quantité de MES apportées par l'amont, et l'autre en basses eaux, avec des concentrations particulières plus importantes. Dans les deux cas, il semble que pour la plus grande partie du zinc particulaire, l'association avec les MES se fait dans la colonne d'eau – ce qui implique une entrée du zinc dans le réseau sous forme dissoute, et que seules certaines phases porteuses accessoires (par exemple zinc associé à la barytine ou sulfures de zinc) seraient allochtones, ou tout du moins emprunteraient d'autres voies du cycle biogéochimique du zinc en milieu urbain.

6 Le zinc dans le bassin de la Seine

6.1 Site d'étude, échantillonnage et analyses

De façon à mieux comprendre la dynamique du zinc à l'échelle du bassin de la Seine, deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées à l'échelle du bassin dans son ensemble en collaboration avec les équipes du groupe matière organique du PIREN-Seine, à savoir celles de METIS et du LEESU. L'ensemble des points d'échantillonnage collectés au cours de ces deux campagnes sont représentés sur la Figure 9. La première campagne de terrain a été réalisée du 28 août au 5 septembre 2012, en période d'étiage, avec un débit moyen d'environ 100 m³/s à la station Paris Austerlitz et un soutien d'étiage de la part des grands lacs de Seine d'environ 50%. Au total, 39 points ont été échantillonnés lors de cette campagne dont 11 sites sur la Marne, 14 sur l'Oise et 14 sur la Seine. La seconde campagne d'échantillonnage a été réalisée entre le 12 et le 19 février 2013, en période de crue, avec un débit moyen à Paris Austerlitz d'environ 950 m³/s et variant de 1100 m³/s à 820 m³/s entre le premier et le dernier jour d'échantillonnage, respectivement. Lors de cette seconde campagne, 42 sites ont été échantillonnés dont 15 sur la Marne, 14 sur l'Oise et 13 sur la Seine. De plus, 2 échantillons de roche et deux échantillons d'alluvions ont été collectés dans des carrières d'extraction de granulats grâce à la collaboration de l'entreprise CEMEX. Les échantillons de roches sont un calcaire communément appelé « Calcaire de Champigny » et datant de l'Eocène supérieur prélevé à Pécy, et un nodule de silex échantillonné dans les alluvions du quaternaire de la carrière en eau de Villemannoche. Les deux échantillons d'alluvions collectés datent du quaternaire et ont été échantillonnés à Villemannoche et Marolles sur Seine, respectivement.

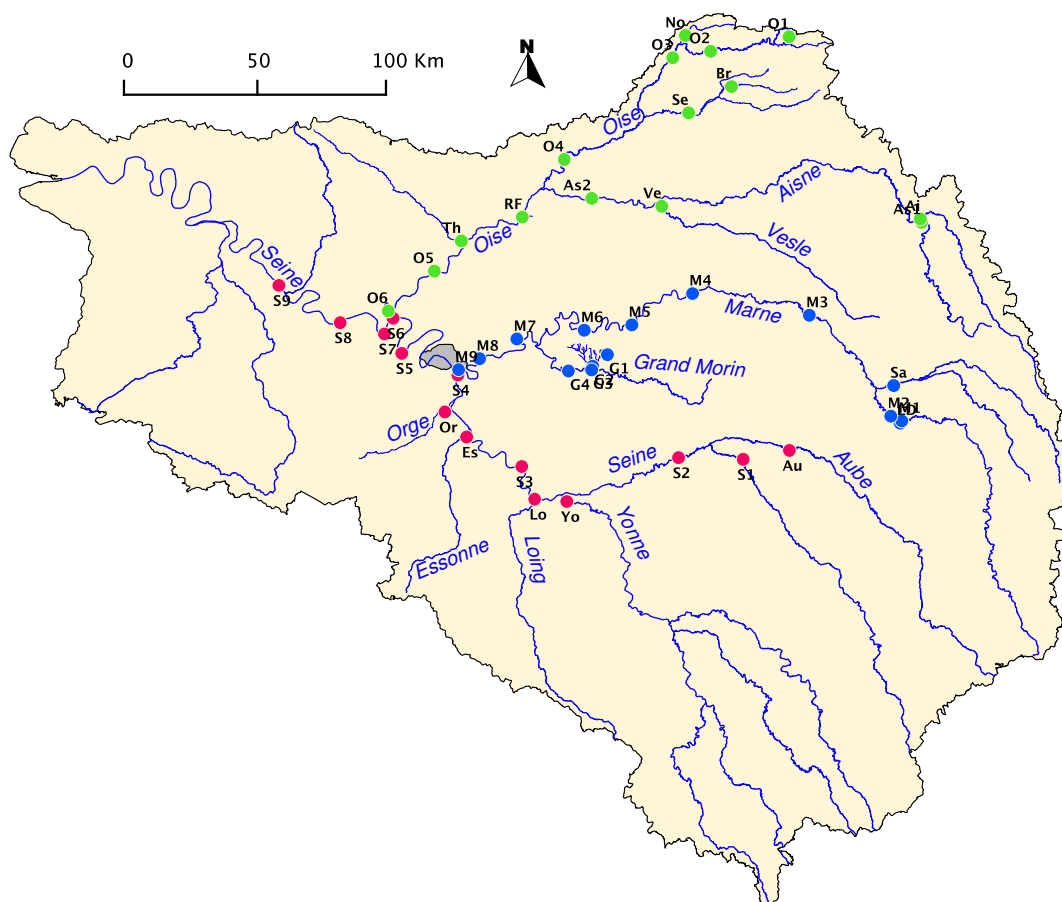


Figure 9 : Localisation des sites d'échantillonnage des deux campagnes conduites sur le bassin de la Seine.

L'échantillonnage, les filtrations et les analyses ont été effectués conformément aux procédures décrites en partie 3.1.2. En EXAFS, la majorité des échantillons ont été analysés sur la ligne CRG Française BM30B FAME de l'ESRF dans les conditions décrites en partie 3.1.2, néanmoins 6 échantillons (*i.e.* M9_12, S7_12, G4_13, M9_13, S6_13 et S7_13) ont été analysés sur la ligne GeoSoilEnviroCARS 13 BMD (XAFS) de l'APS comme décrit en partie 4.1.2.

6.2 Résultats

Les résultats d'analyses EXAFS montrent, pour les échantillons collectés sur le bassin de la Marne (Figure 10), une spéciation similaire entre la période d'étiage et la période de crue. Dans ces échantillons le Zn est exclusivement associé à des phases minérales, à savoir sous forme de Zn/ferrihydrite, Zn/goethite, Zn:phyllosilicates et Zn/calcite dans des proportions assez peu variables selon la campagne considérée. A l'inverse, la spéciation du Zn varie au niveau du site prélevé sur l'Oise entre la période d'étiage et la période de crue avec, en étiage, du Zn/goethite (donc adsorbé en coordinence octaédrique) et du Zn-IV+VI MO, et en crue, du Zn/ferrihydrite (donc adsorbé en coordinence tétraédrique) et du Zn/calcite.

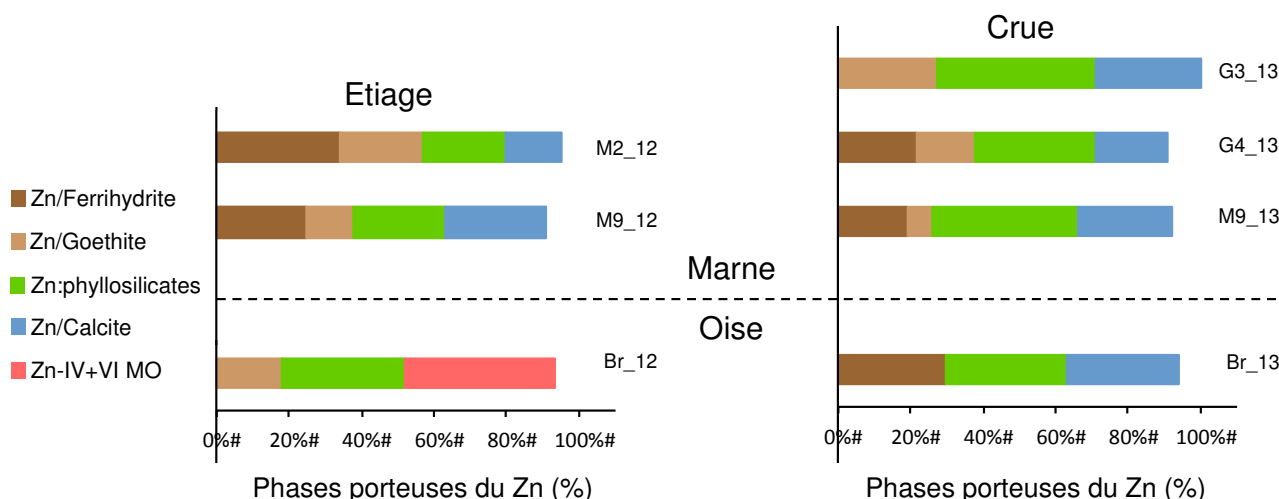


Figure 10 : Spéciation du Zn dans des échantillons collectés sur les axes Marne et Oise durant les périodes d'étiage (2012) et de crue (2013).

La spéciation des échantillons collectés sur l'axe Seine (Figure 11) est différente de celle observée pour les échantillons des bassins de la Marne et de l'Oise avec, entre autres, une forte proportion de Zn associé à des phases organiques en période d'étiage. Ces phases organiques sont principalement du Zn lié à des phytates (Zn-organic-P), et, dans une moindre mesure, du Zn associé à de la matière organique en coordinence tétraédrique (Zn-IV MO) ou en coordinence tétraédrique et octaédrique (Zn-IV+VI MO). Dans les échantillons prélevés en étiage, le Zn est aussi associé à des phases minérales sous forme de Zn/ferrihydrite, Zn/goethite, Zn:phyllosilicates, ou encore de Zn/calcite. En plus de ces phases organiques et minérales précédemment observées dans les échantillons anthropiques (Figure 6) et dans les sous-bassins naturels (Figure 5), respectivement, d'autres phases sont présentes dans les échantillons collectés en période d'étiage. Ainsi, du ZnS amorphe est présent en assez faible proportion dans 3 des 8 échantillons analysés en EXAFS pour la campagne d'étiage. De même, du Zn métal est présent dans 2 échantillons tandis que du ZnO et du Zn adsorbé sur de la silice amorphe (Zn/Am-SiO₂) ne sont présents qu'une fois dans la série d'échantillons analysée pour la période d'étiage, dans les échantillons Yo_12 et Es_12, respectivement.

La spéciation évolue sur l'axe Seine entre la période d'étiage et la période de crue avec une disparition du Zn-organic-P dans la majorité des échantillons et une disparition complète des phases organiques

dans 4 des 8 échantillons collectés en période de crue à savoir Or_13, S4_13, S5_13 et S6_13. Dans les échantillons collectés en période de crue, les phases minérales sont donc prédominantes, et on retrouve dans la majorité des échantillons du Zn sous forme de Zn/ferrihydrite, Zn/goethite, Zn:phyllosilicates, Zn/calcite, ZnS amorphe et Zn métal. Du Zn incorporé dans de la calcite est par ailleurs présent dans l'échantillon Yo_13 tandis que des phosphates de Zn ont été identifiés dans l'échantillon Es_13.

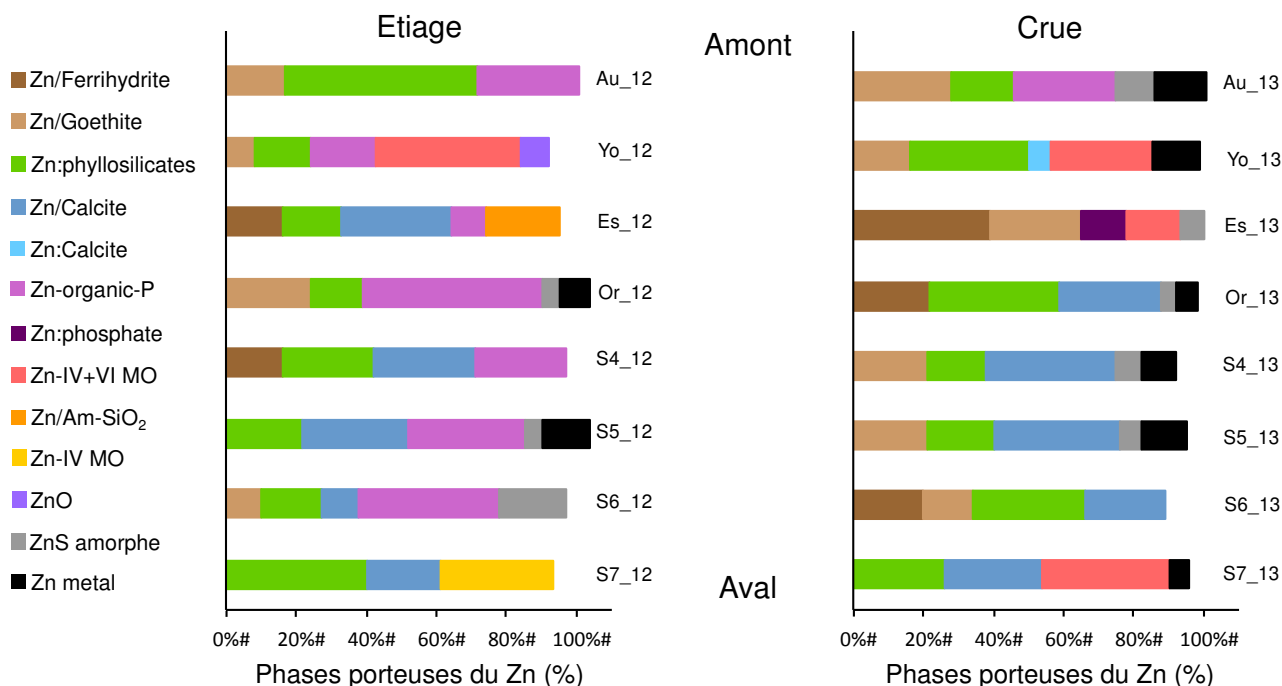


Figure 11 : Spéciation du Zn dans des échantillons collectés sur l'axe Seine durant les périodes d'étiage (2012) et de crue (2013).

Les variations de la signature isotopique en fonction du facteur d'enrichissement (calculé selon l'équation 2) pour les données obtenues pour les sources naturelles (partie 3), les sources anthropiques (partie 4) et le bassin dans son ensemble (partie 6) sont représentées dans la Figure 12. Une approche similaire avait été développée par Chen et al. (2009) sur des échantillons collectés sur un transect de la Seine, montrant que les échantillons s'alignaient globalement sur une hyperbole de mélange entre un pôle naturel, représenté par un granite du Morvan ($\delta^{66}\text{Zn} = 0,33 \pm 0,06\text{‰}$ et $\text{EF} = 0,5$) et un pôle anthropique porté par des échantillons de la station d'épuration Seine Aval (*i.e.* Achères) avec un $\delta^{66}\text{Zn} = 0,08 \pm 0,04\text{‰}$ et un $\text{EF} = 81,3$. Ils avaient aussi mis en évidence une évolution saisonnière entre les échantillons collectés en période de crue et ceux collectés en période d'étiage avec, en période d'étiage, un $\delta^{66}\text{Zn}$ en règle générale plus faible et un EF plus important qu'en période de crue. Une tendance générale de mélange sous forme d'hyperbole peut, de la même façon, être observée pour les échantillons collectés dans le cadre de nos différentes études. Dans la présente étude, le pôle naturelle est représenté par les échantillons de roches et d'alluvions collectés grâce à la collaboration de l'entreprise CEMEX et le pôle anthropique est défini par les échantillons de sources anthropiques.

Bien que cette tendance soit globalement conservée, les variations de signature isotopique en fonction du facteur d'enrichissement faites sur l'ensemble du bassin (axes Marne et Oise inclus) sont plus complexes que celles observées pour la Seine seule. En effet, un focus réalisé sur les échantillons collectés sur chacun des 3 principaux axes (*i.e.* Seine, Marne et Oise) du bassin de la Seine permet de mettre en évidence des différences significatives de comportement du zinc sur ces 3 principaux axes (Figure 12). Ainsi, sur la Seine, le facteur d'enrichissement augmente significativement entre la

période de crue ($EF \sim 2$) et la période d'étiage ($EF \sim 5,5$). Par ailleurs, les signatures isotopiques des différents échantillons analysés varient plus en période de crue qu'en période d'étiage, où la majorité des échantillons collectés présentent un $\delta^{66}Zn \sim 0,11\text{‰}$. Pour la Marne, le facteur d'enrichissement est légèrement plus élevé en période d'étiage ($EF \sim 2,5$) qu'en période de crue ($EF \sim 1,5$), néanmoins, contrairement à ce qui a été observé dans la Seine, les signatures isotopiques des échantillons varient de façon similaire entre la période d'étiage et la période de crue. Enfin, pour les échantillons collectés sur l'axe Oise, les variations de la signature isotopique en fonction du facteur d'enrichissement ont une tendance totalement différente de ce qui avait été observé jusqu'alors. En effet, pour ces échantillons les valeurs de signature isotopique augmentent avec l'augmentation du facteur d'enrichissement. De plus contrairement à ce qui est observé sur la Marne et la Seine, le facteur d'enrichissement n'est pas significativement plus important en période d'étiage qu'en période de crue.

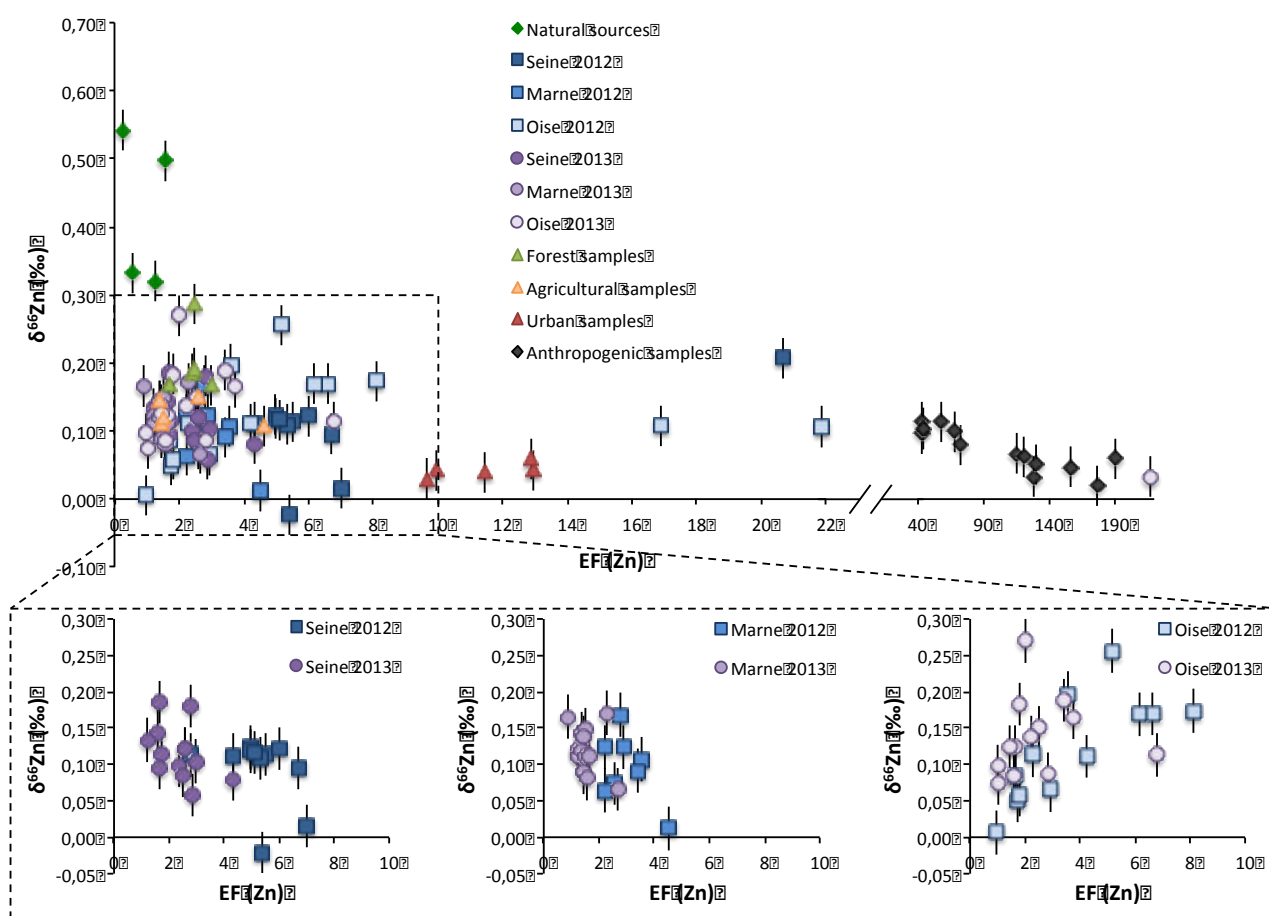


Figure 12: Evolution de la signature isotopique ($\delta^{66}Zn$) en fonction du facteur d'enrichissement (EF) pour les échantillons collectés dans le cadre des études sur les sources naturelles, anthropiques et sur le bassin de la Seine (campagne d'étiage de 2012 et de crue de 2013). Un focus est réalisé sur les différents axes échantillonnés au cours des campagnes réalisées sur le bassin.

6.3 Discussion

Les résultats observés sur la spéciation du Zn dans les échantillons collectés sur la Marne associés aux résultats observés pour les sources naturelles en partie 3 mettent en évidence que le Zn dans les MES de la Marne est principalement d'origine naturelle. Ce résultat est par ailleurs corroboré par les observations faites sur la signature isotopique et sur le facteur d'enrichissement bien que ce dernier

laisse supposé que la proportion de Zn comparativement à celle d'Al est légèrement plus important en période d'étiage qu'en période de crue. L'étude de la spéciation exclue, en première approche, une contamination anthropique en période d'étiage (du fait de l'absence de Zn associé à des phases organiques). Cette évolution du facteur d'enrichissement entre les deux périodes de prélèvement est, par conséquent, probablement liée à une différence de comportement géochimique entre le Zn et l'Al selon la période hydrologique considérée.

Les résultats obtenus, en terme de spéciation, sur l'Oise, montrent une évolution entre la période d'étiage et la période de crue. Ces résultats associés aux observations faites sur la spéciation du Zn dans les MES des sources anthropiques (partie 4) suggèrent une contamination anthropique des MES en période d'étiage. Néanmoins, l'étude de la spéciation du Zn dans les MES de l'Oise n'a été réalisée que sur un échantillon ce qui n'est pas nécessairement représentatif de ce qui pourrait être observé à l'échelle du bassin de l'Oise. Les informations obtenues par l'étude des variations de la signature isotopique en fonction du facteur d'enrichissement ont permis de mettre en évidence une tendance jusqu'alors non observée sur la bassin de la Seine. Cette tendance semble découler de la présence d'une nouvelle source naturelle, jusqu'ici non caractérisée sur le bassin, possédant un faible facteur d'enrichissement (*i.e.* ≤ 1) ainsi qu'une faible signature isotopique (*i.e.* $\leq 0,00\text{‰}$). Cette signature isotopique étant plus faible que celle définie pour les sources anthropiques en partie 4 (*i.e.* 0,05 à 0,10‰), une contribution anthropique aurait pour résultat d'augmenter à la fois le facteur d'enrichissement et la signature isotopique du zinc dans les échantillons concernés, aboutissant à la tendance observée sur l'Oise en Figure 12.

Enfin, les résultats de spéciation observés pour la Seine combinés aux observations réalisées sur les sources naturelles et anthropiques en parties 3 et 4, respectivement, mettent en évidence une contamination anthropique significative en Zn dans les MES en période d'étiage par la présence de Zn associé à des phases organiques. Cette contamination est moins prononcée en période de crue ce qui résulte très probablement d'un important facteur de dilution. Les résultats observés au niveau de la spéciation sont par ailleurs confirmés par les observations réalisées sur le $\delta^{66}\text{Zn}$ et l'EF dans la Seine, le facteur d'enrichissement plus élevé en étiage corroborant une pollution anthropique. De plus l'homogénéisation des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ autour de 0,10-0,11‰ en période d'étiage résulte probablement de processus de mélange des eaux, et, par conséquent, des MES de la Seine avec des eaux et MES provenant de sources anthropiques. Ces sources anthropiques ont probablement une signature isotopique proche de 0,10‰ ce qui corroborerait l'hypothèse faite en partie 4.3 suggérant que le déversoir d'orage de Clichy peut être considéré comme représentatif de ce type d'apports anthropiques dans le bassin. L'homogénéisation des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ dans les échantillons de la Seine en période d'étiage associée aux observations faites sur la spéciation du Zn dans les MES de la Seine montre aussi l'utilité de combiner ces deux approches. En effet, déterminer la proportion de Zn provenant de sources anthropiques ou de sources naturelles à partir de la signature isotopique seule dans ces échantillons aurait eu pour conséquence d'estimer à proche de 100% la part anthropique du Zn dans les MES de la Seine en période d'étiage, or l'étude de la spéciation du Zn dans ces échantillons montrent que cette part de contribution anthropique n'est en réalité que d'environ 50% maximum.

7 Conclusion

La caractérisation du Zn en terme de spéciation, de signature isotopique et de facteur d'enrichissement dans les MES à différentes échelles dans le bassin de la Seine a permis de mieux comprendre sa dynamique dans le bassin. Ainsi, à l'échelle des sources naturelles, les sources de Zn trouvées dans les MES des rivières varient en fonction de l'occupation du sol sur le bassin mais le zinc subit des processus similaires, quel que soit le sous-bassin naturel considéré. De plus, nous avons montré que le Zn associé à des phases minérales (*i.e.* Zn/ferrihydrite, Zn/goethite, Zn:phyllosilicates et Zn/calcite) est préférentiellement d'origine naturelle. A contrario, le Zn, lorsqu'il est présent sous forme de ZnS

en importantes quantités (*i.e.* > 5-10 %) ou lorsqu'il est associé à des phases organiques (*i.e.* principalement Zn-organic-P ou, dans une moindre mesure, Zn-MO), peut être considéré comme d'origine anthropique.

Ces résultats sont importants car ils permettent, d'une part de mieux appréhender la dynamique du zinc au niveau des différentes sources possibles dans le bassin de la Seine, et d'autre part de fournir une base pour l'interprétation des résultats à plus grande échelle. Ainsi, ces résultats ont permis de montrer le fort impact anthropique sur les MES en période d'étiage dans la Seine. Par ailleurs, les résultats des campagnes menées sur l'ensemble du bassin ont montré les différences de dynamique du zinc sur les bassins des trois principaux cours d'eau du bassin de la Seine à savoir la Marne, l'Oise et la Seine. Dans le bassin de la Marne, le zinc est principalement d'origine naturelle, et ce, quelle que soit la période hydrologique considérée. Dans la Seine l'impact anthropique est important en étiage ce qui influe à la fois sur la spéciation, la signature isotopique et le facteur d'enrichissement. L'impact est un peu moins prononcé en crue du fait de l'importante dilution des apports anthropique par les masses d'eau de la Seine et de ses affluents. Enfin, dans l'Oise, l'étude de la signature isotopique et du facteur d'enrichissement combinée à celle de la spéciation a permis de mettre en évidence une tout autre dynamique que pour les deux autres cours d'eau, avec la présence d'une nouvelle source naturelle possédant une faible signature isotopique (*i.e.* $\leq 0,00$ ‰) et un faible facteur d'enrichissement (*i.e.* ≤ 1). Ainsi, une pollution anthropique entraîne une augmentation significative des valeurs de ces deux facteurs. L'étude sur l'ensemble du bassin montre donc que malgré la forte homogénéité du bassin de la Seine en terme de lithologie, de débit, ou encore de climat, la dynamique du zinc, et probablement celle d'autres métaux, n'est pas homogène dans le bassin.

Enfin, il est important de noter que le zinc dans les MES des sources anthropiques peut être une source non négligeable de Zn pour la phase dissoute. En effet, comme dit précédemment, le Zn, dans les MES des sources anthropiques, est présent sous forme de ZnS ou associé à des phases organiques. Or le ZnS est une phase réduite qui peut être oxydée en arrivant dans la rivière et les phases organiques peuvent, quant à elles, être dégradées et entraîner ainsi une augmentation des concentrations en Zn dissous dans la rivière. Des estimations de flux associés aux différentes phases porteuses de Zn dans les échantillons de la Seine corroborent par ailleurs cette hypothèse. Néanmoins une étude plus approfondie du zinc présent dans la phase dissoute au travers, entre autres, de la détermination des variations de signature isotopique dans le cours d'eau pourrait permettre de mieux comprendre et appréhender la dynamique du zinc dans la phase dissoute et les processus d'échange entre les phases dissoutes et particulaires.

8 Références bibliographiques

Bérar, J.F. Reduction of the number of parameters in real time Rietveld refinement. 1990, IUCr. Sat. Meeting Powder diffraction, Toulouse.

Borrok DM, Nimick DA, Wanty RB, Ridley WI. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2008; 72: 329-344.

Chen J, Gaillardet J, Louvat P. Zinc Isotopes in the Seine River Waters, France: A Probe of Anthropogenic Contamination. *Environmental Science & Technology* 2008; 42: 6494-6501.

Chen J, Gaillardet J, Louvat P, Huon S. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2009; 73: 4060-4076.

Gromaire MC, Chebbo G, Constant A. Impact of zinc roofing on urban runoff pollutant loads: the case of Paris. *Water Science and Technology* 2002; 45: 113-122.

Gromaire MC, Garnaud S, Saad M, Chebbo G. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Research* 2001; 35: 521-533.

Hochreutener R. Variations spatiales et saisonnières de la spéciation du manganèse dans les sédiments transportés par la Seine. Rapport de Master 2, UPMC. Sep 2010.

Jouvin D, Louvat P, Juillot F, Maréchal CN, Benedetti MF. Zinc Isotopic Fractionation: Why Organic Matters. *Environmental Science & Technology* 2009; 43: 5747-5754.

Juillot F., Morin G., Ildefonse Ph., Trainor T., Benedetti M., Galois L., Calas G. and Brown Jr. G.E., (2003) Occurrence of Zn/Al Hydrotalcite in Smelter-Impacted Soils from Northern France: Evidence from EXAFS Spectroscopy and Chemical Extractions. *American Mineralogist* 2003, 88, 509-526.

Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Calas G., and Brown, Jr. G.E. EXAFS signature of structural Zn at trace levels in natural and synthetic trioctahedral 2:1 phyllosilicates. *American Mineralogist* 2006, 91, 1432-1441.

Juillot F., C. Maréchal, M. Ponthieu, S. Cacaly, G. Morin, M. Benedetti, J.L. Hazemann, O. Proux, F. Guyot. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008, 72, 4886-4900.

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

Le Pape P., Ayrault S., Quantin C. 2012. Multivariate analysis of trace metal geochemistry in the water column of the urban Orge River, France. *Journal of Hydrology*, 472-473, 99-110.

Le Pape P., Ayrault S., Michelot J.-L., Monvoisin G., Noret A., Quantin C. 2013. Building an isotopic hydro-geochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chem. Geology* 334, 63-72.

Le Pape P, Quantin C, Morin G, Jouvin D, Kieffer I, Proux O, et al. Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 11901-11909.

Morin G., Juillot F., Ildefonse Ph., Samama J.-C., Brown G.E. Jr., Chevallier P. and Calas G. Mineralogy of lead in a soil developed over a Pb-mineralized sandstone (Ardèche, France) *American Mineralogist* 2001, 86, 92-104.

Priadi C. R. Caractérisation des phases porteuses : métaux particuliers en Seine. 2010, Doctorat de l'Université Paris Sud Orsay (soutenu le 8 décembre 2010).

Priadi, C.; Bourgeault, A.; Ayrault, S.; Gourlay-Francé, C.; Tusseau-Vuillemin, M.-H.; Bonté, P.; Mouchel, J.-M.; Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs discrete sampling evaluation in river metal partitioning. *J. Environ. Monitor.* 2011a, 13, 1470-1479.

Priadi C., Ayrault S., Pacini S., Bonté P. Urbanization impact on metal mobility in riverine suspended sediment: Role of metal oxides. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2011b, 8 (1), 1-18.

Priadi C., Le Pape P., Morin G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Hochreutener R., Llorens I., Testemale D., Proux D., Brown Jr G. XAFS Evidence for Amorphous Zinc Sulfide as a Major Zinc Species in Suspended Matter from the Seine River Downstream of Paris, Ile-de-France, France. *Environmental Science and Technology* 2012, 46, 3712–3720

Thévenot D, Lestel L, Tusseau-Vuillemin M, Gonzalez J, Meyback M. Les métaux dans le bassin de la Seine. Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine (PIREN-SEINE) 2009.

Thévenot DR, Moilleron R, Lestel L, Gromaire M-C, Rocher V, Cambier P, et al. 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* 2007; 375: 180-203.

Le programme de recherche PIREN-Seine a été lancé il y a plus de 25 ans, en 1989. Il fait aujourd'hui partie de la « Zone Atelier Seine » labellisée par l'Institut Ecologie et Environnement du CNRS. Les chercheurs contribuant au programme appartiennent à des nombreuses institutions de l'enseignement et de la recherche (Universités, CNRS, Grandes Ecoles, INRA, IRSTEA,...). Le programme fonctionne par grandes phases de 4 ou 5 années. Cette série de 7 volumes concerne la synthèse de la 6^{ième} phase du programme qui s'est étendue de 2011 à 2015.

Les chercheurs du programme développent avec les institutions du bassin de la Seine une recherche pluri-disciplinaire, à la fois utile au développement des politiques liées à l'eau au sein du bassin, et d'un niveau scientifique reconnu. Les projets de recherche, pour chaque phase du programme, sont ainsi co-construits au travers de séquences d'ateliers et de discussions entre les chercheurs du programme et leurs partenaires, les chercheurs se nourrissant aussi des pratiques de leurs pairs dans le domaine des sciences de l'environnement au sein du réseau national des Zones Ateliers.

Depuis 25 ans, le programme s'est intéressé à de nombreux aspects de fonctionnement du bassin de la Seine, en intégrant ses systèmes naturels, systèmes hydriques, sols, et les hommes qui y vivent et qui l'ont façonné depuis des siècles. Les résultats des recherches menées sont publiés dans de nombreux ouvrages et revues scientifiques internationales, dont on trouvera la liste sur le site internet du programme (<http://www.piren-seine.fr>). Ils sont également utilisés dans l'élaboration des politiques publiques et des schémas directeurs dans le bassin de la Seine, alors que différents outils issus du programme sont utilisés pour la gestion opérationnelle de certaines masses d'eau.

Pour sa 6^{ième} phase, le programme PIREN-Seine a bénéficié du soutien :

- de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie,
- du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne,
- du Syndicat des Eaux d'Ile de France,
- de l'EPTB Seine Grands Lacs,
- de la Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Energie
- d'Eau de Paris,
- de la Lyonnaise des Eaux,
- du Centre National de la Recherche Scientifique,
- de bourses doctorales provenant de la Région Ile-de-France.