

Influence d'un déversement de temps de pluie sur les teneurs dissoutes et particulaires de micro-polluants et les bactéries indicatrices fécales en Seine

Jean-Marie Mouchel^{1*}, Karim Bentayeb¹, Julien Passerat², Koffi Ouattara², Pierre Servais², Sophie Ayrault³, Cindy Priadi-Rianti³, Laurent Moulin⁴, Catherine Gourlay⁵, Emmanuelle Uher⁵, Elodie Moreau-Guigon⁶, Pierre Labadie⁶, Marie-Jeanne Teil⁶, Tuc Dinh⁶, Fatima Tamtam⁶, Khawla Tlili⁶, Martine Blanchard⁶, Joelle Eurin⁶, Fabrice Alliot⁶, Annie Desportes⁶, Catherine Bourges⁶, Marc Chevreuil⁶.

¹. Université Paris 6, UMR Sisyphe

². Ecologie des Systèmes Aquatiques, Université Libre de Bruxelles

³. Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (IPSL)

⁴. Crecep, Ville de Paris

⁵. Cemagref, Unité HBAN, Antony

⁶. EPHE-CNRS, UMR Sisyphe

*Personne à contacter : jean-marie.mouchel@upmc.fr

Introduction

Alors que des progrès considérables ont été réalisés en termes de qualité de l'épuration des eaux usées, notamment dans le contexte de l'application de la DERU (Directive sur les Eaux Résiduaires Urbaines) dans l'agglomération parisienne, les rejets urbains de temps de pluie, et en particulier les surverses des réseaux unitaires peuvent prendre une importance considérable en termes d'apports de pollution au milieu.

Des travaux précédents engagés dans le cadre du programme PIREN-Seine avaient eu pour objectif principal d'évaluer l'intensité des différents processus à l'oeuvre dans le milieu après les surverses unitaires, et qui conduisent à de fortes désoxygénations (Seidl et al., 1998). Par la suite, ces données avaient été utilisées pour valider le comportement du modèle ProSe pour simuler l'impact des rejets urbains de temps de pluie (Even et al. 2004). Depuis lors, le modèle ProSe a été utilisé pour simuler les nombreuses séries de données acquises en continu par le SIAAP en différents points de l'agglomération parisienne, et fourni des résultats tout à fait acceptables.

Par ailleurs, des suivis en continu (grâce à des trappes à suspensions) des teneurs en métaux dans les MES transitant en Seine dans le secteur de Chatou (Estèbe et al., 1998), avaient permis de mettre en évidence des pics de teneurs en métaux particuliers (zinc et plomb notamment) après les rejets urbains de temps de pluie. Cependant, le bilan des apports de métaux particuliers par les surverses unitaires, comparé aux flux estimés à Chatou démontrait un très fort déficit de métaux. La sédimentation rapide des particules apportées par les rejets avait été identifiée comme un facteur plausible pour expliquer les déficits du bilan des métaux particuliers, mais d'autres processus tels que la désorption des métaux à partir des particules pourraient contribuer aussi, tout en rendant les métaux plus biodisponibles. Des données de métaux dissous à l'aval d'un rejet de temps de pluie permettraient d'apporter des éléments de réponse complémentaires.

Le PIREN-Seine dispose également aujourd'hui d'un modèle de la qualité microbiologique à l'échelle du bassin (Servais et al., 2007). Un module décrivant la dynamique d'un indicateur de contamination fécale, les coliformes fécaux, a été couplé au modèle SENEQUE. Ce modèle a permis de simuler les variations spatiales et temporelles de la teneur en coliformes fécaux sur l'ensemble du bassin de la Seine. Néanmoins, ce modèle ne fonctionne qu'en situations de temps sec et ne prend actuellement pas en compte les rejets urbains de temps de pluie (RUTP). Lors des événements pluvieux, des eaux usées non traitées sont rejetées en rivières ; ces rejets affectent temporairement de manière importante la qualité microbiologique des eaux de rivières. En effet, les eaux usées non traitées présentes dans les réseaux unitaires sont très riches en bactéries indicatrices de contamination fécale (BIF) et en pathogènes. Il y a donc un véritable intérêt à disposer d'un modèle de la qualité microbiologique des rivières qui prenne en compte les situations de temps de pluie, qui s'intègre à terme dans le modèle ProSe.

Il s'agissait donc d'une part de caractériser la qualité microbiologique des RUTP en terme de concentrations en BIF (coliformes fécaux, *Escherichia coli* et entérocoques intestinaux) et, d'autre part, d'étudier le devenir des BIF en rivière en aval d'un RUTP. A cet effet, des mesures de qualité microbiologique dans le rejet et dans la Seine ont été réalisés lors du déversement en Seine, à Clichy, début août 2008.

L'impact de rejets urbains de temps de pluie pour d'autres contaminants tels que les contaminants organiques, plus ou moins hydrophobes est très peu connu. Les questions d'adsorption, désorption et sédimentation sont importantes également pour ces contaminants. Mais d'autres processus doivent être examinés. En particulier, la question des échanges avec l'atmosphère pour des composés dont certains sont semi-volatils, est apparue comme une question non étudiée à ce jour alors que la présence de quantités éventuellement importantes d'hydrocarbures dans les rejets pourrait favoriser la formation de films de surface et modifier l'interface eau-air en Seine après rejet.

Le suivi d'une masse d'eau issue d'un rejet urbain de temps de pluie a été organisé pour répondre à ces questions et étudier en particulier les fractionnements entre particules et fraction dissoute, et leur évolution dans le panache d'un rejet unitaire. La campagne de mesure conjointe a permis d'acquérir des données de contamination dissoute et particulaire pour les métaux et des contaminants organiques, et des données concernant les bactéries indicatrices fécales, libres et fixées sur les particules. Le rejet et son panache ont été étudiés en détail par une équipe de projet constituée à partir de plusieurs équipes du programme PIREN-Seine.

1. Méthodologie

Grâce au soutien du SIAAP, un dispositif de mise en alerte a pu être mis en place, avec une pré-alerte en cas de convergence d'une annonce météo et/ou de la détection d'un front de forte pluviosité avec de relativement faibles débits en Seine (de l'ordre de 200 m³/s au maximum au niveau du pont d'Austerlitz). En effet pour les débits les plus élevés, les temps de transit sont plus faibles et la dilution des rejets est plus forte, et les impacts moins importants. Les équipes chargées du suivi ont pu être mobilisées pour suivre l'impact de la pluie du 7 août 2008. Grâce au dispositif mis en place dans le cadre du programme OPUR, deux échantillonneurs automatiques, déclenchés automatiquement par le début du déversement ont permis de collecter des fractions, à pas de temps presque continu et changement de flacon toutes les 30 minutes. Un des échantillonneurs était muni de flaconnage en verre en vue de l'échantillonnage des contaminants organiques, l'autre était muni de flaconnage en plastique en vue des analyses d'éléments majeurs, de métaux et de germes indicateurs.

1.1. Le déversement.

Il a démarré à 5:45 et s'est arrêté vers 12:00, le 7 août 2008. 577000 m³ ont été déversés à Clichy. La figure 1.1 donne le détail des volumes déversés. Il a été constitué à partir d'une série de données de volumes déversés seconde par seconde transmise par le SIAAP. Le débit de pointe sur un quart d'heure est un peu supérieur à 40 m³s⁻¹.

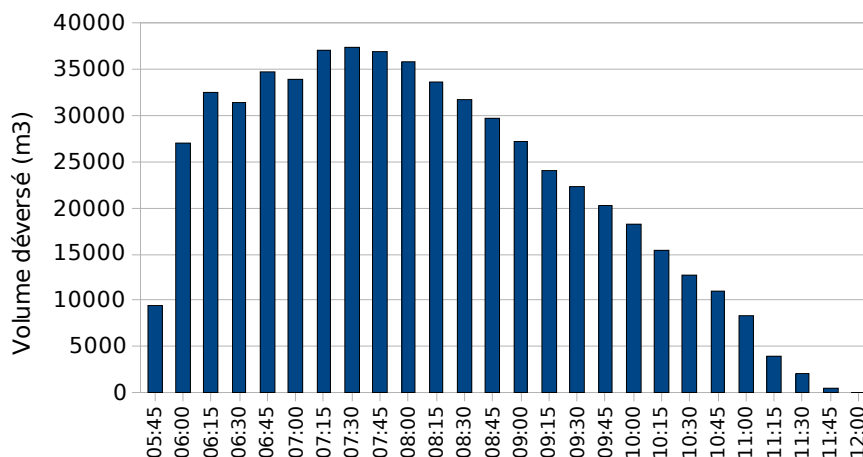


Figure 1.1 : Volumes déversés par pas de temps de 15 minutes. Chaque barre identifiant un volume déversé est positionné au dessus de l'abscisse correspondant au début du pas de temps.

Ces données de débit très précises n'étaient pas disponibles sur le terrain. Des données approximatives ont été utilisées pour reconstituer l'échantillon moyen proportionnel au débit en vue des analyses de composés organiques. La comparaison des deux séries de données de débits montre que l'échantillon reconstitué sur le terrain sur-représentait en réalité la dernière heure de rejet pour un volume équivalent à 3% du volume total. Au vu de la relative homogénéité des concentrations en fin de rejet mesurées pour d'autres paramètres, ce sur-échantillonnage de la fin du rejet est probablement peu significatif.

1.2. L'événement pluvieux

La zone orageuse a traversé la France du Sud-Ouest vers le Nord-Est. En arrivant sur l'Île de France elle faisait près de 200 km de large, et la zone la plus intense une centaine de kilomètres de large. Elle était décalée vers l'Est par rapport au centre de Paris, et le département de Seine et Marne a également subi de très fortes précipitations (voir les images de radar météorologique en annexe).

1.3. Les débits de la Seine.

Le débit de la Seine était nettement inférieur à $200 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ au moment de la campagne, mais il a très fortement augmenté au moment de la pluie. La figure 1.2 montre l'évolution des débits à Austerlitz. En une heure environ, le débit est passé très rapidement d'un peu plus de $150 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ($157 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ à 6:00) à plus de $350 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ($356 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ à 9:00). De toute évidence, de nombreux apports pluvieux sur la partie amont de l'agglomération parisienne ont déclenché cette montée de débit exceptionnelle qui n'a pas été enregistrée en d'autres circonstances au cours de l'été. Ces débits très élevés expliquent que la masse d'eau après rejet se soit déplacée très rapidement vers l'aval.

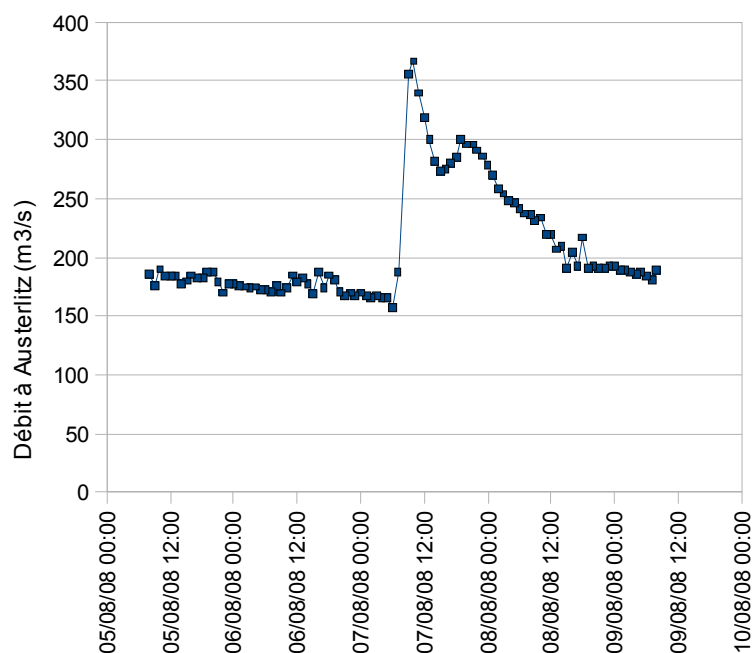


Figure 1.2 : Estimation des débits au pont d'Austerlitz. Source DIREN, débits instantanés, disponibles en ligne en léger différé, sans validation.

1.4. Organisation du suivi

4 séries de mesures et d'échantillons ont été collectées, numérotées de A à D. Chaque série était organisée de la façon suivante :

- relevé des conductivités et teneurs en oxygène
- échantillonnage pour microbiologie et métaux
- retour à terre, échange de flaconnage
- échantillonnage pour les organiques et les grands volumes pour le suivi des parasites (giardia, crypto).

Tableau 1.1 : Heure et positionnement des séries d'échantillonnages réalisées en Seine. Le déversoir de Clichy est à l'abscisse 0.35 dans le repère utilisé.

	Heures et dates	Position
Série A	8:55 à 10:10 (7 août)	0 à 0.35
Série B	12:10 à 14:45 (7 août)	1.05 à 8
Série C	18:35 à 21:50 (7 août)	11.7 à 19.7
Série D	2:00 à 3:35 (8 août)	25.7 à 27.9

La série A a été réalisée à l'amont du rejet. Dès la série B, le suivi de la tache contaminée (grâce à l'oxygène dissous et à la conductivité) a dépassé les déversoirs de La Briche. Bien que le déversoir n'était plus actif au moment où nous l'avons atteint, la décision a été prise de n'échantillonner que la partie arrière de la tache issue de Clichy, jusqu'en son centre, de façon à éviter la perturbation des concentrations observées par des apports significatifs en volume issus du rejet de La Briche, mais de concentrations tout à fait inconnues.

De même, pour éviter d'autres perturbations dans l'interprétation des mesures, nous n'avons pas échantillonné au delà de la confluence en aval de l'île de Chatou, car les temps de transit des eaux, différents dans les bras de Chatou et de Bougival, auraient très probablement conduit à un mélange imprévisible des eaux impactées par les rejets de Clichy et de La Briche.

Les figures suivantes (1.3a à 1.3d) positionnent les points de prélèvement pour les quatre séries de mesure. Tous les points (mesures terrain et prélèvements) sont numérotés, et un repérage par GPS permet de les situer dans l'espace et dans le temps.

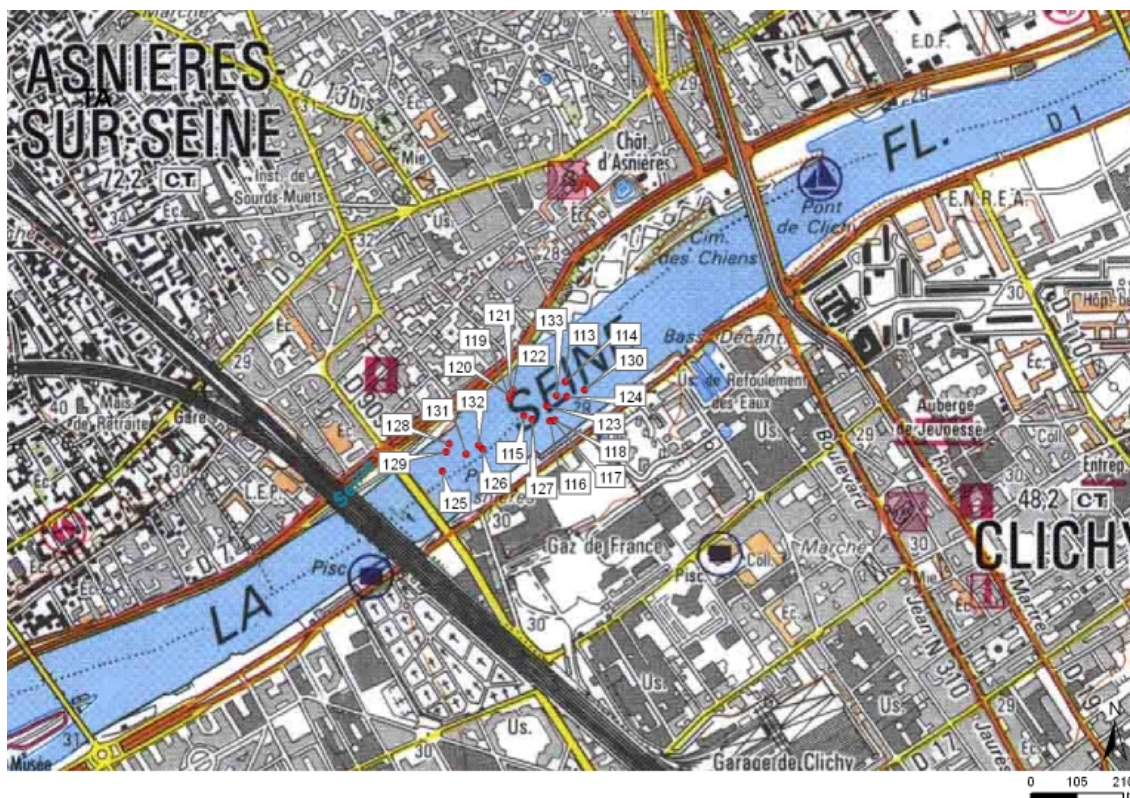


Figure 1.3.a : Carte des points de mesure, série A

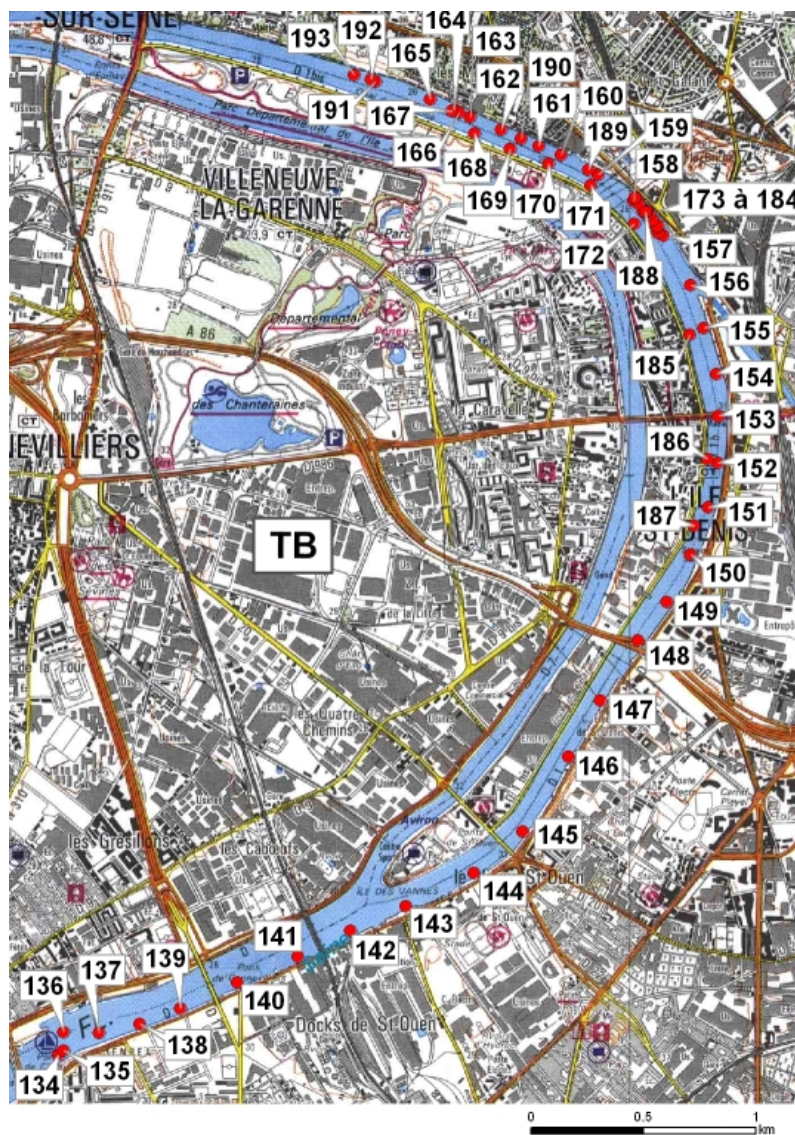


Figure 1.3.b : Carte des points de mesure, série B

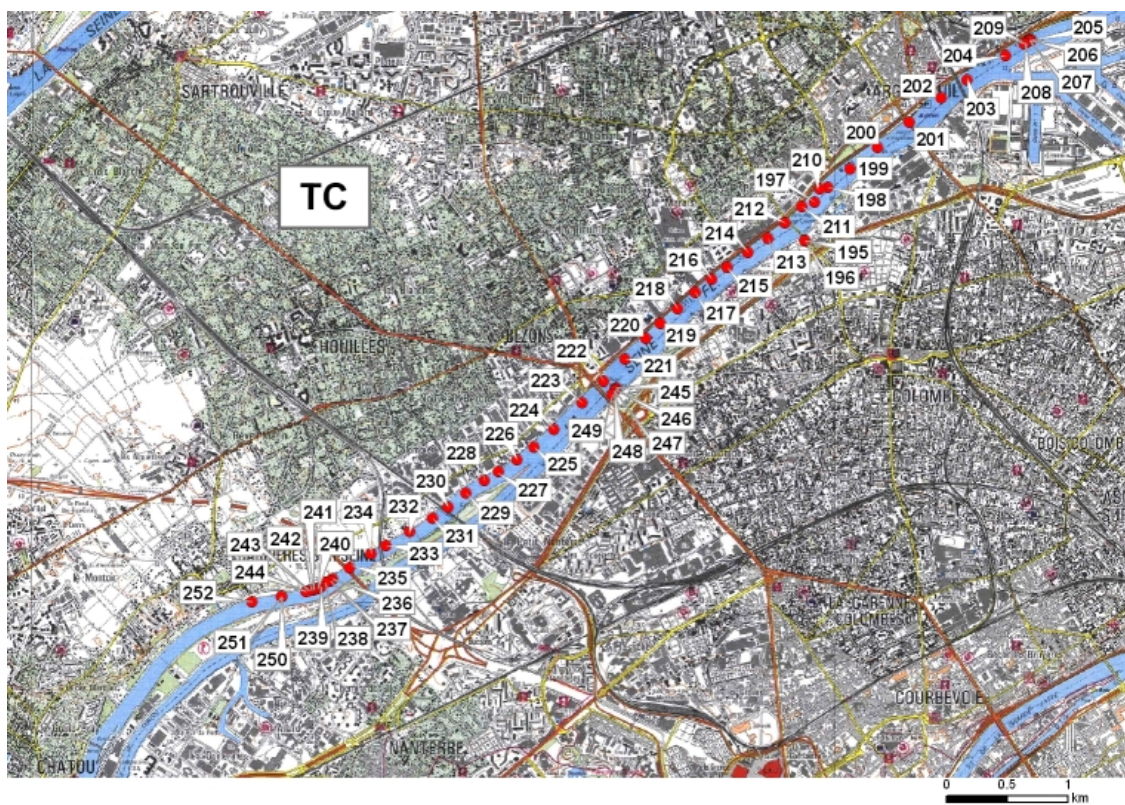


Figure 1.3.c : Carte des points de mesure, série C

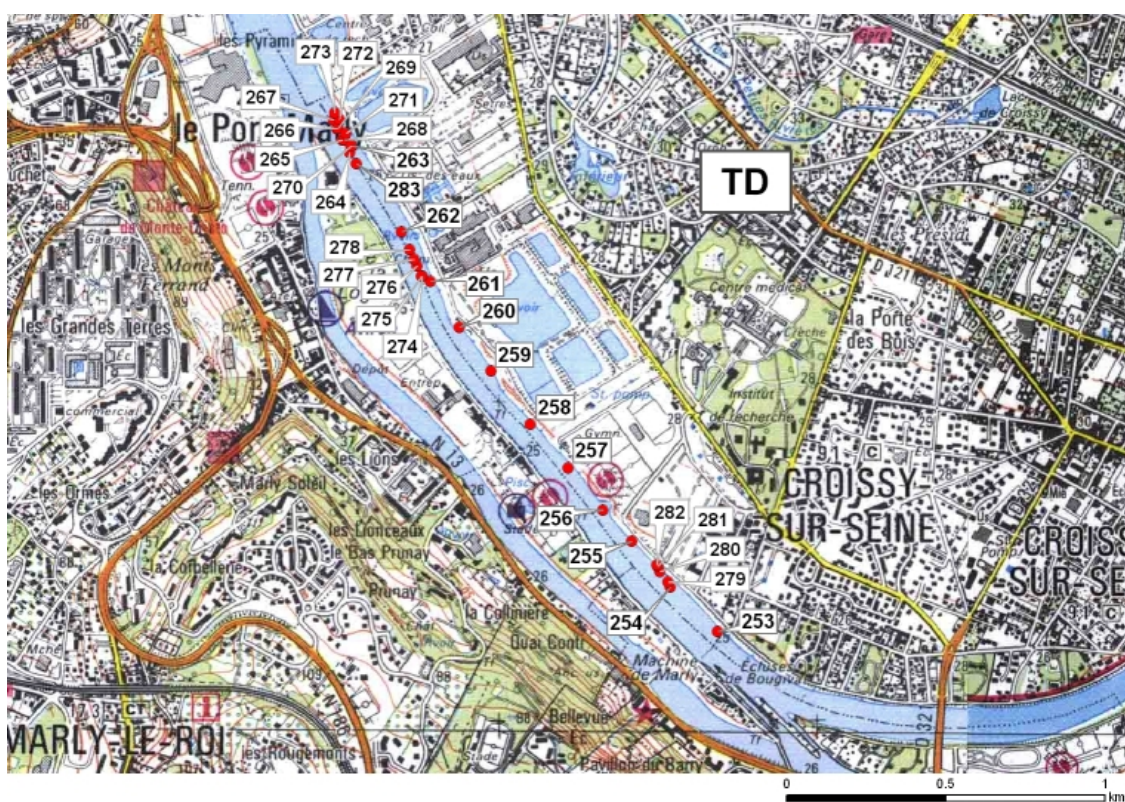


Figure 1.3.d : Carte des points de mesure, série D

1.5. Etendue des taches impactées par le rejet de Clichy

Les données d'oxygène dissous et les données de conductivité (ramenées à 25°C) ont été utilisées telles quelles. L'oxymètre et le conductimètre avaient été calibrés au laboratoire la veille. Les mesures de conductimétrie sont très fiables, de faibles dérives sont possibles pour l'oxygène, mais nous préférons ne pas réajuster la calibration sur le terrain.

Les figures suivantes (figures 1.4a à 1.4d) donnent d'une part les relations entre conductivité et oxygène dissous, d'autre part les relations entre conductivité et points kilométriques. Elles permettent d'illustrer le contexte général de transport et de dispersion des panaches dans lequel le suivi a été réalisé. Ces données d'oxygène et de conductivité sont conformes au schéma général de transport et de dispersion des masses d'eau associé à une consommation progressive de l'oxygène dissous.

On s'attend à ce que le rejet ait une faible conductivité, en raison de la présence de fortes quantités d'eau de pluie. On s'attend aussi au développement d'une zone de déficit en oxygène dans le panache et donc à une relation positive entre oxygène dissous et conductivité. Cependant, cette relation n'est pas statique, même à l'échelle d'une série d'échantillonnage, étant donnée sa durée. Les teneurs en oxygène dissous diminuent très significativement en cours du temps en raison des mêmes processus de dégradation.

Les graphiques présentés ne tiennent pas compte du temps, alors que les masses d'eau continuaient à se déplacer et à évoluer d'un point de vue physico-chimique au cours de chaque étape de suivi. Les données de la série B illustrent très bien les deux phénomènes. Les séries bleues, vertes, rouges puis jaunes ont été collectées chacune de manière quasi-continue de 12:07 à 12:42, puis de 12:58 à 13:05, de 13:29 à 13:35 et enfin de 14:37 à 14:44. Le graphique des conductivités en fonction des points kilométriques montre le mouvement de la masse d'eau, à une vitesse un peu inférieure à 3 km.h⁻¹, difficile à évaluer cependant avec précision car la dispersion influe également sur l'évolution des conductivités, mais du bon ordre de grandeur étant donné les débits estimés au niveau du pont d'Austerlitz.

Les relations portées sur les figures 1.4a à 1.4d sont simplement indicatives. La référence au temps serait indispensable pour une utilisation plus approfondie de ces données, en modélisation par exemple.

A partir de la conductivité moyenne dans le rejet, et de la conductivité mesurée à la station amont en Seine, il est possible d'estimer les pourcentages d'eau de rejet présents aux points les plus centraux de taches tels que nous avons pu les repérer. Ils étaient respectivement de 34%, 24% et 22% dans les séries TB, TC et TD respectivement.

A conductivité égale, donc à proportion sensiblement égale d'eau du rejet et d'eau de Seine, le graphe de l'oxygène dissous en fonction de la conductivité (série B) démontre une assez rapide diminution des teneurs en oxygène dissous, de l'ordre de 0.3 à 0.5 mg.L⁻¹.h⁻¹. En combinant les données des séries B, C et D, pour une conductivité de référence de 440 µS.cm⁻¹, commune aux trois séries, l'oxygène dissous est passé d'environ 7.2 mg.L⁻¹ (série B, vers 12:30), à 5.6 mg.L⁻¹ (série C, vers 19:30) et remonte à 6.8 mg.L⁻¹ (série D, vers 2:00 le 8 août) en raison de la réoxygénation due au barrage de Chatou.

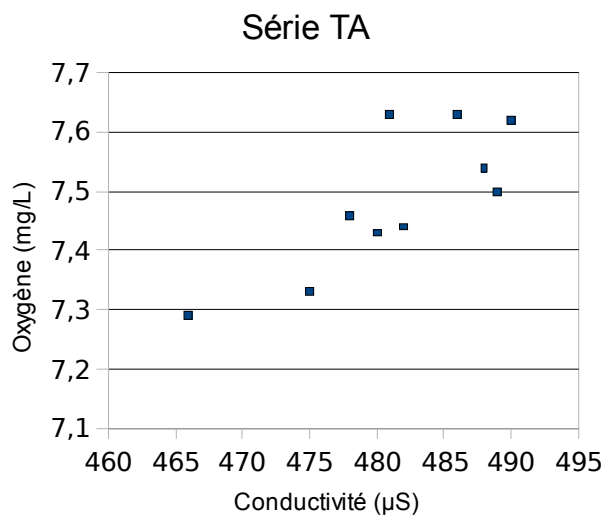


Figure 1.4.a : Relation oxygène conductivité, série A

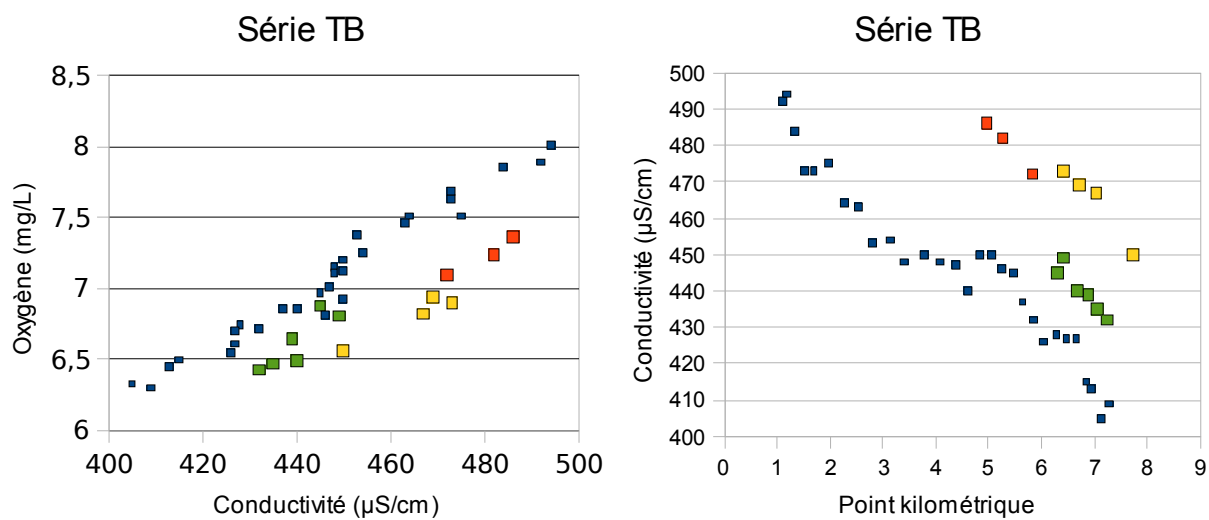


Figure 1.4.b : Relation oxygène conductivité, série B

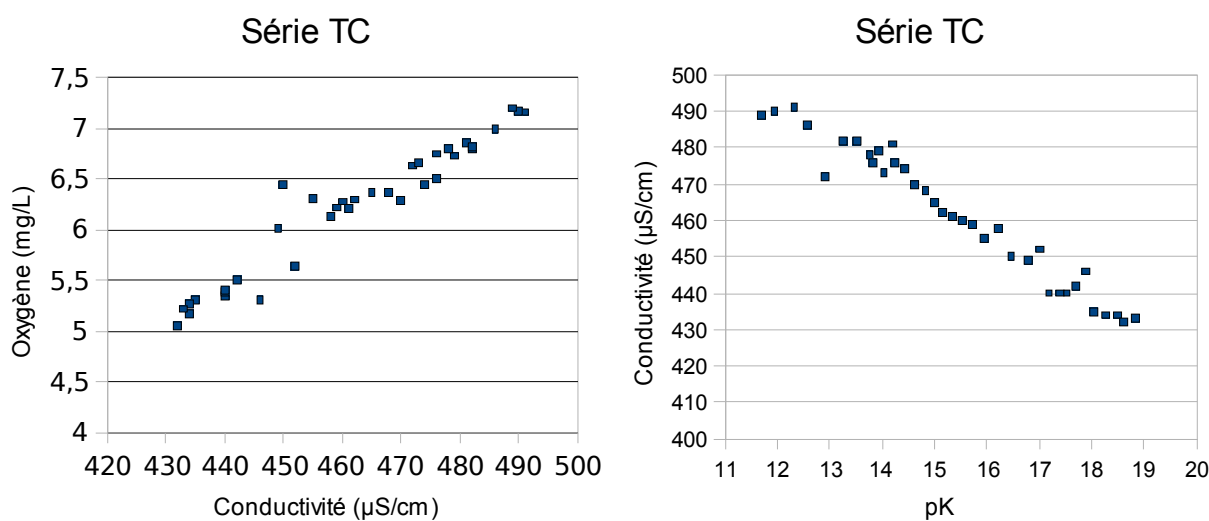


Figure 1.4.c : Relation oxygène conductivité, série C

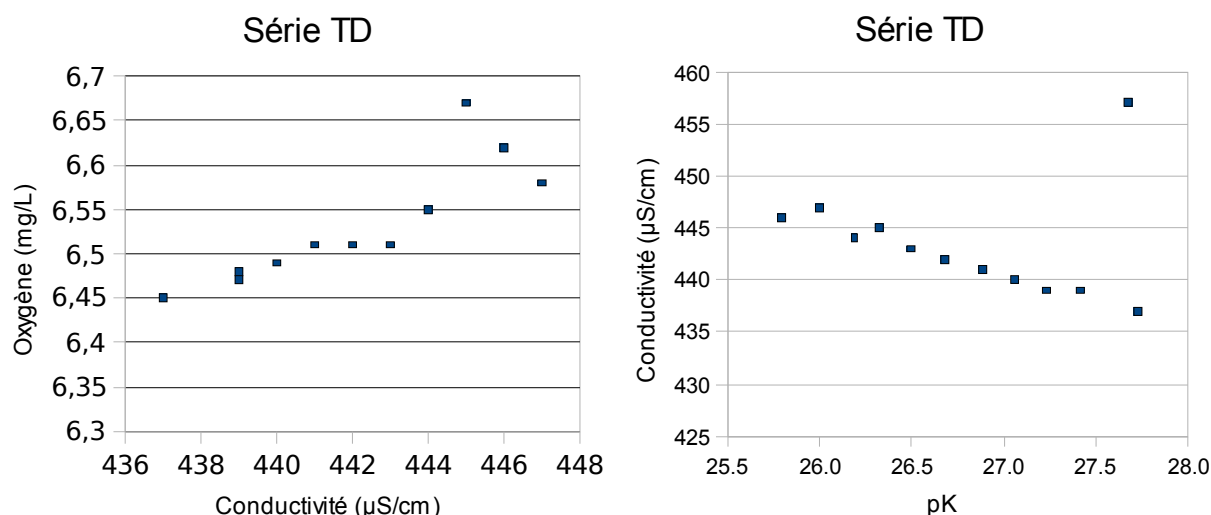


Figure 1.4.d : Relation oxygène conductivité, série D

Le SIAAP nous a aimablement fourni les données du réseau ODES pour les stations de Asnières, Colombes et Chatou (voir figure 1.5). Les deux séries de mesures, sonde en point fixe à Colombes et données terrain au passage en bateau à cette station sont cohérentes à moins de 0.2 mgL^{-1} . Les données acquises à Chatou montrent que le minimum d'oxygène dissous était de 4.84 mg.L^{-1} à 20:45. Le point minimal en oxygène dissous mesuré sur le bateau au cours de la série C était de 5.05 mg.L^{-1} , mesuré à 19:35, 2 kilomètres environ à l'amont du barrage de Chatou. Ceci démontre que le centre de la tache due au rejet de Clichy a bien été atteint dans la série C.

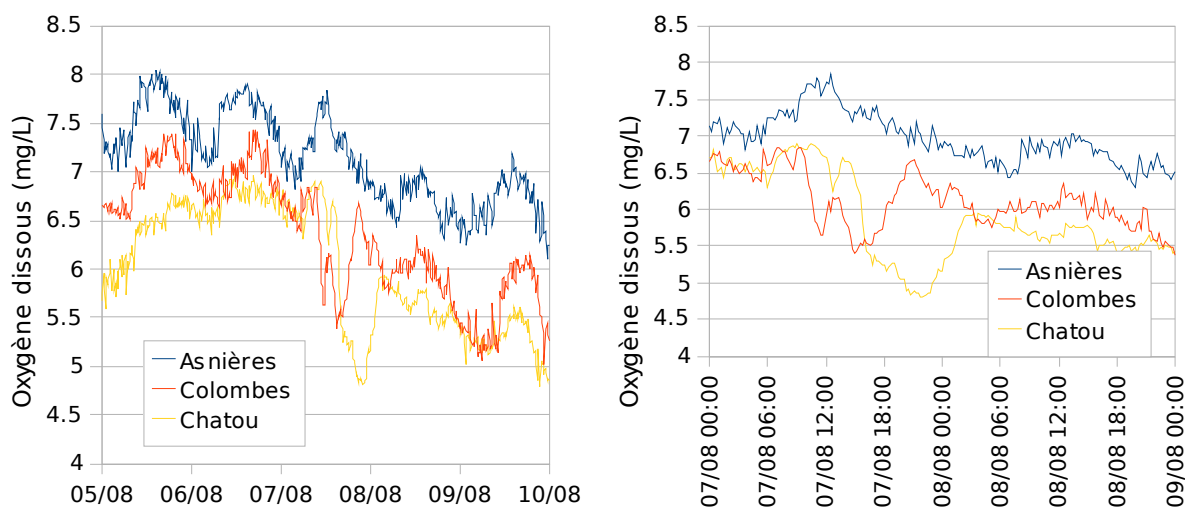


Figure 1.5 : Données collectées par le réseau ODES du SIAAP aux stations d'Asnières, Colombes et Chatou. Une donnée toutes les 30 minutes.

1.6. Caractérisation du déversement

En volume, le déversement du 7 août a été le plus important de l'année 2008, et parmi les plus importants de l'année également en terme de quantité de pollution rejetée.

La figure 1.6 démontre la forte variabilité de la composition du rejet au cours de l'événement. L'échantillon de la première demi-heure est beaucoup plus chargé que tous les autres. Il diffère néanmoins très significativement de la composition des eaux attendue en temps sec. Sa conductivité est près de 2 fois plus faible que la conductivité attendue en temps sec (950 à 1050 µS.cm^{-1} , Zgheib, communication personnelle, pour des données du mois d'octobre 2008, Seidl et al., 1996) alors que la teneur en MES est très élevée, environ 4 fois supérieure aux valeurs attendues par temps sec (210 mg.L^{-1} en moyenne à l'entrée de l'usine

Seine-Centre sur la période 2000-2006, communication SIAAP). Il n'y a pas à notre connaissance de référence récente de carbone organique dissous (COD) sur les eaux usées de ce bassin versant, on peut cependant l'estimer grossièrement à partir de teneurs en DCO dissoute à l'entrée de la station Seine-Centre à environ 30 mg.L⁻¹ de COD. Un rapport 4 entre DCO soluble et COD a été appliqué, en référence aux travaux de Seidl et al. (1996) qui avaient mis en évidence un rapport particulièrement élevé à Clichy, en comparaison d'autres bassins versants unitaires de moindre taille.

Il apparaît donc que le premier échantillon contenait déjà une fraction importante d'eaux de pluie (environ 50%), ainsi qu'une forte quantité de particules probablement issues de l'érosion de dépôts en réseau, voire pour partie issues des eaux de ruissellement. En effet, le mélange d'eau usées de référence à environ 200 mg.L⁻¹ de MES avec une eau de ruissellement exempte de particules aurait occasionné des teneurs en MES de l'ordre de 100 mg.L⁻¹, très largement inférieures à la valeur observée (environ 500 mg.L⁻¹)

Bien que les références de temps sec soient très incertaines, la valeur de COD de 33 mg.L⁻¹ mesurée dans le premier échantillon dépasse très largement la valeur attendue par dilution d'eau usée et d'eau de pluie, et suggère la présence de carbone organique colloïdal également issu des dépôts du réseau.

Par la suite, dès le deuxième échantillon, toutes les teneurs baissent rapidement. La conductivité la plus faible (échantillon n°3) de 143 µS.cm⁻¹ est une des plus faibles jamais mesurées sur le site de Clichy (Seidl et al., 1998, Paffoni, 1994) et témoigne d'une très forte quantité d'eaux de ruissellement. En faisant l'hypothèse que les teneurs en NH₄⁺ dans les eaux de ruissellement sont pratiquement nulles, la relation entre ammonium et conductivité fournit une valeur de référence de conductivité des eaux de ruissellement à l'échelle de tout le bassin versant de Clichy, soit environ 120 µS.cm⁻¹. Sur cette base, il est possible de donner une estimation de la quantité d'eau de ruissellement dans chacun des flacons (figure 1.7a). La fin de l'événement voit une remontée progressive de la conductivité et donc de la fraction d'eau usées, qui doit être expliquée à la fois par la diminution progressive des débits ruisselés sur les surfaces urbaines et l'augmentation du débit de temps sec par rapport aux premières heures du déversement, la journée avançant. La conductivité des derniers échantillons (de l'ordre de 300 µS.cm⁻¹) demeure cependant très inférieure aux valeurs de temps sec. En fin de déversement, les teneurs en COD augmentent progressivement en bon accord avec l'augmentation de la conductivité et du pourcentage estimé d'eaux usées.

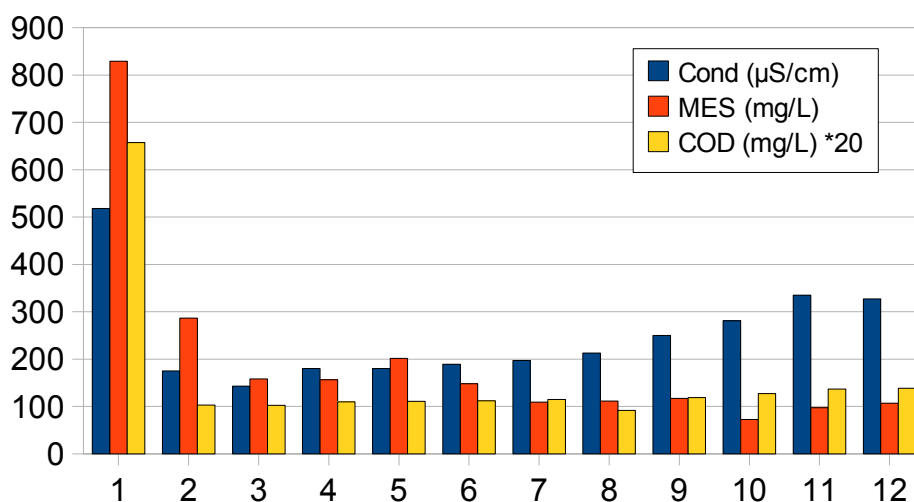


Figure 1.6 : Evolution temporelle des conductivités et MES dans le rejet. Chacun des 12 échantillons a été collecté durant 30 minutes. Le début de l'échantillonnage (et du rejet) a eu lieu à 5:50 le 7 août.

En fonction du pourcentage d'eau de ruissellement estimé et à partir d'une teneur estimée de MES dans les eaux usées de 210 mg.L⁻¹, il est possible d'évaluer la quantité de MES provenant de dépôts dans le réseau (plus probablement) ou du ruissellement. Elle est en moyenne de 90% sur la première partie de l'évènement puis diminue pour atteindre 50% en fin d'évènement (figure 1.7b). Bien que ces estimations soient très incertaines, car les teneurs en MES dans un réseau en temps sec ne sont constantes ni d'un jour à l'autre, ni

même au cours de la journée, ces estimations démontrent la dominance d'apports autres que les eaux usées strictes dans le rejet.

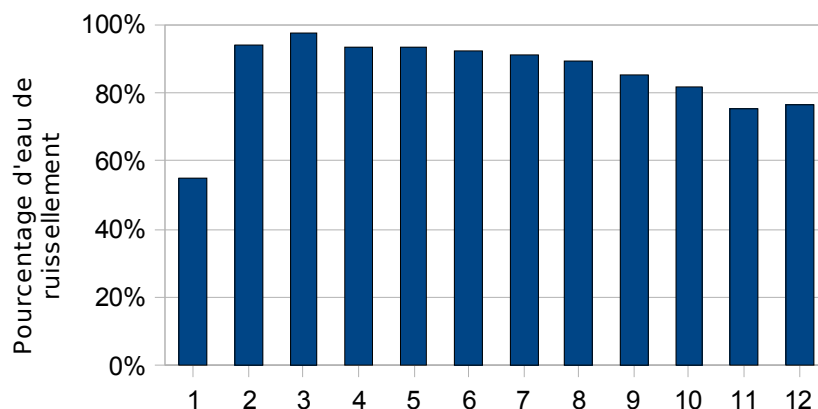


Figure 1.7.a : Pourcentage d'eau de ruissellement estimé dans chacun des échantillons collectés au cours du déversement. Hypothèses de conductivités retenues pour le calcul : eaux de ruissellement à $120 \mu\text{S.cm}^{-1}$, eaux usées à $1000 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

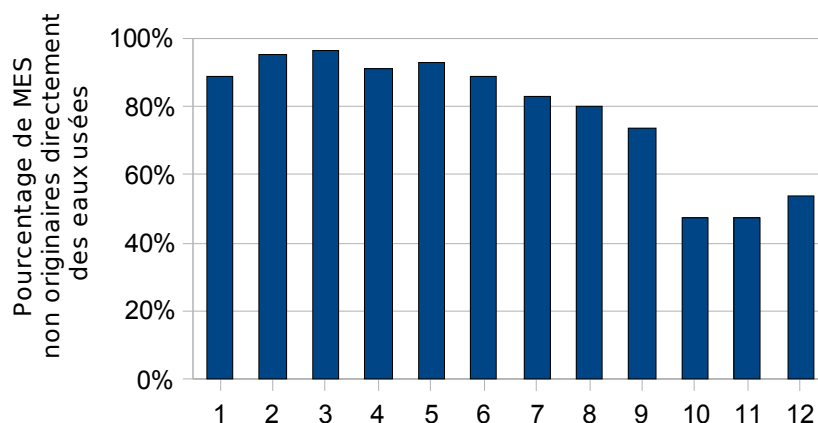


Figure 1.7.b : Pourcentage de MES non originaires des eaux usées dans chacun des échantillons. Hypothèses retenues pour le calcul : 210 mg.L^{-1} de MES dans les eaux usées, et pourcentages d'eau de ruissellement tirés de la figure précédente.

Les cations majeurs (Ca, Mg, K et Na) dans les eaux du rejet sont très bien corrélées à la conductivité et traduisent simplement le mélange de deux types d'eau de concentrations différentes. En extrapolant les droites de mélange à la référence de conductivité de l'eau de ruissellement, on peut donner une composition cationique approchée de l'eau de ruissellement, soit 4 mg.L^{-1} pour Na, 2.5 mg.L^{-1} pour K, $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$ pour Mg, 16 mg.L^{-1} pour Ca.

1.7. Analyse du mélange des masses d'eau en Seine

Les paramètres majeurs analysés, notamment les cations, permettent une analyse plus approfondie du transfert et du mélange des masses d'eau que les seules données de conductivité. Comme les échantillons ont été collectés en différents points du panache, il est important d'évaluer si l'évolution des caractéristiques des eaux rejetées en cours d'événement restent visible après mélange et transit du panache en Seine, ou s'il est possible de simuler toutes les concentrations mesurées dans le panache comme le mélange de deux termes sources seulement, une eau de Seine de référence et une eau de rejet de référence. En particulier, bien que l'échantillonnage en Seine ait été restreint à la deuxième partie du panache impacté, faire l'hypothèse que seule la deuxième moitié du rejet est à prendre en considération pour estimer le terme source "rejet" serait méconnaître l'importance des phénomènes de dispersion dans le milieu.

La figure suivante (figure 1.8) présente les relations à la conductivité de deux cations majeurs, le Na⁺, monovalent, réputé lié aux sources de pollution, et le Ca²⁺, di-valent, naturellement très présent en Seine pour des raisons géologiques. Sur ces graphiques ont également été portées des "valeurs représentatives" du rejet, la moyenne des teneurs pondérées par les volumes pour tout le rejet, pour tout le rejet sauf le premier échantillon, très différent des autres, et pour la deuxième moitié du volume rejeté.

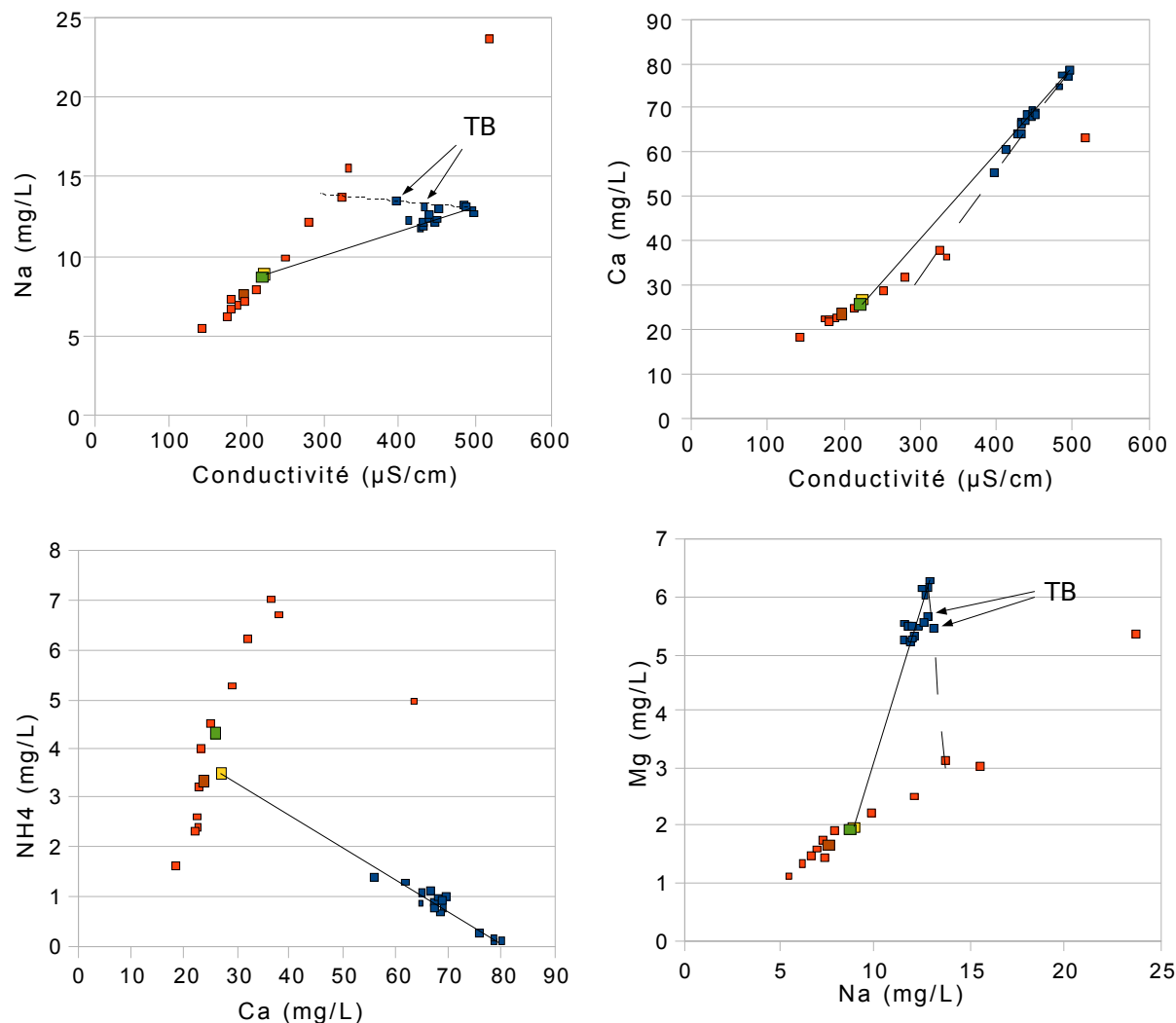


Figure 1.8. : Analyse par des droites de conservativité des teneurs en cations majeurs dans le panache après déversement. En jaune : le point moyen "rejet" proportionnel au débit. En vert: deuxième partie du rejet seulement. En brun : échantillon initial exclu. Les droites de dilution passant par le point TB ont été ajoutées en pointillé.

Les deux figures ci-dessus montrent que le calcium (il en serait de même pour le magnésium) n'apporte que peu d'information complémentaire vis à vis de la conductivité, alors que le sodium, en association à la conductivité, permet de beaucoup mieux différencier la source "eau usée" plus ou moins diluée par les eaux de ruissellement dans le rejet et la source "eau de Seine". Les erreurs de mesures sur le Na sont de 3 à 4 %, soit 0,4 mg.L⁻¹ pour l'eau de Seine, elles sont inférieures à 1% pour la conductivité. Elles sont également de 3 à 4 % pour le calcium, soit 3 mg.L⁻¹ environ en eau de Seine. L'ammonium (NH₄⁺) est également un ion très intéressant car presque absent de l'eau de Seine, en comparaison des eaux déversées, mais il est potentiellement réactif (formation d'ammonium par la dégradation des matières organiques -l'accroissement du déficit en oxygène est une preuve évidente de l'effectivité du processus-, et éventuellement nitrification).

L'examen soigné de ces données permet de mettre en évidence un pôle "eau de Seine" de teneur en calcium et de conductivité élevée, représenté par les deux échantillons de la série TA, prélevés à l'amont de Clichy, et l'échantillon surface "amont de la masse d'eau" de la série TC dont la conductivité est également élevée. A

partir de cette référence, les autres échantillons s'alignent raisonnablement sur une droite de mélange conservatif passant par le point moyen constitué par le mélange de tous les échantillons collectés dans le rejet en proportion du débit rejeté. Les diverses incertitudes de mesures ne permettent guère de décider à partir des cations si un échantillon moyenné représentatif du rejet est à préférer aux autres. On travaillera donc dans la suite en utilisant comme référence l'échantillon le plus complet, soit l'échantillon moyen proportionnel aux débits représentatif de tout le déversement. L'utilisation de ce terme de référence permet effectivement de simuler le mélange conservatif de traceurs. Tout écart à une droite de mélange, fondée sur le terme de référence "eau de rejet" et sur l'échantillon moyen pondéré par les débits et le terme de référence "Seine" au point TA, pourra être interprété par la suite comme la trace d'un processus de transformation.

Quelques points néanmoins, dans la série TB, se distinguent de l'ensemble. En regard de l'échelle formée par tous les échantillons du rejet, ils correspondraient à une partie du rejet avec une moindre dilution par de l'eau de ruissellement. Parmi ces points hors-norme, figure notamment le point de surface central de la série TB, dont la teneur en MES était exceptionnelle (75 mg.L^{-1}), alors que plus généralement tous les échantillons de la série TB ont des teneurs en MES plus élevées que les autres séries. Une autre particularité des points de la série TB est un rapport Ca/Mg plus faible (voir tableau 1.2), et particulièrement faible pour le point de surface central ($\text{Ca/Mg} = 9.8$). Le fait que les rapports Ca/Mg soient toujours inférieurs à la fois aux rapports en Seine et aux rapports dans le rejet laisserait entendre qu'une partie du calcium pourrait précipiter, éventuellement en raison de la présence d'une quantité plus importante de particules dans la Seine. Une autre hypothèse est que, les points TB, en premier lieu le point TB de surface central, soient alimentés par une source d'eau de rejet plus concentrée en Na (a priori parfaitement conservatif) que le rejet moyen. Nous ne pouvons donc pas exclure une autre source d'eaux usées très localement. Il est peu probable que la fin du rejet de Clichy (pointé par la droite de conservativité passant par TB), plus concentré en eaux usées, soit la source unique des eaux de rejet présentes en TB étant donné les faibles débits à Clichy en fin de rejet.

Tableau 1.2. : Valeurs moyennes des rapports Ca/Mg (dissous) dans le panache du rejet et dans les eaux du rejet.

	TA	TB	TC	TD	Rejet Clichy
Rapport Ca/Mg (g/g)	12.5 ± 0.1	10.9 ± 0.7	11.9 ± 0.3	11.9 ± 0.2	variable, 11.8 dans le premier échantillon, de 12.2 à 16.7 pour les autres

L'analyse ci-dessus a donc permis de valider (mis à part le point TB en surface central) qu'un modèle de mélange avec deux termes sources "eau de Clichy" et "eau de Seine" parvenait à bien expliquer les teneurs observées pour tous les éléments réputés conservatifs.

1.8. Devenir des composés majeurs réactifs, carbone organique, MES et ammonium

Mis à part l'échantillon TB de surface central, tous les échantillons collectés en Seine ont des teneurs en MES nettement inférieures à ce qui pourrait être prédit par un mélange entre la source "eau de Seine" et la source "rejet de Clichy" (figure 1.9). La perte de MES est, comme on pouvait l'attendre, plus forte pour les séries TC et TD que pour la série TB. Certaines valeurs en TC et TD sont même nettement inférieures à celles de la série TA, à l'amont du rejet. La sédimentation est donc effectivement très importante.

Ammonium et COD sont très conservatifs, alors que ce sont des composés biogéniques réactifs. La quantité d'oxygène manquant à Chatou, suite au déversement, est pur l'exemple supérieure à 1 mg.L^{-1} , comme en témoignent les données du réseau ODES. Une telle consommation d'oxygène, étant donnés les rapports DCO/carbone usuels et les rendements de croissance connus des bactéries hétérotrophes correspondrait à une consommation de carbone, transformé en biomasse et en CO_2 , d'environ 0.5 mg.L^{-1} . Force est de constater (figure 1.10) que le compte n'y est pas : le déficit attendu de 0.5 mg.L^{-1} de COD à Chatou n'est pas apparent. Il est probable qu'une fraction significative du carbone consommé en Seine par les bactéries hétérotrophes est d'origine particulaire, ou qu'une partie du carbone particulaire se dissocie après rejet pour ré-alimenter le pool dissous. Le même type de bilan, tenant compte de la composition moyenne des matières organiques dégradées en Seine après rejet, donnerait une production d'ammonium inférieure à 0.1 mg.L^{-1} à Chatou, ce qui reste trop faible pour être détecté à partir du jeu de données.

On note en outre que les données de COD confirment l'intérêt de choisir l'échantillon moyen pondéré par les débits comme référence du rejet. Les deux autres points de référence testés amèneraient à conclure à une production de COD de prêt de 2 mg.L^{-1} , par rapport aux teneurs mesurées dans le rejet, alors qu'une décroissance est attendue (figure 1.10).

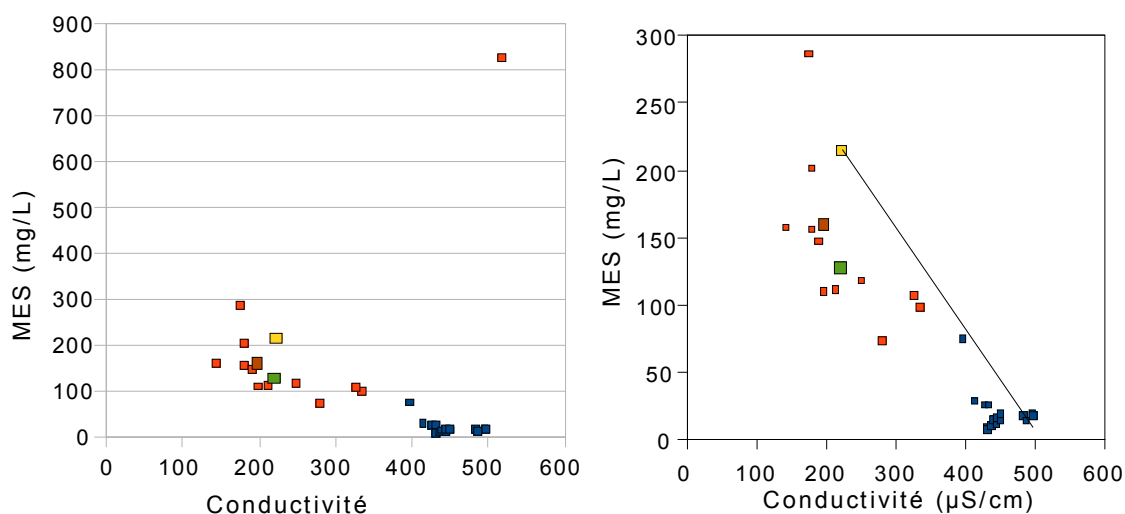


Figure 1.9. : Relation conductivité/MES pour les échantillons du rejet et de la Seine. La figure de droite présente les mêmes données que la figure de gauche, mais avec une échelle des ordonnées raccourcie

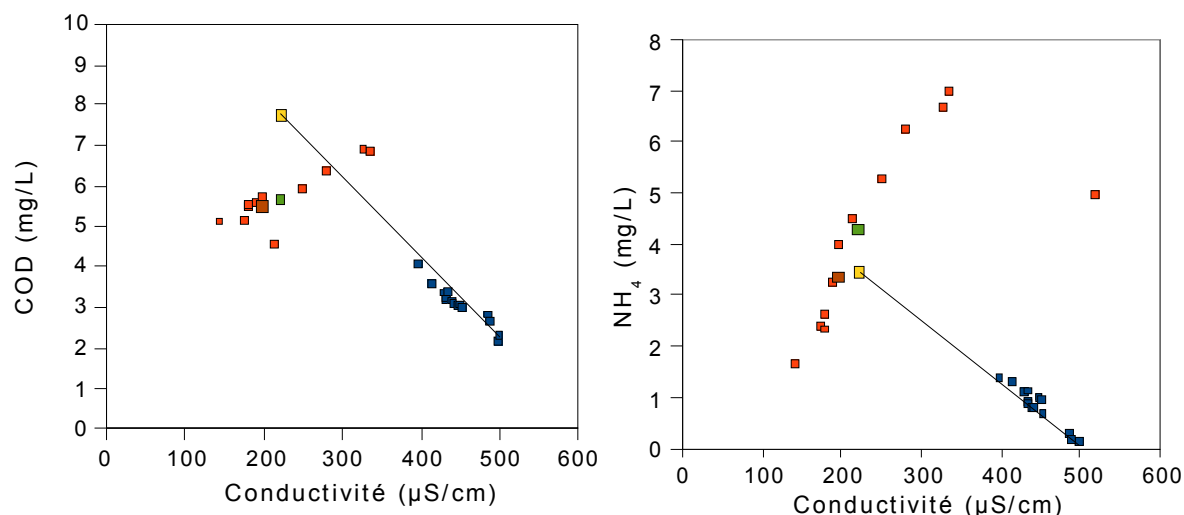


Figure 1.10. : Relations entre les paramètres directement liés au devenir de la matière organique et la conductivité

2. Comportement des métaux

2.1 Méthodes

Les flacons en polyéthylène (Nalgène®, col large) servant à la collecte des échantillons sur le bateau (1L pour la fraction dissoute et 2L pour la fraction particulaire) ont été préalablement lavés par remplissage par HNO_3 5 % pendant 24 à 48 heures puis rinçage abondant à l'eau ultra-pure, égouttage rapide et fermeture. Les flacons ont été emballés individuellement dans deux sacs en polyéthylène puis transportés et stockés sur le site en bacs fermés.

Le traitement des échantillons a eu lieu dans le Hall Technologique du SIAAP à Colombes, dans l'heure suivant le retour des flacons.

Fraction dissoute : filtration seringue 0.45 μm (acétate de cellulose) de 3 flacons de 50 ml (type Falcon) ; 2 flacons ont été acidifiés à $\text{pH}=1$ par HNO_3 ultrapur Normaton II distribué au compte-gouttes. Le troisième flacon (non acidifié) a été utilisé immédiatement pour les mesures en électrochimie. Une aliquote de 50 ml a été filtrée sur filtre à seringue (0,45 μm , PES) et acidifiée avec HCl ultra-pur (dosage de Hg). Le restant du flacon a été filtré sur kit (nitrate de cellulose, 0,45 μm) pour les DGT. Une aliquote de ce filtrat a été prélevée et acidifiée (HNO_3). Tous les filtrats ont été stockés à 4°C jusqu'à analyse.

Fraction particulaire (MES) : filtration de 2 L sur QMA (filtres en fibre de quartz). Le filtre obtenu a été déposé dans une boîte de Petri. Au moins un blanc de chaque système de filtration a été réalisé avec de l'eau ultra-pure transportée sur place dans les mêmes flacons que ceux servant à l'échantillonnage.

Un échantillon « collecteur moyen » a été reconstitué sur la base des informations sur les débits du rejet. Il a été traité à l'identique des 12 flacons du collecteur automatique.

Les filtres ont été séchés à 40°C pendant 24 heures et pesés. Une série de filtres vierges a été séchée et pesée pour obtenir la masse moyenne du filtre. Chaque filtre, y compris des blancs réalisés sur place et des filtres vierges, a été introduit dans un tube en Téflon. La procédure de digestion est celle utilisée pour les sédiments (Priadi et al., ce volume).

La fraction labile des métaux dissous a été mesurée par la technique du gradient de diffusion en couche mince (DGT) (Davison et Zhang 1994). Cette technique permet d'estimer une concentration en métal inorganiques et faiblement complexé aux MOD dans une solution. Les eaux de Seine aux points A, B, C et D, prélevées en surface et en profondeur ont été filtrées sur place, puis ramenées au Cemagref d'Antony. Dans chaque échantillon de 500 mL, deux DGT ont été déployées pendant 24 heures dans les eaux filtrées agitées. Des prélèvements d'eau ont été réalisés en début et en fin d'exposition pour la mesure de la concentration en métal total dissous. Une concentration en métal labile a été estimée à partir des teneurs en métaux accumulés dans la résine des DGT.

2.2. Résultats

Ils sont présentés dans les trois tableaux ci-après.

Tableau 2.1. : Concentration dans la fraction dissoute ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les eaux de Seine après rejet et dans les eaux rejetées (série "coll")

	V	Zn	Cu	Ni	Pb	Sb	Cd
Ta surf	1,10 \pm 0,06	55,4 \pm 2,8	1,57 \pm 0,08	1,15 \pm 0,06	0,11 \pm 0,01	0,34 \pm 0,02	0,005 \pm 0,001
Ta fond	1,09 \pm 0,05	57,3 \pm 2,9	1,61 \pm 0,08	1,50 \pm 0,07	0,11 \pm 0,01	0,33 \pm 0,02	0,009 \pm 0,001
Tb surf	1,80 \pm 0,09	52,5 \pm 2,6	2,32 \pm 0,12	2,87 \pm 0,14	0,57 \pm 0,03	0,88 \pm 0,04	0,020 \pm 0,001
Tb fond	1,31 \pm 0,07	80,1 \pm 4,0	2,21 \pm 0,11	1,66 \pm 0,08	0,52 \pm 0,03	0,52 \pm 0,03	0,019 \pm 0,001
Tc surf	1,35 \pm 0,07	33,5 \pm 1,7	2,20 \pm 0,11	1,67 \pm 0,08	0,63 \pm 0,03	0,54 \pm 0,03	0,027 \pm 0,001
Tc fond	1,36 \pm 0,07	39,7 \pm 2,0	2,24 \pm 0,11	1,77 \pm 0,09	0,65 \pm 0,03	0,52 \pm 0,03	0,032 \pm 0,002
Td surf	1,35 \pm 0,07	27,5 \pm 1,4	1,96 \pm 0,10	1,69 \pm 0,08	0,45 \pm 0,02	0,51 \pm 0,03	0,021 \pm 0,001
Td fond	1,33 \pm 0,07	27,2 \pm 1,4	1,97 \pm 0,10	1,64 \pm 0,08	0,45 \pm 0,02	0,54 \pm 0,03	0,020 \pm 0,001
coll moyen	1,49 \pm 0,07	149,1 \pm 7,5	5,33 \pm 0,27	1,39 \pm 0,07	4,09 \pm 0,20	1,18 \pm 0,06	0,043 \pm 0,002
coll 1	1,08 \pm 0,05	193,1 \pm 9,7	5,02 \pm 0,25	1,68 \pm 0,08	2,76 \pm 0,14	1,50 \pm 0,08	0,047 \pm 0,002
coll 2	1,72 \pm 0,09	160,6 \pm 8,0	6,19 \pm 0,31	0,99 \pm 0,05	8,24 \pm 0,41	1,00 \pm 0,05	0,089 \pm 0,004
coll 3	1,39 \pm 0,07	219,0 \pm 10,9	6,96 \pm 0,35	0,99 \pm 0,05	7,88 \pm 0,39	1,00 \pm 0,05	0,059 \pm 0,003
coll 4	1,40 \pm 0,07	261,5 \pm 13,1	8,50 \pm 0,43	1,08 \pm 0,05	6,93 \pm 0,35	0,98 \pm 0,05	0,066 \pm 0,003
coll 5	1,41 \pm 0,07	259,3 \pm 13,0	8,57 \pm 0,43	1,24 \pm 0,06	5,31 \pm 0,27	0,95 \pm 0,05	0,096 \pm 0,005
coll 6	1,43 \pm 0,07	265,1 \pm 13,3	8,25 \pm 0,41	1,13 \pm 0,06	5,10 \pm 0,26	0,89 \pm 0,04	0,104 \pm 0,005
coll 7	1,61 \pm 0,08	277,5 \pm 13,9	8,85 \pm 0,44	1,14 \pm 0,06	6,16 \pm 0,31	0,99 \pm 0,05	0,102 \pm 0,005
coll 8	1,55 \pm 0,08	288,3 \pm 14,4	9,59 \pm 0,48	1,15 \pm 0,06	5,48 \pm 0,27	1,00 \pm 0,05	0,096 \pm 0,005
coll 9	1,54 \pm 0,08	214,7 \pm 10,7	8,64 \pm 0,43	1,32 \pm 0,07	4,61 \pm 0,23	1,01 \pm 0,05	0,085 \pm 0,004
coll 10	1,63 \pm 0,08	175,5 \pm 8,8	8,81 \pm 0,44	1,43 \pm 0,07	4,28 \pm 0,21	1,07 \pm 0,05	0,082 \pm 0,004
coll 11	1,61 \pm 0,08	185,2 \pm 9,3	9,23 \pm 0,46	1,52 \pm 0,08	3,76 \pm 0,19	1,07 \pm 0,05	0,081 \pm 0,004
coll 12	1,71 \pm 0,09	137,5 \pm 6,9	8,90 \pm 0,45	1,55 \pm 0,08	3,12 \pm 0,16	1,14 \pm 0,06	0,056 \pm 0,003

Tableau 2.2 : Concentration dans la fraction particulaire ($mg.kg^{-1}$) pour les éléments majeurs

	Mg		Al		Ca		Ti	
Ta surf	9296	±930	38013	±3801	120835	±12084	2793	±279
Ta fond	10313	±1031	40247	±4025	93395	±9339	2924	±292
Tb surf	7699	±770	32463	±3246	95909	±9591	2693	±269
Tb fond	7214	±721	32186	±3219	120252	±12025	2720	±272
Tc surf	17515	±1751	69059	±6906	218815	±21881	4424	±442
Tc fond	6184	±618	35983	±3598	114803	±11480	2559	±256
Td surf	8344	±834	34261	±3426	96788	±9679	2416	±242
Td fond	7550	±755	36255	±3625	120174	±12017	2702	±270
coll moyen	8010	±801	16075	±1607	75662	±7566	2139	±214
coll 1	5819	±582	15442	±1544	74078	±7408	1981	±198
coll 2	5110	±511	13540	±1354	84059	±8406	1871	±187
coll 3	4476	±448	13641	±1364	93202	±9320	2052	±205
coll 4	4362	±436	12026	±1203	76375	±7638	1400	±140
coll 5	4626	±463	12517	±1252	67256	±6726	2603	±260
coll 6	5780	±578	9398	±940	62325	±6233	1248	±125
coll 7	4074	±407	10881	±1088	61760	±6176	1781	±178
coll 8	5292	±529	15855	±1585	76503	±7650	2105	±210
coll 9	5677	±568	17547	±1755	86522	±8652	3213	±321
coll 10	6150	±615	17502	±1750	75769	±7577	2528	±253
coll 11	6111	±611	17056	±1706	85650	±8565	2382	±238
coll 12	1711	±171	4668	±467	23244	±2324	656	±66

Tableau 2.3 : Concentration dans la fraction particulaire ($mg.kg^{-1}$) pour les éléments en traces

	V		Zn		Cu		Ni		Pb		Sb		Cd	
Ta surf	32,6	±3.3	863	±86	280	±28	18	±2	226	±23	13,7	±1,4	2,7	±0,3
Ta fond	<LQ		1080	±108	254	±25	<LQ		200	±20	8,2	±0,8	3,5	±0,3
Tb surf	32,7	±3.3	4319	±432	300	±30	25	±2	316	±32	22,1	±2,2	3,7	±0,4
Tb fond	43,0	±4.3	1914	±191	363	±36	21	±2	407	±41	14,2	±1,4	3,9	±0,4
Tc surf	36,4	±3.6	708	±71	151	±15	10	±1	175	±18	5,8	±0,6	2,0	±0,2
Tc fond	51,7	±5.2	916	±92	199	±20	24	±2	223	±22	7,2	±0,7	2,6	±0,3
Td surf	29,8	±3.0	1163	±116	205	±21	19	±2	238	±24	6,6	±0,7	5,2	±0,5
Td fond	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
coll moyen	8,7	±0.9	4091	±409	533	±53	27	±3	717	±72	16,1	±1,6	4,7	±0,5
coll 1	21,7	±2.2	2308	±231	507	±51	20	±2	461	±46	10,2	±1,0	3,6	±0,4
coll 2	23,3	±2.3	3245	±324	382	±38	25	±3	560	±56	8,9	±0,9	2,6	±0,3
coll 3	24,5	±2.4	3856	±386	341	±34	19	±2	801	±80	12,4	±1,2	3,5	±0,4
coll 4	19,0	±1.9	2707	±271	372	±37	16	±2	452	±45	9,8	±1,0	2,9	±0,3
coll 5	20,7	±2.1	3392	±339	440	±44	18	±2	515	±52	9,8	±1,0	5,4	±0,5
coll 6	16,1	±1.6	3033	±303	1353	±135	22	±2	566	±57	7,4	±0,7	2,9	±0,3
coll 7	28,1	±2.8	3614	±361	355	±35	17	±2	478	±48	12,6	±1,3	3,4	±0,3
coll 8	22,4	±2.2	4256	±426	694	±69	25	±3	948	±95	20,1	±2,0	5,5	±0,6
coll 9	26,6	±2.7	3649	±365	495	±50	23	±2	588	±59	18,5	±1,9	5,5	±0,6
coll 10	26,0	±2.6	3959	±396	512	±51	28	±3	684	±68	17,5	±1,7	5,0	±0,5
coll 11	34,9	±3.5	1204	±120	544	±54	21	±2	656	±66	10,0	±1,0	5,2	±0,5
coll 12	8,1	±0.8	1064	±106	209	±21	7	±1	244	±24	6,3	±0,6	1,8	±0,2

2.3. Teneurs en métaux dans le rejet

L'évolution des teneurs dans les eaux du rejet reflète (1) l'arrivée d'une eau de type « eau usée », (2) la dilution par la pluie (montée du zinc dissous par exemple après 2 heures), (3) le retour vers une eau de type

« eau usée » comme le montre la chute du zinc, avec un maintien des concentrations en cuivre dissous (figure 2.1).

Plus en détails, les relations à la conductivité montrent des éléments intéressants quant au comportement des métaux dissous rejetés au cours de cet épisode de rejet de temps de pluie d'un réseau unitaire. Le nickel, comme l'antimoine, sont positivement corrélés à la conductivité, et donc à la quantité d'eaux usées présentes dans l'échantillon. A partir de cette corrélation, on peut estimer une référence de concentration du terme source qu'on qualifiera de "eaux de ruissellement" dans le mélange à Clichy, sans pour autant ignorer le fait que ce terme source, pour des composés réactifs comme la plupart des métaux, intègre de probables processus d'échange dissous-particulaire au sein du réseau. L'absence d'échantillon presque entièrement constitué d'eau usée ne permet pas de d'évaluer le terme de référence en eau usée. Ces concentrations de référence "eau de ruissellement" dissoute sont de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le nickel et $0.9 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'antimoine. Dans le cas du plomb, la tendance est inverse, avec une décroissance des teneurs dissoutes avec le pourcentage d'eau usée dans l'échantillon, ce qui témoigne de l'importance des apports de cet élément par les phénomènes de ruissellement y compris des phénomènes d'échange particulaire/dissous dans le réseau déjà décrits pour d'autres métaux. La concentration de référence de "ruissellement" est d'environ $8 \mu\text{g.L}^{-1}$ de plomb dissous.

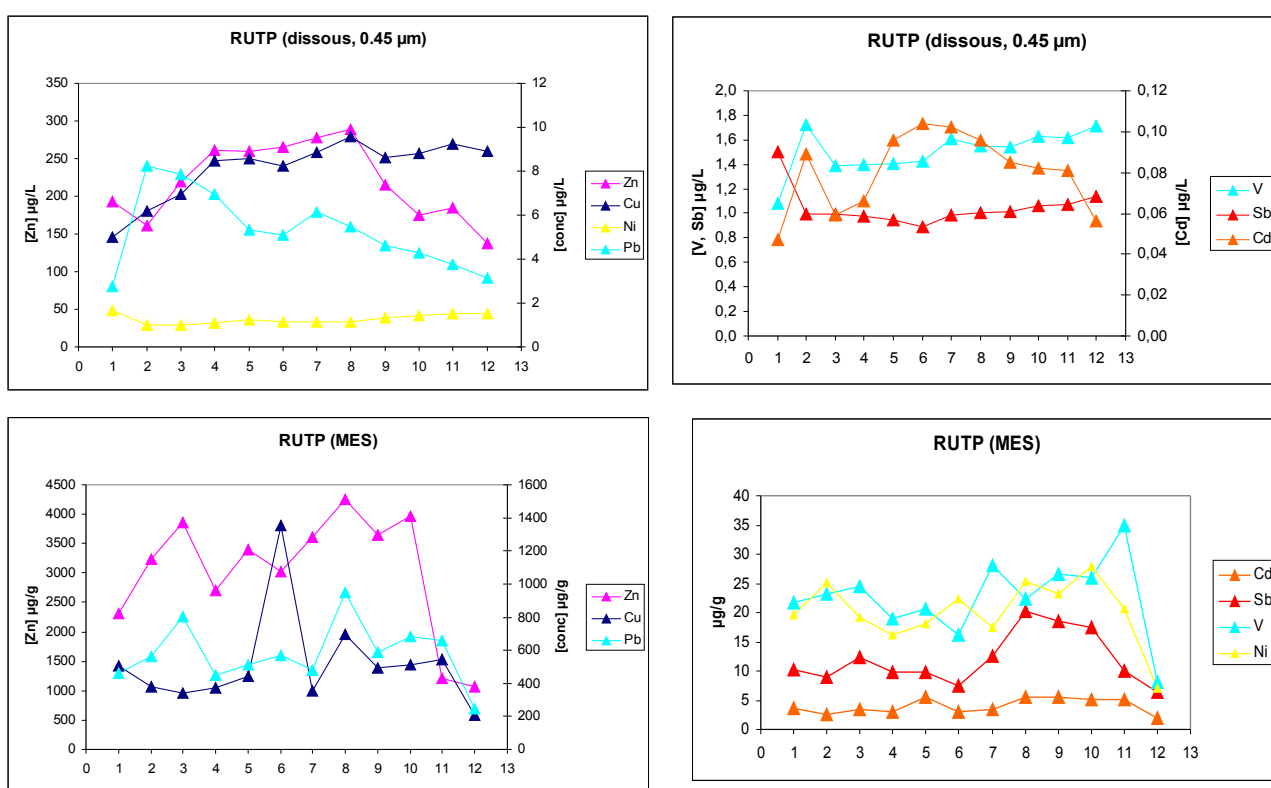


Figure 2.1 : Teneurs en métaux dans les eaux et des MES du rejet

Pour les autres métaux, les tendances sont plus difficiles à décèler, et il faut examiner l'évolution des teneurs au cours de l'événement, et non plus seulement une corrélation à la conductivité pour l'ensemble de l'événement. Dans le cas du cuivre, les trois premiers échantillons montrent des teneurs en cuivre dissous plus faibles, par la suite les concentrations sont sensiblement constantes, de l'ordre de 8 à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces éléments plaideraient pour des termes sources identiques pour les eaux de ruissellement et l'eau usée, mais avec une tendance à l'adsorption du cuivre en présence de fortes quantités de MES.

Dans le cas du zinc, les trois premiers échantillons perturbent également l'ordonnement des suivants. Comme pour le plomb, les neuf derniers échantillons sont raisonnablement corrélés à la conductivité avec une pente décroissante, qui indique une forte contribution du pôle ruissellement avec une valeur de référence qui serait de l'ordre de $330 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Zinc dissous. La situation du cadmium se rapproche de celle du zinc, avec un terme source qui serait d'environ $0.12 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cadmium dissous. Pour le vanadium, aucune tendance n'est décelable.

Pour deux métaux, le nickel et l'antimoine, le terme source "eau usée" est un donc peu plus concentré que le terme source "eau de ruissellement". Au contraire, le terme source "eau de ruissellement" est très élevé pour le plomb alors qu'il est très faible pour les eaux usées. Il est assez paradoxal que le plomb, connu pour sa forte affinité pour les particules, apparaisse finalement peu réactif (corrélé à la conductivité). Le zinc et le cadmium ont également des termes sources "eau de ruissellement" nettement plus élevés, mais à la différence du plomb, les premiers échantillons, les plus chargées en MES témoignent d'une réactivité plus forte, alors que la dilution d'une source ruissellement et d'une source d'eau usée explique raisonnablement bien la fin du rejet.

On rappellera finalement que l'analyse en termes de mélange de source reste très simplificatrice dans son concept, et que des processus plus complexes (variabilité des termes sources au cours de l'événement, processus d'échange et de transformation en réseau) peuvent se compenser pour donner un signal apparemment conservatif.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence de tendances visibles entre les teneurs en métaux des particules et le pourcentage de particules ne venant pas des eaux usées, afin d'identifier ce qui pourrait être une terme source de particules venant du réseau en temps de pluie. Les échantillons 2 et 3 dans la série des teneurs dans le rejet de temps de pluie contiendraient plus de 95% de particules qui ne sont pas dues aux eaux usées présentes à ce moment dans les eaux rejetées.

Plusieurs études menées dans le cadre du programme OPUR ont été consacrées aux teneurs en métaux dans les eaux usées de temps sec et de temps de pluie. Le travail de thèse de Mounira Kafi-Benyahia notamment (Kafi-Benyahia, 2006, Kafi et al., 2008) propose des ordres de grandeurs des concentrations totales, des concentrations de métaux sur les particules et des pourcentages dissous à Clichy. Les résultats obtenus ici sont dans les fourchettes attendues, étant donnée la variabilité des résultats obtenus d'un événement à l'autre démontrée par les auteurs précédemment cités.

2.4 Evolution des teneurs dissoutes dans le panache

Les teneurs observées dès le point A (avant le rejet) montrent que la Seine était déjà impactée par des rejets en amont, notamment pour le zinc dont les teneurs de l'ordre de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ au point A sont extrêmement élevées par rapport aux références de temps sec dans Paris (quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$, voir rapport Benedetti et al. dans ce volume).

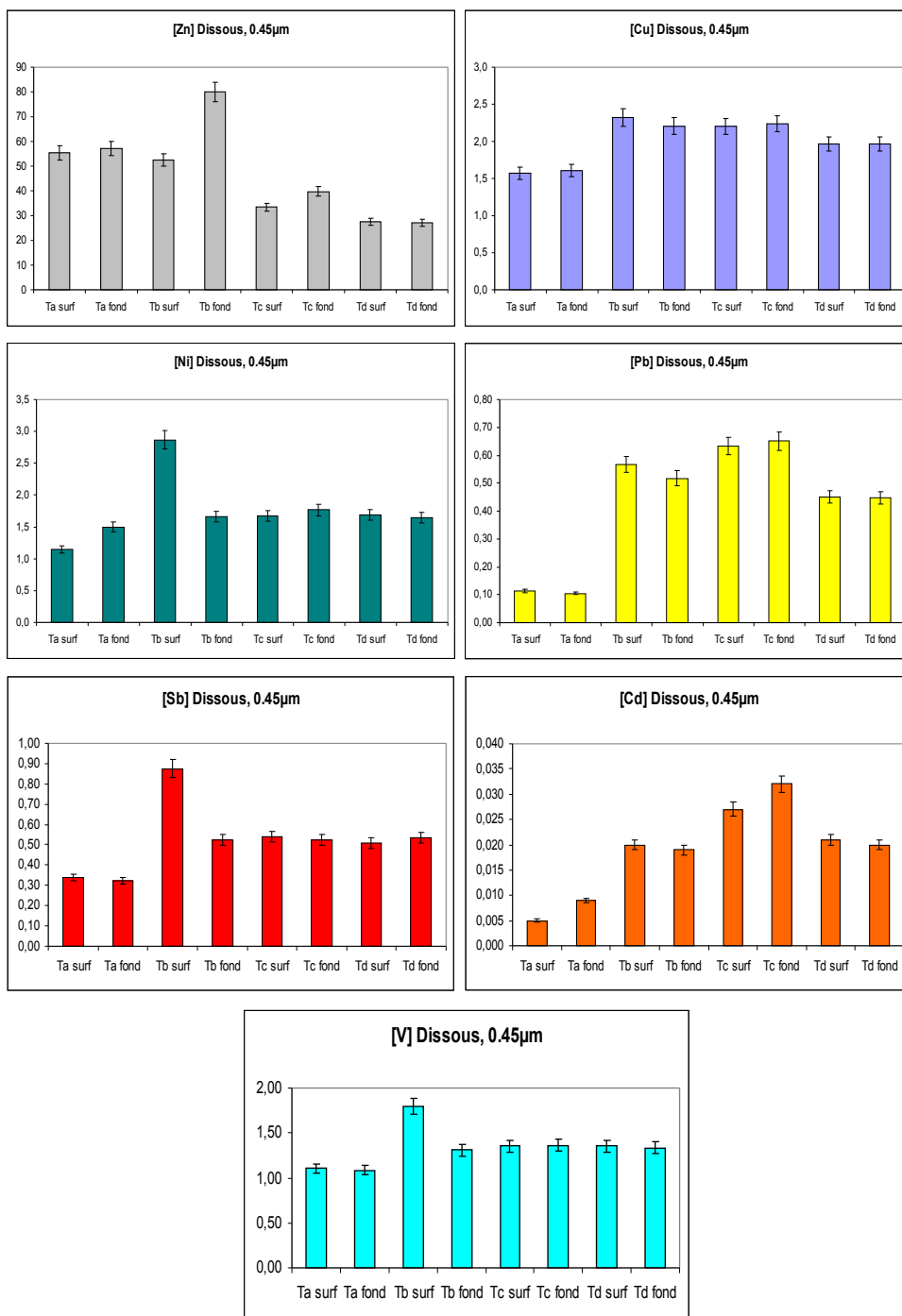
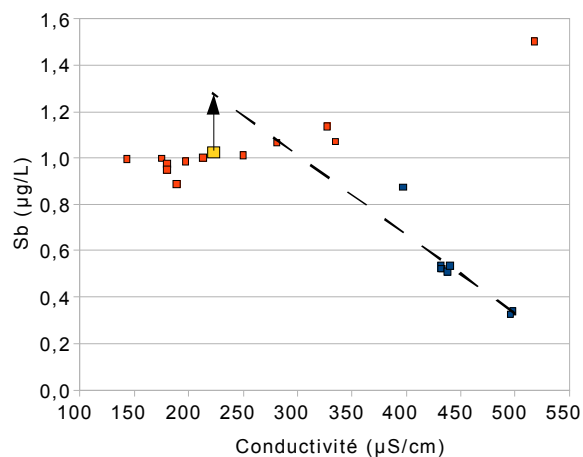
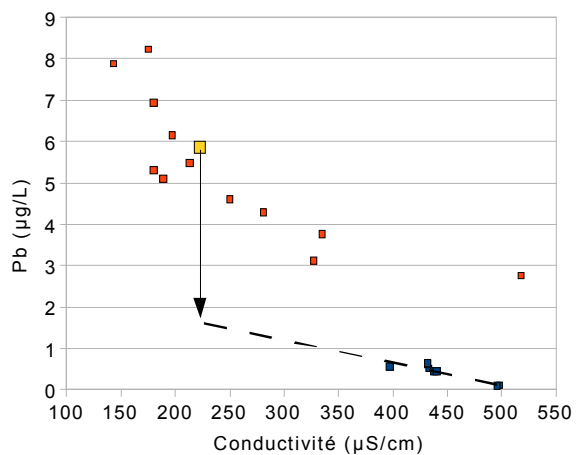
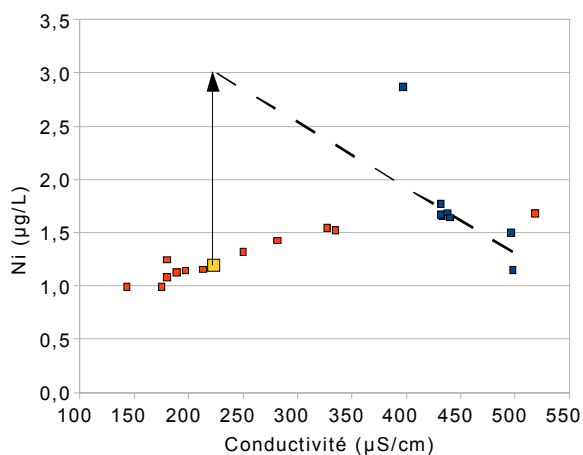
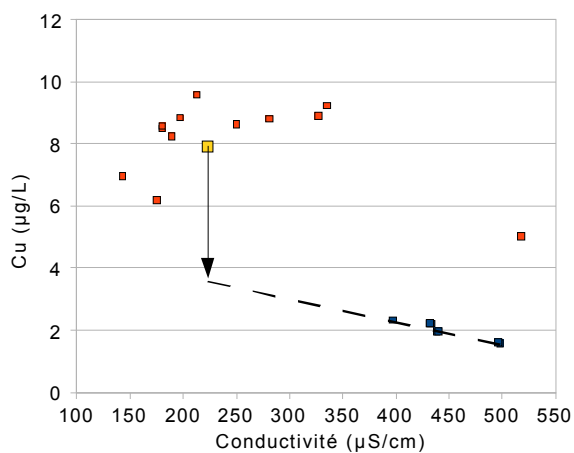
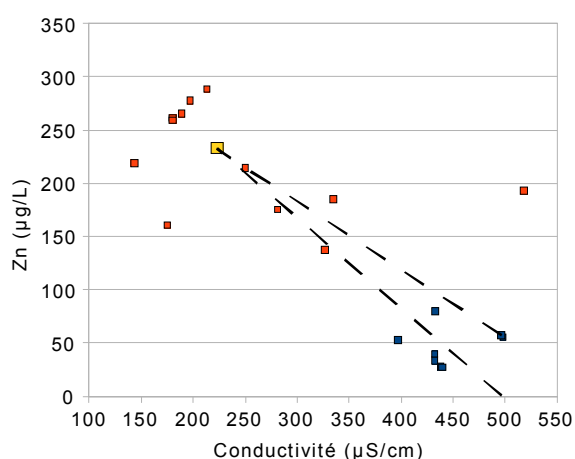
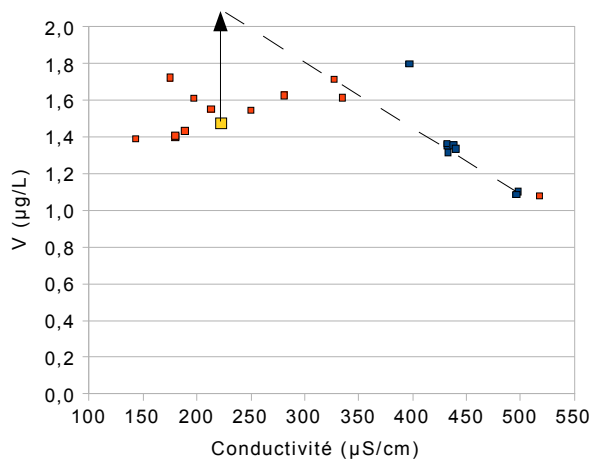


Figure 2.2 : Evolutions des teneurs en métaux dissous totaux dans le panache

L'observation des droites de conservativité des métaux dissous (figure 2.3), en utilisant les termes sources "Seine à l'amont" et "rejet moyen" met en évidence des comportements très différents des métaux étudiés. Le plomb et le cuivre dissous sont nettement en dessous de la droite de dilution, ce qui signifie qu'un processus de perte de métal dissous est à l'oeuvre après le rejet. La situation est opposée pour le nickel et le vanadium qui sont au dessus de la droite, et probablement désorbés à partir des particules rejetées, voire des sédiments qui ont pu être remaniés par l'augmentation des débits au cours de l'événement. Le point "TB surface" de plus faible conductivité et pour lequel nous avons suggéré une possible contamination par un autre rejet contribue à la tendance, mais le processus de désorption reste pour autant visible sans prendre en compte cette donnée. Pour l'antimoine et le cadmium, un comportement conservatif ne peut être exclu. Le cas du zinc est plus délicat à traiter, en raison de la possible contamination du point TA (amont du rejet). Cependant

aucun enrichissement du zinc dissous n'est mis en évidence quelle que soit la valeur de référence amont choisie (entre 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur mesurée, et 0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur minimale possible).



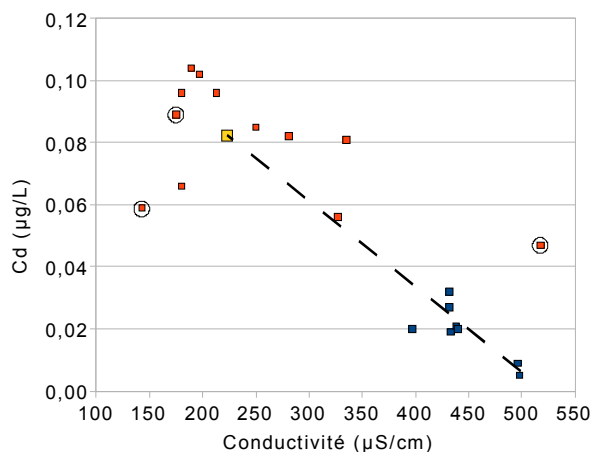


Figure 2.3 : Analyse des teneurs en métaux dissous mesurées en Seine après le rejet. Les points rouges sont mesures réalisées dans le rejet, le point jaune représente la moyenne pondérée par les débits. Les points bleus sont les mesures réalisées en Seine. Les trois premiers échantillons dans le rejet sont marqués d'un cercle

Les droites de conservativité permettent également, lorsqu'elles sont suffisamment bien définies, d'estimer la quantité de métal dissous perdu ou gagné par rapport à la teneur moyenne initiale dans le rejet. Les flèches de la figure 2.3 illustrent le calcul. Le tableau suivant synthétise les concentrations moyennes en métal dissous dans le rejet, en métal dissous perdu ou gagné au cours du transit, et en métal sous forme particulaire dans le rejet. Les teneurs dissoutes peuvent varier considérablement pour certains métaux, en positif et en négatif, mais ces variations sont peu susceptibles d'affecter les teneurs particulaires, très excédentaires par rapport au dissous en général, sauf dans le cas du nickel.

Tableau 2.4 : Résultat de l'analyse par droite de conservativité pour le dissous dans le panache du rejet. La droite de conservativité permet d'estimer la quantité de métal dissous produit ou perdu au cours du transport dans le panache (dernière colonne). Ces quantités sont exprimées comme une concentration dissoute en plus ou en moins dans le rejet.

	Concentration dissoute dans le rejet (en µg/L)	Concentration sous forme particulaire dans le rejet (en µg/L)	Concentration dissoute gagnée (ou perdue, négative) au cours du processus de transport, en référence aux concentrations rejetées (en µg/L)
V	1.5	4.7	+ 0.6
Zn	232	643	~ 0
Cu	7.9	111	- 4.5
Ni	1.2	4.4	+ 2
Pb	5.9	118	- 4.5
Sb	1.0	2.3	~ 0
Cd	0.08	0.79	~ 0

Des travaux antérieurs, menés dans le cadre du PIREN-Seine (Estèbe et al., 1998) avaient eu pour objectif de démontrer le devenir des métaux apportés par les rejets urbains de temps de pluie. Ces travaux avaient montré qu'une très grande partie du zinc et du plomb fixés sur les suspensions apportées par les rejets urbains de temps de pluie du secteur Clichy/La Briche ne réussissait pas à atteindre le secteur de Chatou, où un dispositif de suivi des particules en suspension avait été mis en place. Une très forte déposition des rejets au fond du lit de la Seine avait été suggérée pour expliquer la disparition du zinc et du plomb particulaires. Cependant, une incertitude demeurait quant à la possibilité qu'une désorption importante du zinc ou du

plomb fixé sur les particules rejetées pourrait également aboutir à la perte du zinc et du plomb particulaires mesurés à Chatou. Les résultats obtenus ici prouvent l'absence de toute désorption notable du zinc ou du plomb et confirment clairement l'hypothèse initiale faite par Estèbe et al. (1998), à savoir une forte sédimentation, hypothèse également confirmée par l'analyse des phénomènes de resuspension lors des premières crues suivant l'étiage.

Dans le cas du nickel, on souhaiterait pouvoir confirmer le comportement dissous, soit transfert important vers la fraction dissoute, d'une intensité non négligeable en comparaison des concentrations en métal particulaire (en $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans le rejet).

2.5. Evolution des teneurs particulaires dans le panache

La figure 2.4 montre l'évolution d'amont en aval des teneurs en métaux traces dans les particules de la Seine. Si le rejet impacte les teneurs particulaires en zinc et en plomb, cet impact est modéré pour le cuivre ou le vanadium, et de toutes façons bref dans le temps

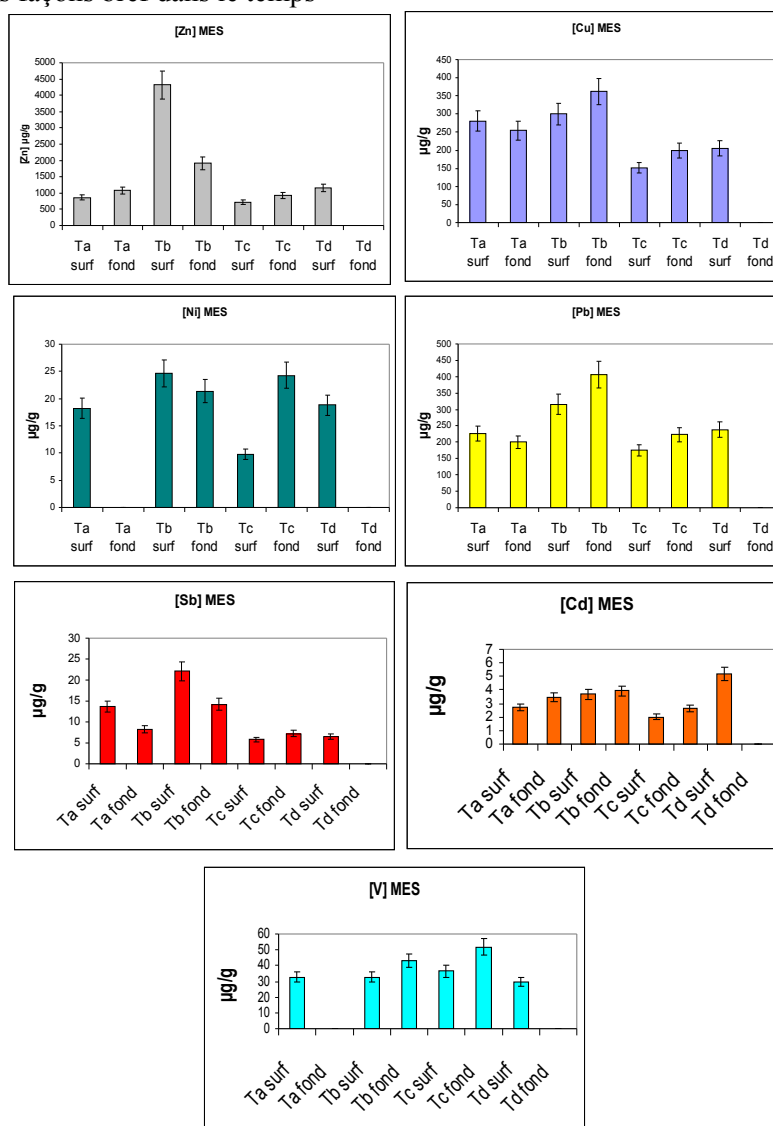
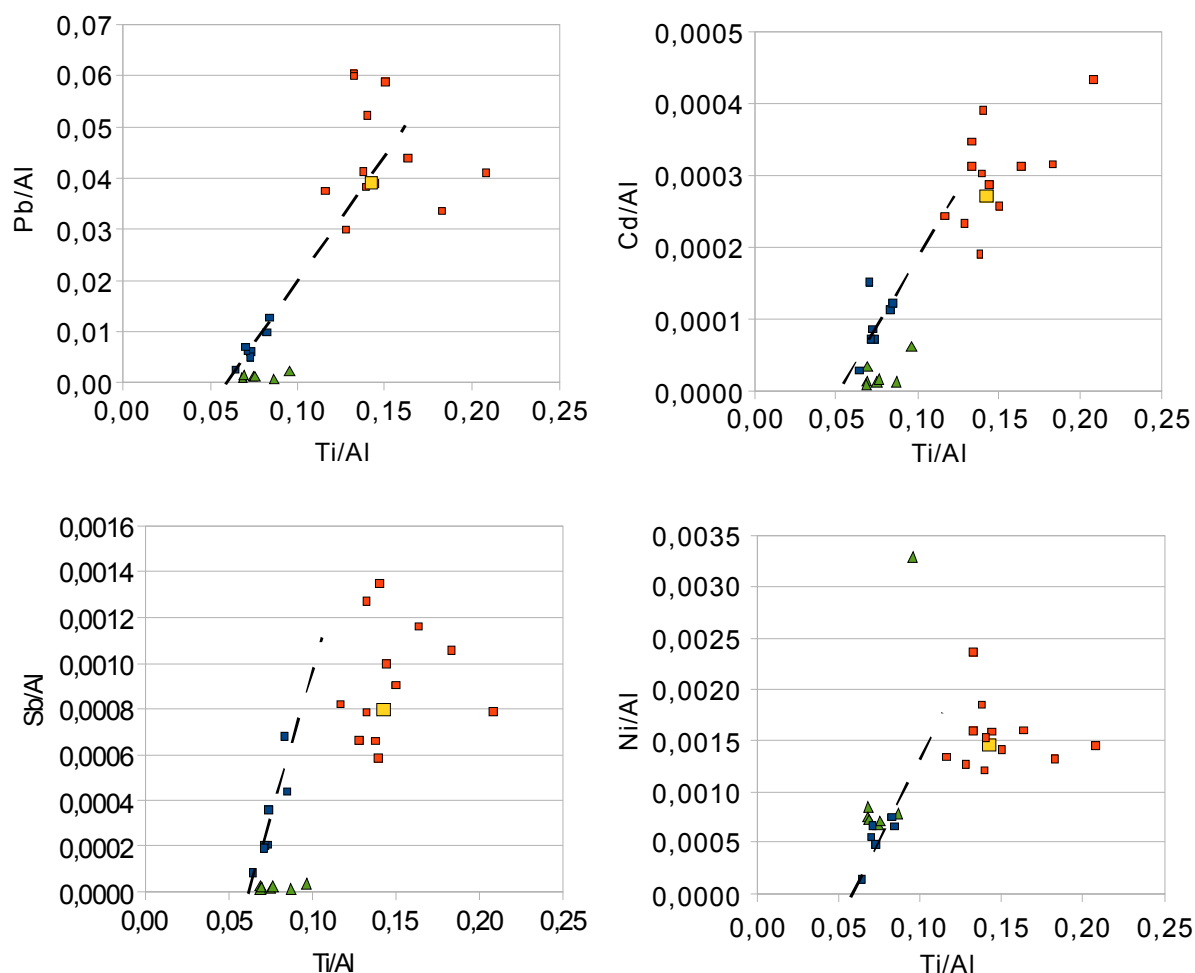


Figure 2.4 : Evolution longitudinale des teneurs en métaux particulaires totaux dans le panache

Pour consolider l'analyse des résultats obtenus sur le dissous et mettre en évidence les processus réciproques aux apparitions et disparitions de métaux dissous, nous avons tenté une analyse de conservativité pour mettre en évidence d'éventuelles modifications des teneurs au delà des processus de mélange de deux sources de particules.

Pour que l'analyse ait tout son sens, il est préférable de tenir compte des effets de granulométrie et de normaliser à la fraction fine, usuellement représentée par l'aluminium, composant majeur des argiles. Il faut également trouver un élément qui puisse jouer le rôle de la conductivité pour les métaux dissous. Le titane, autre élément majeur des particules, peu réactif, semble un bon candidat (Fig. 4), le rapport Ti/Al étant différent dans les particules de la Seine et les particules rejetées. De prime abord (figure 2.5), les relations ne permettent pas d'infirmer solidement un simple comportement de conservativité pour tous les métaux particuliers. Pour plusieurs des métaux traces étudiés, les relations Me/Al (métal sur aluminium) en fonction de Ti/Al présentent une tendance à l'alignement (figure 2.5), qui justifie l'utilisation d'un modèle de mélange basé sur le titane et normalisé à l'aluminium. Cependant, l'identification du terme source "Seine" pose problème, alors que les concentrations du terme source "rejet" peuvent être calculées par une moyenne pondérée des teneurs mesurées dans chaque échantillon, la pondération étant proportionnelle au flux de MES rejeté pour chaque période de 30 minutes. Alors qu'une référence "Seine" acceptable avait pu être trouvée pour le dissous (la conductivité la plus forte) au point avant rejet (TA), le problème est plus compliqué pour les particules car plusieurs sources de particules (particules suspendues en Seine, ou plusieurs types de sédiments éventuellement resuspendus au cours de l'événement). D'autres références "Seine" possibles ont donc été ajoutées sur les graphiques. Il s'agit de suspensions de Seine collectées au cours de l'année 2008 de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne (voir Priadi et al., ce volume).



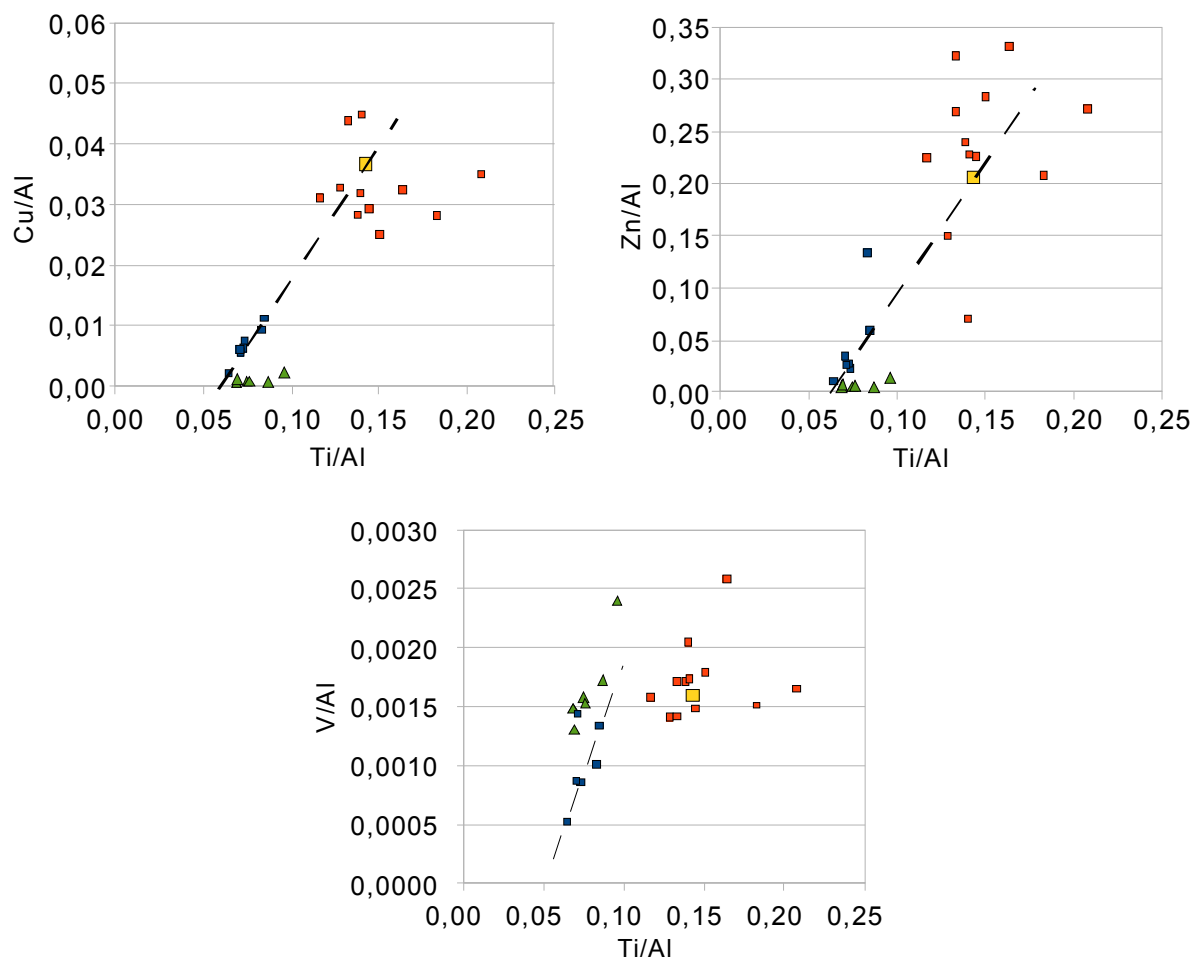


Figure 2.5 : Droites de dilution des métaux particuliers. Ces droites sont basées sur l'hypothèse que les métaux sont principalement portés par la fraction la plus fine des suspensions dont l'aluminium est un bon traceur. Le titane est utilisé comme indicateur du mélange entre les deux sources, rejet urbain et rivière. Carrés rouges : particules du rejet. Carré jaune : rejet moyen. Carrés bleus : particules de Seine pendant le rejet. Triangles verts : références de suspensions en Seine.

Pour plusieurs métaux (plomb, cuivre), les données sont bien alignées et cohérentes avec la référence "eau du rejet". Les résultats peuvent donc être interprétés comme le mélange de deux sources dans le panache du rejet en Seine. Cependant la source "Seine" hypothétique diffère des échantillons de Seine de temps sec, couvrant l'agglomération parisienne, que nous avons pu collecter par ailleurs. Les échantillons qui s'en rapprochent le plus sont ceux de l'amont de l'agglomération (Ablon, Port-à-l'Anglais), leur rapport Ti/Al étant le plus faible. Mais les teneurs en métaux trace dans ces échantillons les placent en dessous de la droite de mélange. Il ne peut pas être exclu qu'un enrichissement en métaux des particules se produise progressivement à la traversée de l'agglomération, mais l'hypothèse reste fragile, notamment parce que des échantillons collectés plus à l'aval (Epinay, Triel) par temps sec, avec des rapports Ti/Al plus élevés, gardent des teneurs en métaux plus faibles que les données acquises dans le panache. La question du terme source "Seine" reste donc ouverte. Les mêmes arguments peuvent être tenus pour le zinc, bien que un point (TB !) sorte de l'alignement.

Le cas du cadmium, de l'antimoine et du vanadium pose un problème supplémentaire car la droite de mélange, certes imparfaitement définie, ne passe pas par le terme de référence "eau de ruissellement", mais au dessus. En termes de droites de mélange, ce fait devrait être interprété comme un enrichissement des particules, éventuellement très important (doublement pour le vanadium et l'antimoine, beaucoup moins clair dans le cas du cadmium). Ces enrichissements ne sont absolument pas confortés par l'analyse précédente faite sur le dissous. Ils pourraient être interprétés par une sédimentation différentielle des particules les plus

pauvres en vanadium et antimoine, mais nous ne disposons d'aucun élément sur la géochimie de ces métaux dans les rejets urbains pour corroborer ce fait.

Dans le cas du nickel, les données sont à la fois trop proches et trop bruitées pour qu'une tendance puisse être mise en évidence. Un enrichissement des particules de l'ordre de 50% nous semble la plus plausible, bien que très incertaine. Un tel enrichissement serait cohérent avec les données acquises sur le dissous.

Alors que l'analyse en termes de droite de conservation (ou droite de mélange) a amené des conclusions fortes, et qui étaient les plus attendues, sur le comportement des métaux dissous dans le panache d'un rejet unitaire. L'analyse qui a été étendue aux particules a finalement soulevé plus de nouvelles questions qu'apporté de réponses claires. Il est rare que de telles analyses soient tentées pour des particules. Le fait que le titane apparaisse comme un élément utilisable pour tracer le mélange est nouveau et intéressant. Il conviendrait de valider son utilisation par l'étude détaillée des différences de comportement physique de l'aluminium et du titane comme traceur des particules (sédimentation, présence dans les différentes fractions granulométriques...). Le problème majeur qui resterait à résoudre pour poursuivre ce travail est celui de la définition d'un terme source en Seine, pour autant qu'un terme source unique puisse finalement être défini, étant donnée l'hétérogénéité des particules.

2.6. Biodisponibilité des métaux

Dans la mesure où le stockage des échantillons dans les bouteilles pendant quelques heures a pu perturber légèrement les valeurs de concentration métal dissous dans la solution (fixation sur les parois des bouteilles par exemple), nous exprimons ici les résultats au moyen de pourcentage de métal labile et non en concentrations.

Comme il est montré sur la figure 2.6, la labilité des métaux évolue peu dans la Seine suite au rejet de temps de pluie. La plus forte variation est observée pour le nickel dont la labilité diminue suite au rejet. Ceci pourrait provenir d'un apport de MOD important qui permettent une fixation des métaux dissous, les rendant moins labiles. Néanmoins, ce phénomène n'est pas observé systématiquement pour l'ensemble des métaux, même lorsque leur affinité pour les matières organiques est la plus forte (Cu, Pb...).

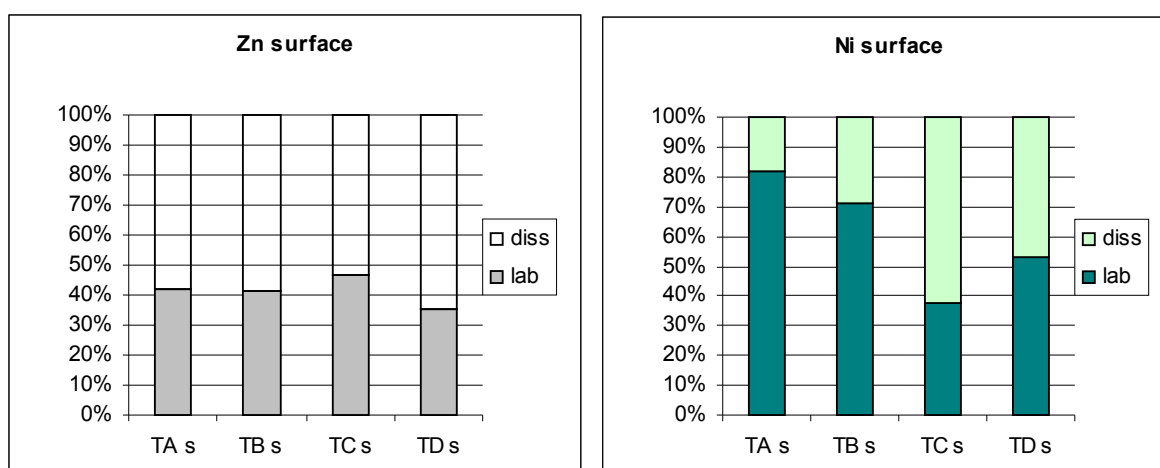


Figure 2.6 : Fractions de Zinc et de Nickel labile sur les différents échantillons prélevés en surface aux points de prélèvements en amont (A) et dans le panache du rejet (B, C, D)

Le pourcentage de métal labile observé en amont et en aval du rejet a été comparé aux valeurs mesurées auparavant dans les eaux usées en entrée de la station d'épuration de Seine-Aval par temps sec (Buzier et al. 2006) et en aval de la Seine à Andrésey au cours de campagnes de mesure du PIREN-Seine en 2004 (Tusseau-Vuillemin et al. 2007). (figure 2.7). Il semble, bien que le nombre de valeurs soit très limité, que les métaux dans la Seine au cours d'un événement pluvieux soient en général moins labiles que les métaux présents dans l'eau usée ou même dans la Seine plus en aval. Les ligands organiques apportés par les rejets pourraient former des complexes non labiles. Ces résultats sont néanmoins trop préliminaires pour conclure sur la

réactivité des ligands organiques et des métaux à l'intérieur de la fraction dissoute, mais ouvrent des pistes pour de possibles prolongements.

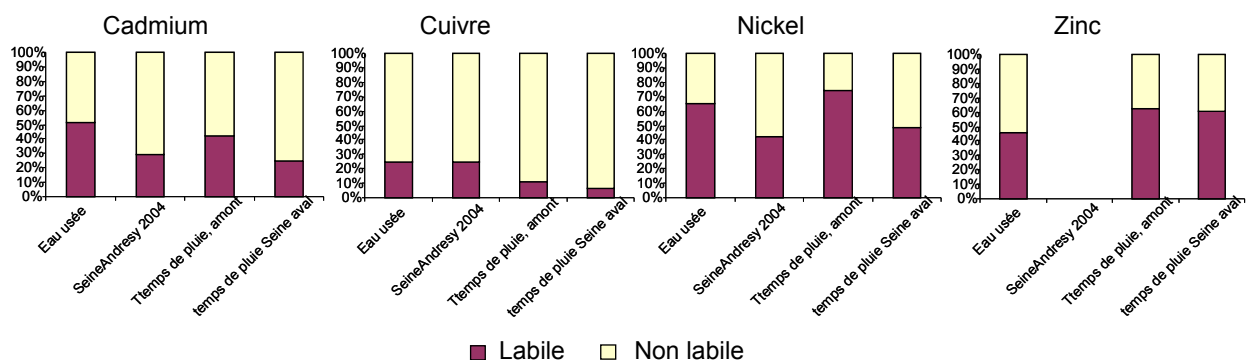


Figure 2.7 : Pourcentage de métal labile en entrée de station d'épuration, dans la Seine à Andrésy, et mesuré pendant la campagne de temps de pluie en amont du rejet (moyenne des deux prélèvements) et en aval (moyenne des six prélèvements)

Des données complémentaires de métaux labiles ont été acquises par polarographie sur des échantillons fraîchement filtrés. Les résultats obtenus (non figurés) doivent encore être exploités. En particulier, la signification chimique ou biologique de la labilité (quels complexes sont labiles dans les conditions de mesure en Seine) doit encore être étudiée en détail.

3. Devenir des bactéries indicatrices fécales après le rejet

3.1. Méthodes

Échantillonnages

Pour les mesures de dénombrement des BIF, douze échantillons ont été prélevés au cours du déversement et analysés. Pour les quatre séries de prélèvements dans la Seine (A, B, C et D), des échantillons ont été collectés en surface et en profondeur. En ce qui concerne les séries de prélèvements B, C et D, effectués dans le panache du RUTP, des échantillons de surface et de profondeur ont été collectés à différents niveaux du panache.

Énumération des indicateurs de contamination fécale

Les échantillons d'eau ont été filtrés sur membrane GN-6 Metrical (porosité 0,45 µm) ou dilués dans du Ringer en fonction de leur niveau de contamination attendu. Les filtres ont ensuite été déposés et les dilutions étalées sur des géloses sélectives adaptées à chaque BIF. Les coliformes fécaux ont été dénombrés sur gélose lactosée au TTC+Tergitol après 24 h d'incubation à 44 °C. Les *E. coli* ont été dénombrés sur gélose Chromocult Coliform (Merck) après 24 h d'incubation à 36 °C. Les entérocoques intestinaux ont été dénombrés sur gélose Chromocult Enterococci (Merck) après 48 h d'incubation à 36 °C.

*Détermination de la fraction de *E. coli* attachée aux MES*

Des mesures d'activité glucuronidase (activité enzymatique spécifique de *E. coli* qui est proportionnelle à sa concentration) ont été utilisées pour déterminer la fraction de *E. coli* attachée aux MES, selon le protocole de Garcia-Armisen et Servais (2008). Brièvement, l'activité glucuronidase retenue sur un filtre de porosité 0,2 µm permet de quantifier l'activité glucuronidase totale de l'échantillon, et l'activité glucuronidase retenue sur un filtre de porosité 5 µm permet de quantifier celle associée aux MES. Le rapport de l'activité glucuronidase associée aux MES sur l'activité glucuronidase totale donne une estimation de la fraction de *E. coli* attachée aux MES.

3.2. Résultats

Conditions de référence

La figure 3.1 montre les concentrations moyennes mesurées pour les trois BIF dans les échantillons de la série A, c'est-à-dire dans la Seine en amont du rejet. Des concentrations moyennes mesurées dans la Seine par temps sec (le 13/08/2008) dans le secteur du déversement sont également indiquées. La comparaison des deux montre que le jour du déversement, les concentrations en BIF étaient au moins 10 fois supérieures à celles observées habituellement par temps sec. Le niveau de contamination fécale de la Seine en amont du déversement de Clichy était donc déjà élevé. Ceci peut s'expliquer à la fois en raison du rejet en Seine d'autres RUTP situés en amont de Clichy mais également par une possible resuspension de sédiments due à la très brutale augmentation du débit en amont de Clichy.

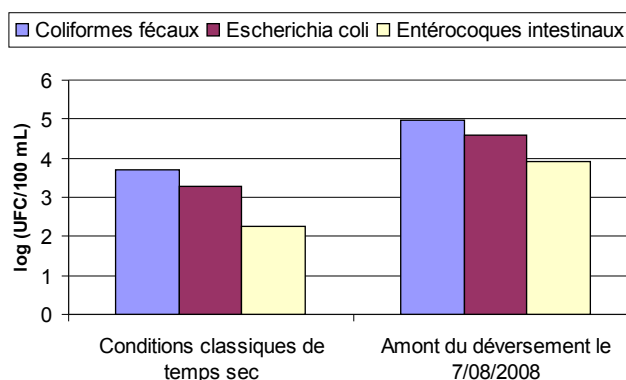


Figure 3.1. Concentrations moyennes des trois BIF dans la Seine en amont du déversement le jour de l'épisode pluvieux et dans la Seine dans le même secteur par temps sec.

Analyse du rejet urbain de temps de pluie (RUTP)

Comme observé plus haut avec les majeurs, la charge en BIF du RUTP varie beaucoup au cours de l'épisode de déversement (figure 3.2). Les eaux rejetées lors de la première demi-heure de déversement ont des concentrations en BIF sensiblement plus faibles que celles observées normalement dans une eau usée brute (Servais et al., 2007a). Ceci confirme que les eaux usées sont déjà diluées par les eaux de ruissellement. Durant l'heure qui suit, les apports d'eau de pluie augmentent la dilution des eaux usées. Les concentrations en BIF atteintes restent toutefois supérieures à celles observées normalement dans les eaux usées traitées rejetées par les stations d'épuration (Servais et al., 2007a). Par la suite, le taux de dilution des eaux usées par les eaux de pluie tend à diminuer et les concentrations en BIF observées remontent vers un niveau proche de celui observé en début de déversement.

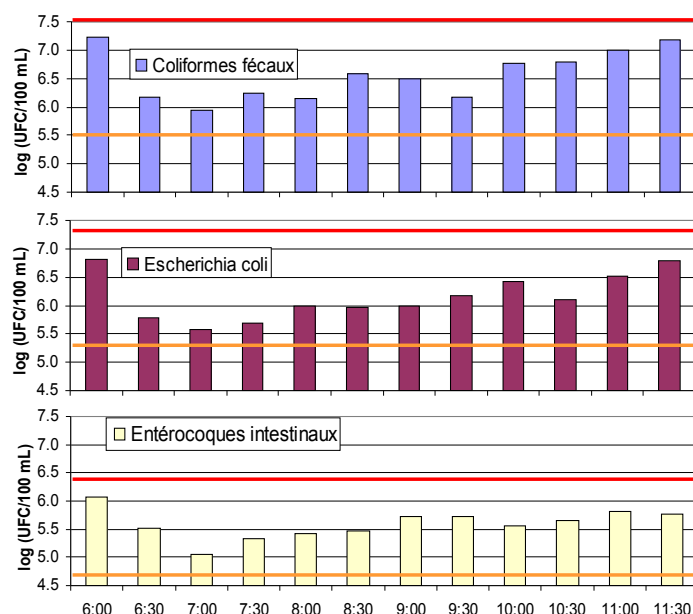


Figure 3.2.: Suivi des concentrations des trois BIF dans le déversement au cours du RUTP. A titre de repère, les lignes rouges représentent les concentrations des trois BIF observées en moyenne dans les eaux usées brutes. Les lignes oranges représentent les concentrations correspondantes observées en moyenne dans les eaux usées traitées en sortie de station d'épuration.

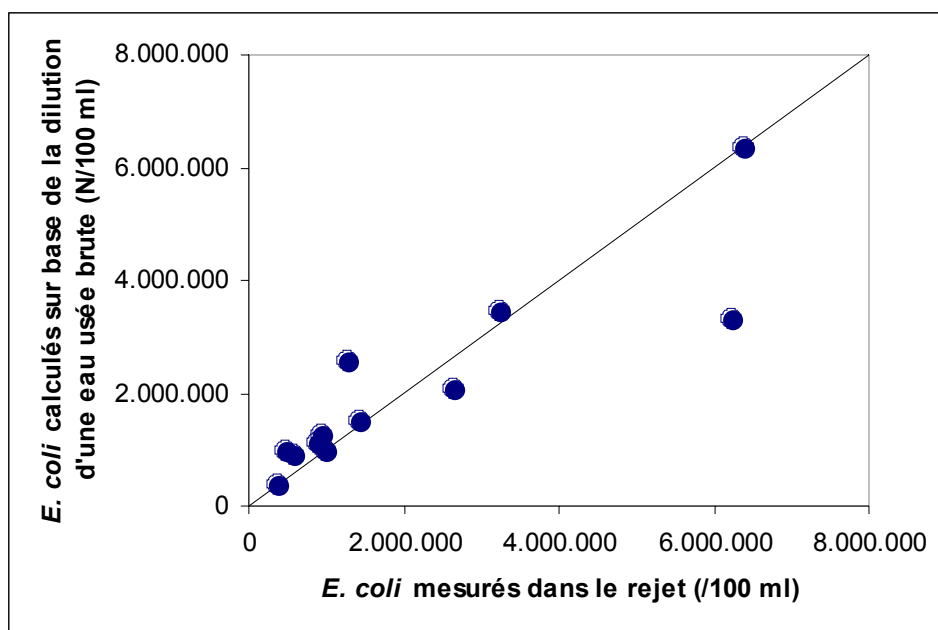


Figure 3.3: Comparaison des concentrations de *E. coli* mesurées dans les eaux du déversement avec les concentrations en *E. coli* calculées en considérant pour chaque échantillon la dilution (calculées à partir de la conductivité de l'échantillon) d'une eau usée brute contenant $1,4 \times 10^7$ *E. coli* / 100 ml.

Pour chaque échantillon du déversement, les proportions respectives d'eau usée et d'eau de ruissellement ont été calculées sur base de la conductivité de l'échantillon. Nous avons calculé la concentration en *E. coli* de chaque échantillon du déversement en considérant la proportion d'eau usée dans les échantillons du déversement et une concentration dans l'eau usée est de $1,4 \times 10^7$ *E. coli* / 100 ml (valeur habituellement rencontrée dans les eaux brutes en entrée de STEP) et en faisant l'hypothèse d'une concentration nulle dans

les eaux de ruissellement. Ces valeurs de teneurs en *E. coli* calculées ont été comparées à celles mesurées. La figure 3.3 montre que les deux séries de valeurs sont très proches indiquant, d'une part, que les *E. coli* apportés par les eaux de ruissellement sont négligeables par rapport à ceux apportés par les eaux usées et que, d'autre part, la remise en suspension de dépôts ne semble pas une source majeure de bactéries fécales dans le rejet.

Suivi du panache du RUTP en Seine

Les mesures effectuées lors des trois séries d'échantillonnage du panache du RUTP dans la Seine révèlent que le RUTP entraîne une augmentation de la contamination en BIF de l'ordre d'un facteur 10 entre A et B (Figure 3.4). Les concentrations en BIF tendent par la suite à diminuer. Aucune différence significative n'est observée entre les concentrations mesurées en surface et celles mesurées en profondeur.

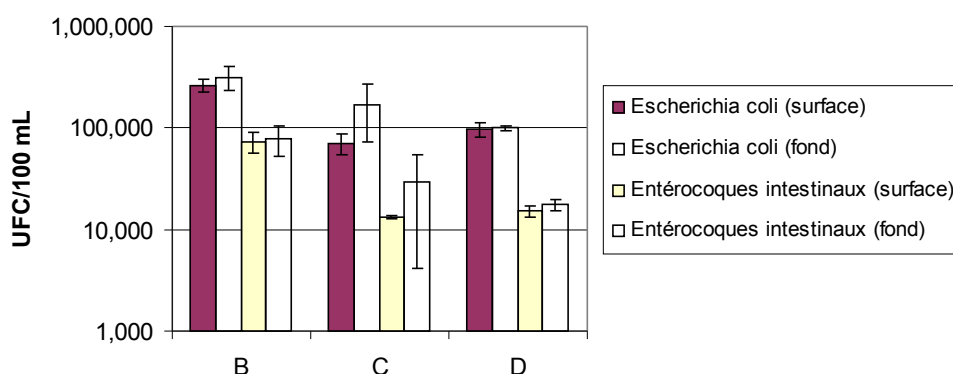


Figure 3.4 : Concentrations de *E. coli* et d'entérocoques intestinaux mesurées dans le panache du RUTP dans la Seine au cours de son écoulement.

Dynamique des BIF dans le panache du RUTP

La diminution de la concentration en BIF que l'on observe dans le panache peut être liée à trois processus : (i) la dilution des eaux contaminées du panache par les eaux moins contaminées de la Seine, (ii) la mortalité des BIF due à des facteurs biotiques et abiotiques, et (iii) la sédimentation des BIF qui sont attachées à des MES. La figure 3.5 montre une estimation de la contribution respective de ces trois processus à cette diminution entre les stations B et D. La dilution est calculée en tenant compte des variations de conductivité entre les différentes stations. Par ailleurs, la mortalité est estimée en tenant compte du temps de séjour de la masse d'eau contaminée par le RUTP entre les différentes stations et en considérant un taux de mortalité de $0,045 \text{ h}^{-1}$ (Servais et al., 2007b).

La figure 3.6 présente la dilution théorique des eaux du déversement dans les eaux de la Seine à la fois pour les *E. coli* libres et les *E. coli* attachés aux MES. Cette figure montre une différence significative de comportement entre les *E. coli* libres et attachés. En effet, les concentrations en *E. coli* attachés sont beaucoup plus éloignées de la droite de dilution que celles des *E. coli* libres, ce qui peut s'expliquer par la sédimentation qui n'affecte que les teneurs en *E. coli* attachés. Une partie des *E. coli* libres sont au-dessus de la droite, alors que le bilan global indique une mortalité nette. Un possible transfert des formes attachées vers les formes libres peut ainsi être envisagé.

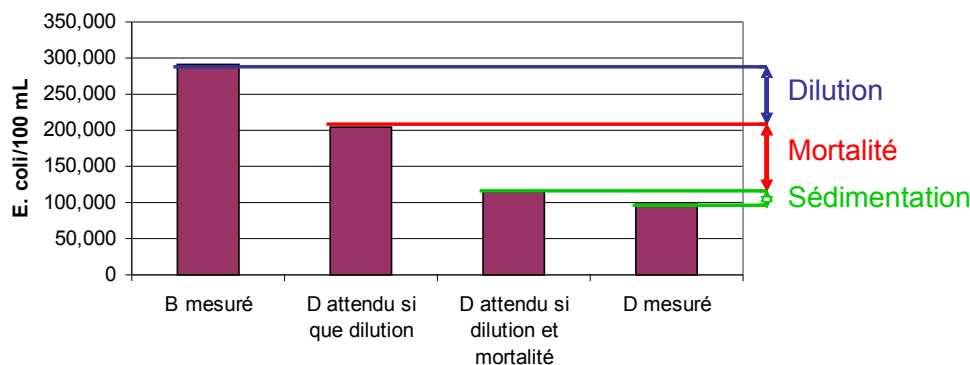


Figure 3.5 : Estimation de la contribution des phénomènes de dilution, de mortalité et de sédimentation à la diminution de la concentration de *E. coli* observée dans le panache entre B et D

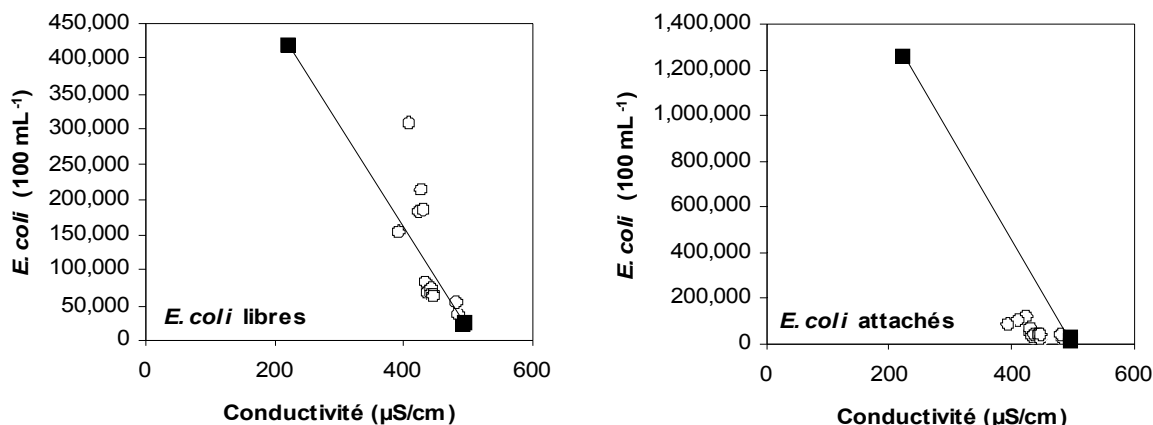


Figure 3.6 : Teneurs en *E. coli* libres et attachés aux MES portés en fonction de la conductivité. La droite représente la dilution théorique des eaux du déversement dans les eaux de la Seine. Les points représentent les données mesurées dans le panache.

4. Molécules Organiques

4.1. Echantillonnage

Pour les molécules organiques (phtalates, PBDE et HAP), les prélèvements ont été réalisés au cours d'une deuxième sortie en bateau, faute de place à bord. Les données de conductivité étaient donc plus fortes que celles des métaux ou bactéries indicatrices fécales, car la partie arrière du panache a été échantillonnée. Les valeurs obtenues peuvent donc sous-estimer la valeur qui aurait pu être obtenue au centre de la tache, sans qu'il soit possible de quantifier précisément cette sous-estimation. Les points et heures de prélèvement sont mentionnés sur la figure 4.1. A partir des conductivités mesurées dans chaque échantillon, il est possible de calculer le rapport entre le pourcentage d'eau de ruissellement dans l'échantillon et le pourcentage maximum mesuré au centre de la tache, comme un indicateur d'éloignement du centre de la tache.

Deux types d'échantillons ont été prélevés, le premier correspond à la subsurface (SU, n=4) soit environ à 30 cm de profondeur et le second à la micro-couche de surface ou film (FI, n=2). Pour ce dernier, nous avons utilisé un tamis de ~0,5 m² de surface avec une grille en acier inoxydable. L'espacement entre les fils d'inco, de 100-150 µm, permet de retenir le film de surface, et un certain nombre de particules, par capillarité

lorsque la grille est horizontale. La grille est plongée de côté dans l'eau pour perturber le moins possible le film de surface, puis, après avoir attendu 15 secondes environ, la grille est remontée horizontalement et égouttée. Le film est récupéré en penchant la grille vers un entonnoir inox et une bouteille en verre ambré.

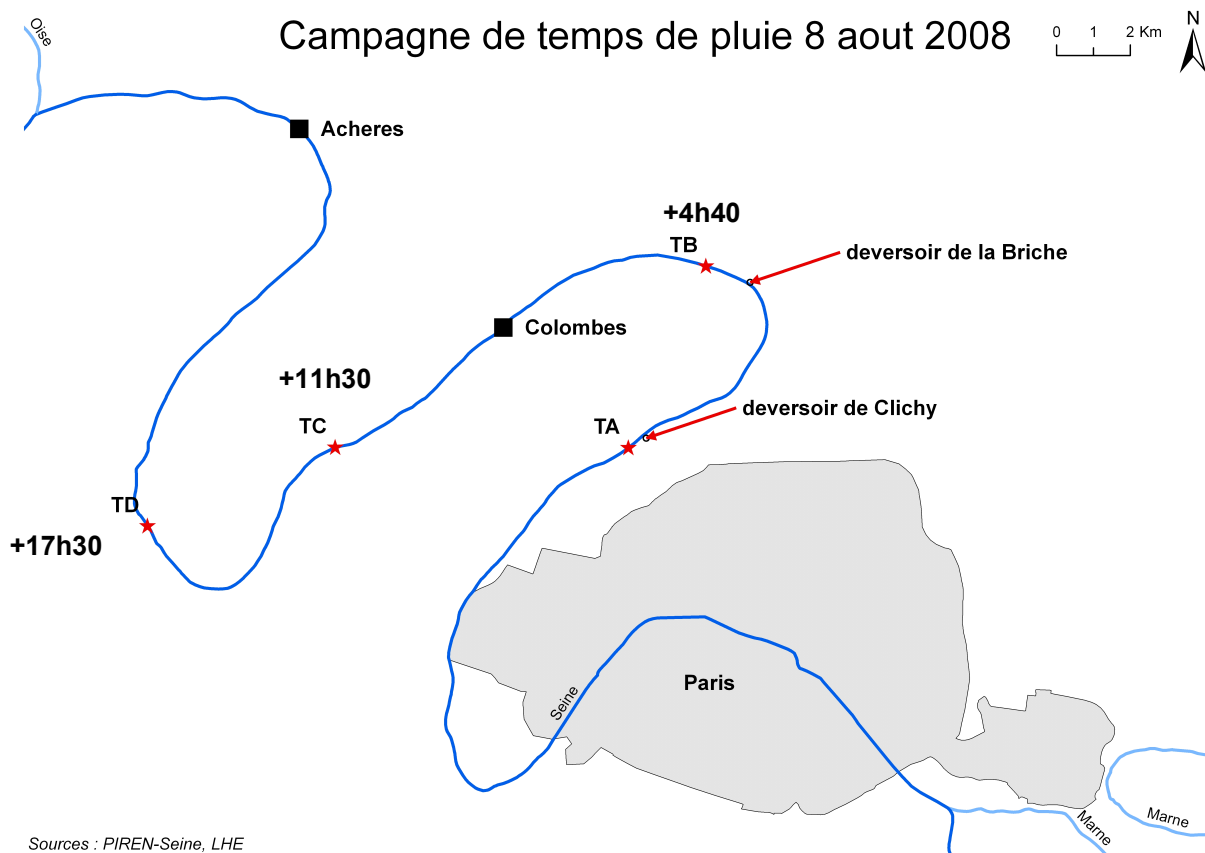


Figure 4.1 : Carte des prélèvements pour les molécules organiques

Dans les 6 échantillons, la conductivité et la teneur en matières en suspension (MES) ont été mesurées (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Conductivité, teneurs en MES caractéristiques des MES et des différents points de prélèvements. Les pourcentages d'atteinte du centre de la tache sont le rapport entre le pourcentage d'eau de rejet dans l'échantillon et le pourcentage d'eau de rejet au centre de la tache.

Points	Conductivité à 25°C µS/cm	Matières en suspension mg/L	pourcentage de matières organiques dans les MES (pertes au feu)	Pourcentage d'atteinte du centre de la tache
TA-SU	498	18,8	20%	-
TB-SU	451	19,4	55%	53%
TB-FI	465	27,8	76%	35
TC-SU	451	8,4	57%	71%
TC-FI	447	17	68%	77%
TD-SU	454	13,4	34%	72%
RUTP	225	188	51%	-

La masse d'eau prélevée à chaque point correspond à un mélange entre l'amont du déversoir (TA) et le rejet. La micro-couche de surface est plus fortement chargée en MES que les échantillons de subsurface et les concentrations les plus élevées en MES sont dans le film de surface au point TB juste en aval du déversoir.

Une fois prélevés, les échantillons ont été conservés à l'obscurité à 4°C et extraits dans le courant de la semaine. Le protocole est décrit dans le rapport sur la contamination de l'Orge et de la Seine par des micropolluants organiques.

4.2. HAP

Les résultats sont donnés pour 6 des 15 HAP recherchés car 9 HAP n'ont pu être quantifiés. Un problème d'extraction (changement de lot des colonnes d'extraction) a été identifié, nous préférons ne pas donner ici les HAP pour lesquels les rendements d'extraction ne sont pas encore bien établis dans ces nouvelles conditions expérimentales. Ces 6 HAP sont Benzo(b)fluoranthène (BbF), Benzo(k)fluoranthène (BkF), Benzo(a)pyrène (BaP), Dibenz(a,h)anthracène + Benzo(g,h,i)pérylène (DahA+BghiP) et Indéno(1,2,3,c-d)pyrène (IcdP) et parmi eux, 5 molécules sont inscrites sur la nouvelle directive eau de décembre 08. Ces HAP ont plus de 4 noyaux aromatiques et correspondent aux HAP à haut poids moléculaire qui se retrouvent en plus forte proportion sous forme particulaire.

Les 6 HAP mesurés se retrouvent majoritairement sous forme adsorbés sur les MES, avec des concentrations 10 à 20 fois supérieures à celles sous forme dissoutes pour certains. Cela est cohérent avec les propriétés physico-chimiques de ces molécules.

Dans la fraction dissoute, le BbF est le principal HAP décelé avec une concentration deux fois plus élevée que les autres composés (figure 4.2). Le RUTP contient des HAP sous forme dissoute en plus grande quantité que la rivière en amont du rejet. Au point (TA), nous n'avons pu déceler que le BbF sous forme dissoute. A l'aval du rejet (point B), les concentrations en HAP augmentent significativement et restent stable jusqu'au point C avant de ré-augmenter légèrement au point D. L'IcdP n'est pas détecté en dans la fraction dissoute.

Dans les eaux déversées par le rejet, malgré la forte quantité de MES, la concentration en HAP est plus faible que dans la Seine à l'amont du rejet (figure 4.3). Les concentrations au point B étant comparables au point A, nous ne voyons pas d'impact du rejet dans la Seine. Après le barrage de Chatou, les concentrations particulières en HAP augmentent au point D.

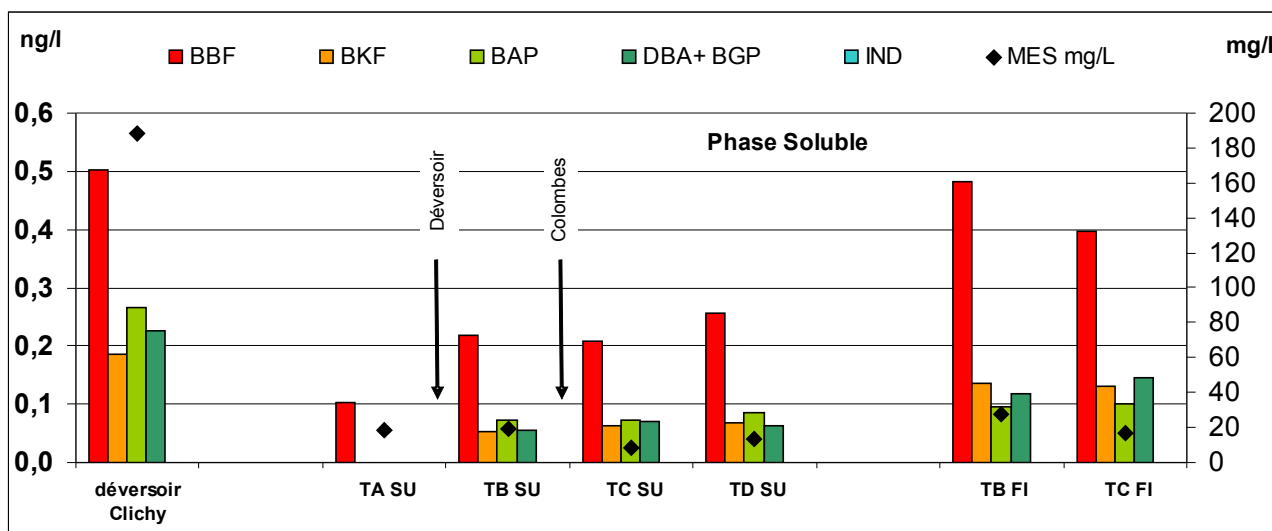


Figure 4.2 : Concentrations en 6 HAP dans la fraction dissoute

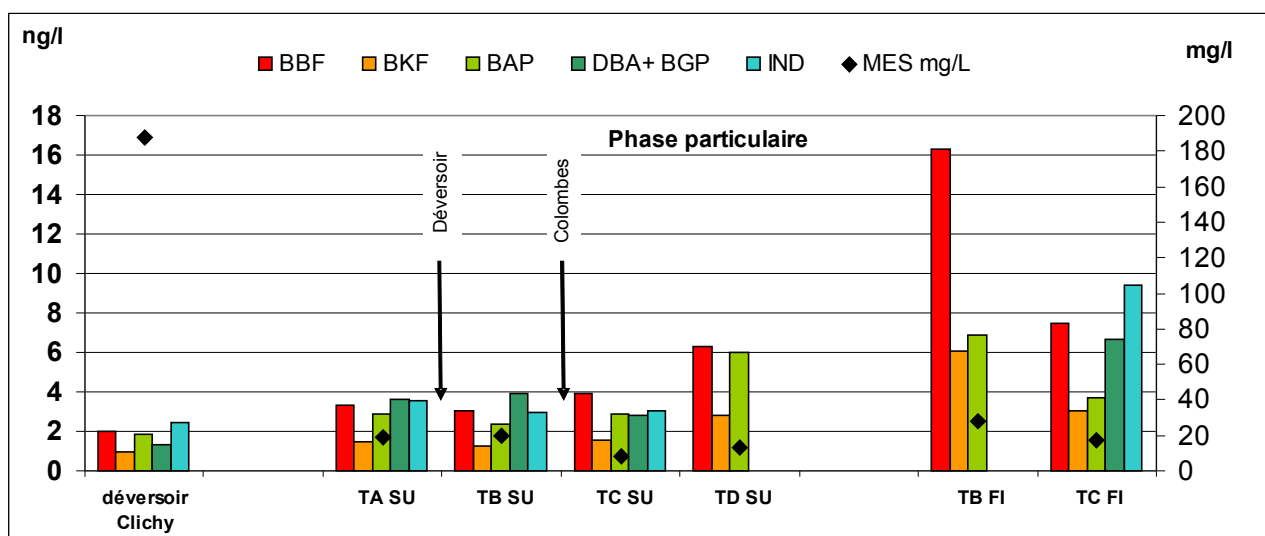


Figure 4.3 : Concentrations en 6 HAP dans la fraction particulaire

Alors que les concentrations en HAP dans la fraction particulaire n'évoluent pas entre le point A et le point C, nous voyons que les teneurs dans les MES changent avec une forte augmentation (x2) entre le point B et le point C (figure 4.4). Il est extrêmement étonnant que les teneurs en HAP dans les particules rejetées en Seine soient si faibles en comparaison des teneurs mesurées en Seine. Des données plus anciennes acquises dans le cadre du PIREN-Seine en 1991 et 1993 donnaient au contraire des teneurs en HAP totaux plus élevées dans les RUTP de Clichy et La Briche comparées aux teneurs mesurées par temps sec dans la Seine à la traversée de l'agglomération parisienne (échantillons collectés dans des trappes à suspensions, avant, pendant et après un événement pluvieux très important -environ 1 million de m³ déversés à Clichy-). Les teneurs mesurées en Seine à Chatou et en bas débit de Seine, étaient de $1230 \pm 240 \text{ ng.g}^{-1}$, pour des pertes au feu $21 \pm 2\%$ pour les 6 HAP mesurés ici. Dans les particules rejetées, la somme des 6 HAP était de 2100 ng.g^{-1} pour une perte au feu de 50%. Les teneurs en HAP dans les particules rejetées, étaient donc du même ordre de grandeur que les teneurs sur les particules de la Seine, compte-tenu de la plus forte quantité de matières organiques dans les particules rejetées.

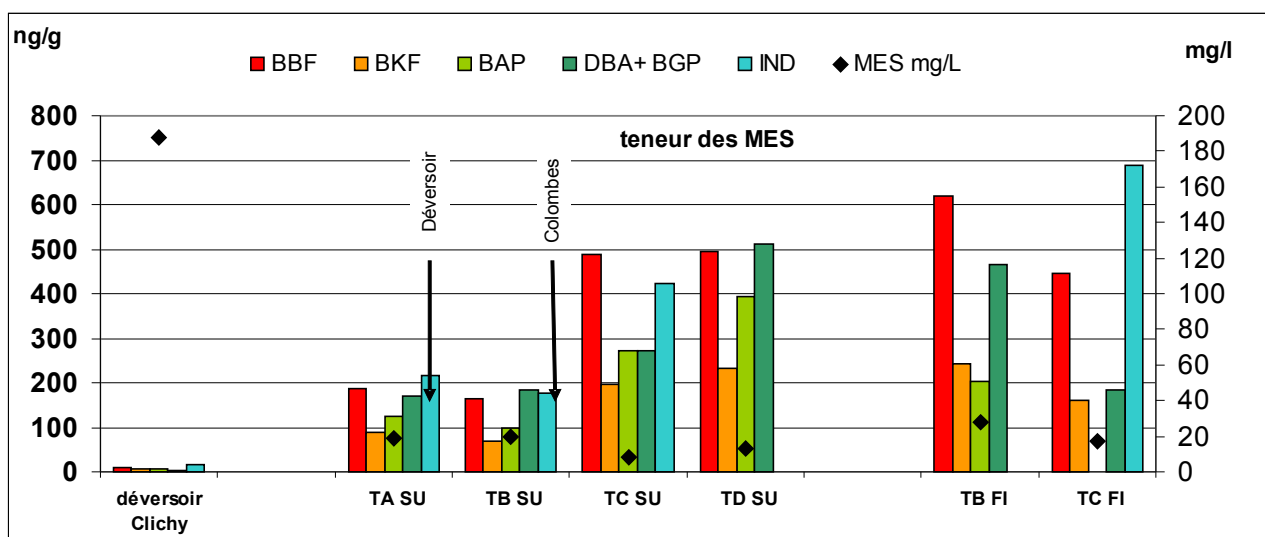


Figure 4.4 : Teneurs en HAP dans les MES

La comparaison des concentrations dans le film de surface et la subsurface, a montré un fort enrichissement de la micro-couche de surface, de 1 à 2,5 pour la fraction dissoute et de 1 à 5,5 pour la fraction particulaire. Ce résultat est concordant avec une précédente étude dans la mer Tyrrhénienne (Cincinelli et al., 2001). Dans le cas de la fraction particulaire, une partie de l'enrichissement peut être expliqué par les quantités plus

importantes de MES dans le film comparé à l'eau de subsurface. Par ailleurs, les particules du film sont également un peu plus riches en matière organiques.

4.3. Poly-Bromo-Diphenyl-Ethers (PBDE)

7 congénères ont été recherchés (BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154 et BDE 209). Les figures 4.5 et 4.6 montrent que les BDE sont prédominants dans la fraction particulaire.

La concentration en BDE dans le rejet de temps de pluie indique que les rejets d'eaux pluviales sont une source importante de BDE dans la Seine. En effet, la concentration en aval du rejet est multipliée par 5 par rapport au point amont. De plus, les niveaux en PBDE dans la Seine en amont (TA) sont un peu plus élevés que lors de la campagne axe fluvial de temps sec et en période de hautes eaux (avril 2008), montrant également la présence de rejet en amont du déversoir.

Parmi les PBDE, le BDE 209 est le plus abondant dans les deux fractions dissoutes et particulaires. La répartition des congénères PDE 209>99>47>100>153 et 154 observée est en accord avec la littérature et reflète les usages passés et actuels.

Le rapport particulaire/dissous compris entre 1 et 4, ne distingue pas de tendance particulière entre les BDE lourds et les BDE légers. Ce rapport plus faible dans le rejet de Clichy que dans les eaux de surface, pourrait être relié à une présence plus importante de colloïdes dans le rejet. Les données de COP/COD permettraient de confirmer cette hypothèse. Nous notons également une très légère augmentation de la teneur en BDE des MES.

La comparaison de la microcouche de surface avec la colonne d'eau (subsurface), montre un fort enrichissement du film, de 0,8 à 1,6 pour la fraction dissoute et de 0,1 à 10,5 pour la fraction particulaire. Cet enrichissement est plus prononcé pour les BDE lourds. Ces résultats sont comparables à l'étude de Wurl et al. (2006) en milieu marin côtier à Hong-Kong.

Les concentrations en BDE dans la fraction particulaire montrent une diminution au point C puis une ré-augmentation au point D. Néanmoins, les teneurs en BDE dans les MES (figure 4.7) ne montrent aucune évolution significative au cours du temps. Ainsi, la variation que nous observons pour les concentrations est due à la variation des MES dans la colonne d'eau.

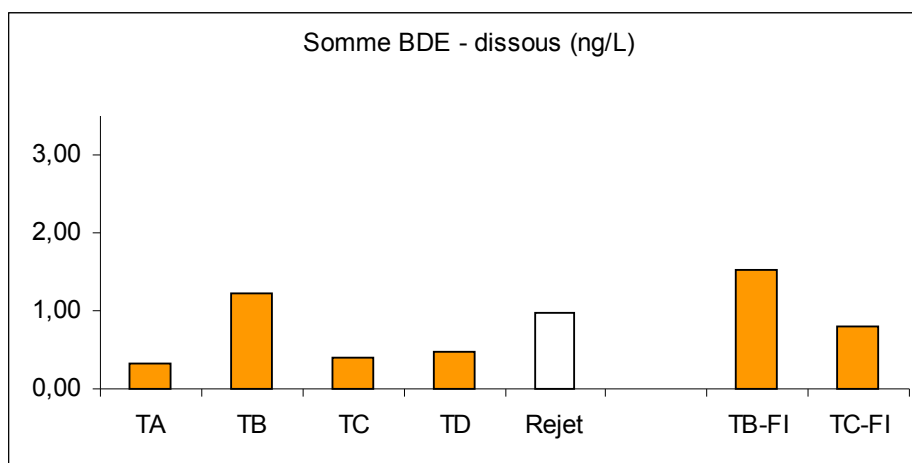


Figure 4.5. : Concentrations en Σ 7 BDE dans la fraction dissoute

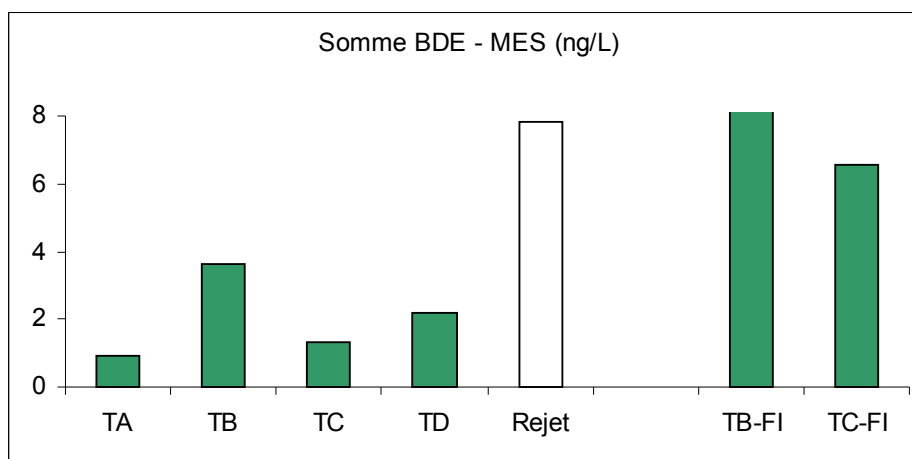


Figure 4.6. : Concentrations en Σ 7 BDE dans la fraction particulaire

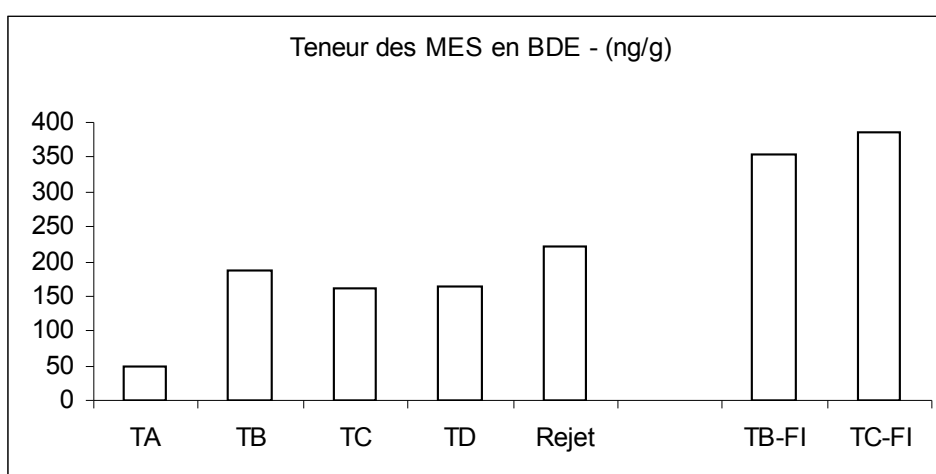


Figure 4.7 : Teneurs en PBDE des MES

4.4. Phtalates

Six phtalates ont été recherchés dans ces prélèvements (DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP). Contrairement aux PBDE et aux HAP, les phtalates sont préférentiellement présents dans la fraction dissoute.

Dans la fraction particulaire, le DEHP est le composé prépondérant, en relation avec son affinité pour les particules notamment dans le film de surface en aval du déversoir (figure 4.8). La fraction particulaire des phtalates est très peu représentée dans la zone de subsurface. En revanche, la fraction particulaire du DEHP représente jusqu'à 36 % au point TB-Fi contre 26 % dans le déversoir montrant un enrichissement important du film de surface en contaminant à l'aval proche du déversoir.

Concernant la fraction soluble, la zone de subsurface présente également un niveau de contamination élevé notamment pour le DEP dès le premier point en aval du rejet (figure 4.9). Dans la fraction soluble du film de surface, le DnBP, composé plus soluble que le DEHP, est prépondérant en aval du déversoir (TB-Fi et TC-Fi). Le film de surface présente le niveau de contamination le plus élevé pour les phtalates avec des valeurs jusqu'à 9 fois plus fortes que dans la Seine en amont pour la fraction soluble et 32 fois pour la fraction particulaire.

Le facteur d'enrichissement, calculé à partir des concentrations dans le film et dans la subsurface, donne les valeurs les plus importantes pour la fraction particulaire. Par exemple, le facteur est de 15 pour le DEHP en fraction particulaire contre 2,7 pour la fraction soluble. Les travaux de Cincinelli et al. (2001) rapportent des observations similaires pour la microcouche de surface comparée à la couche de subsurface en milieu marin. Chi (2003) a déterminé un facteur d'enrichissement de 1,35 pour le DEHP entre la microcouche de surface et

la subsurface dans un lac eutrophisé, celui-ci était significativement corrélé à l'enrichissement en chlorophylle a.

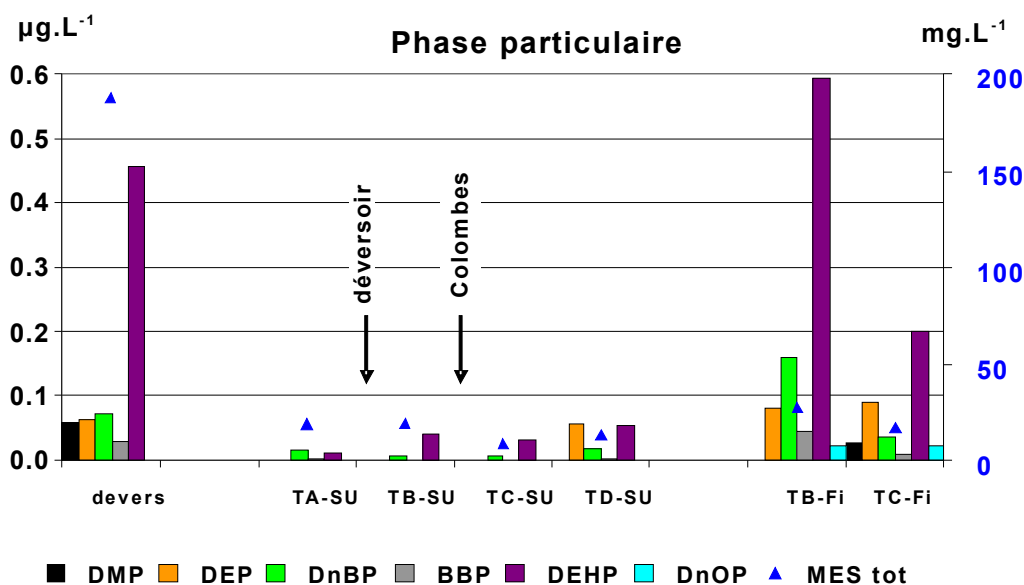


Figure 4.8. : Concentrations en phtalates dans la fraction particulaire

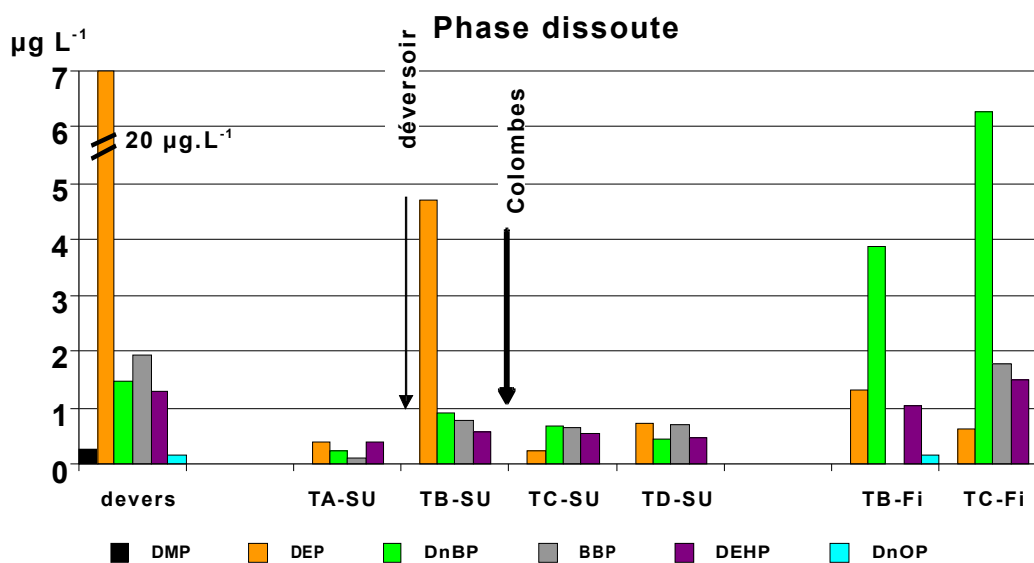


Figure 4.9. : Concentrations en phtalates dans la fraction dissoute

4.5. Antibiotiques

Les concentrations mesurées pour les antibiotiques en fraction aqueuse et particulaire, dans le rejet du déversoir d'orage, ainsi qu'en Seine en amont et en aval de celui-ci sont représentés dans la figure 4.10.

Cinq antibiotiques sont présents sur les seize composés recherchés. Les concentrations en Seine en amont du déversoir (point TA) sont très faibles, et proches des limites de détection (<5 ng L⁻¹). Par contre les concentrations dans les eaux rejetées par le déversoir d'orage peuvent atteindre plusieurs dizaines de ng par litres, sans toutefois que cet apport ne produise un impact significatif sur le niveau de contamination des eaux de la Seine. En effet, selon les composés, celui-ci reste stable, voire augmente légèrement après le rejet.

Il existe une forte contamination des particules des eaux du rejet par les fluoroquinolones (>40 ng L⁻¹), molécules ayant un fort potentiel d'adsorption aux matières solides. A l'opposé, le sulfaméthoxazole et le triméthoprime présentent une tendance plus faible à l'adsorption, ce qui se traduit par une faible contamination des particules, mais cela semble engendrer une contamination plus durable des eaux, avec un transport en fraction dissoute qui semble dépasser 20 km.

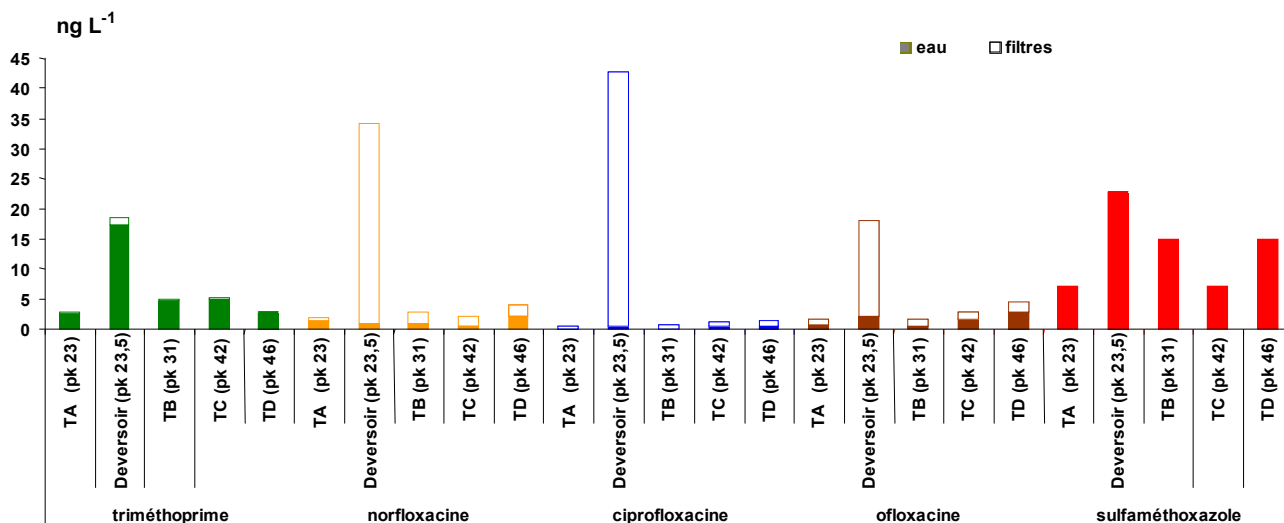


Figure 4.10 : Niveaux de présence en fraction aqueuse et dissoute d'antibiotiques dans un rejet unitaire par temps de pluie, ainsi que dans les eaux réceptrices.

Conclusion générale

Cette campagne de suivi d'un rejet de temps de pluie a été une opération lourde. Elle a pu être réalisée grâce au support du SIAAP, qui nous a accueilli dans ses locaux, a permis une alerte efficace pour le déclenchement de l'opération de suivi, et nous a donné accès à de nombreuses informations concernant le rejet ou le réseau ODES. Le programme OPUR nous a donné accès à son dispositif d'échantillonnage destiné aux micro-polluants, installé à Clichy.

La méthode des droites de dilution, couramment utilisée en estuaire pour identifier des non-conservativités pour certains éléments ou contaminants, a été utilisée avec succès après le rejet de temps de pluie pour mettre en évidence l'existence de processus de perte ou production de composés dissous pour plusieurs métaux. Les processus à l'oeuvre n'ont pas été identifiés, la campagne n'avait pas été conçue dans cet objectif. Pour quatre métaux d'intérêt (zinc, plomb, cuivre, cadmium) aucun effet de désorption n'a pu être mis en évidence. Il n'en est pas de même pour le nickel qui semble nettement mobilisé après les rejets. Ceci étant, les concentrations dissoutes dans le rejet étant similaires aux concentrations dissoutes en Seine, la mobilisation n'a pas eu de conséquences majeures sur les concentrations en Seine. Nous n'avons pas mis en évidence d'augmentation de la biodisponibilité des métaux après rejet.

Le comportement d'ensemble des bactéries indicatrices fécales est conforme aux prédictions du modèle Seneque, le phénomène de sédimentation semble mineur par rapport à la dilution et à la mortalité (broutage). La forte diminution des E.Coli attachées dans le milieu pourrait pour partie être due à un transfert des formes attachées vers les formes libres.

Quelques données concernant les parasites (non détaillées plus haut) ont également été acquises. Giardia et Cryptosporidium étaient présents en Seine dans le panache du rejet, mais à des teneurs inférieures aux moyennes saisonnières à l'aval de Paris.

Les données de contaminants organiques démontrent des comportements différents selon les contaminants. Cependant, un enrichissement de la majorité des contaminants ont été mis en évidence, à quelques exceptions près : les HAP particulaires et quelques uns des antibiotiques recherchés. L'augmentation peut être plus sensible dans la fraction particulaire ou la fraction dissoute, essentiellement en fonction des

propriétés d'adsorption sur les particules. Ces mêmes propriétés, en particulier l'hydrophobicité, conduit à des augmentations significatives des teneurs dans le film de surface, à la fois pour le particulaire et le dissous, comparé à la colonne d'eau.

Références bibliographiques

Buzier R, Tusseau-Vuillemin M-H, dit Meriadec C.M., Rousselot O, Mouchel J-M, 2006. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. *Chemosphere* 65:2419-2426.

Chebbo G., Gromaire M.C., Ahyerre M., Garnaud S., 2001. Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems : the "Marais" experimental urban catchment in Paris. *Urban Water* 3:3-15.

Chi J, Huang G.L., Lu X., Ma D.G., Wang Y. 2003, DEHP enrichment in the surface microlayer of a small eutrophic lake, *Water Research* 37, 4657-4662

Cincinelli A, Stortini A.M., Perugini M., Checchini L., Lepri L. 2001. Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn-(Tyrrhenian Sea), *Marine Chemistry* 76, 77-98

Davison W, Zhang H, 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. *Nature* 367:546-548

Estebe A., Mouchel J.M., et Thévenot D.R., 1998. Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in river Seine. *Water, air, soil pollution* 108:85-105.

Even S., Poulin M., Mouchel J.M., Seidl M. et Servais P., 2004. Modelling oxygen deficits in the Seine river downstream of combined sewer overflows. *Ecological Modelling*, 173:177-196.

Garcia-Armisen, T. et P. Servais. 2008. Partitioning and fate of particle-associated E. coli in river waters. *Water Environment Research* 81. In press.

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

Kafi-Behyahia, M., 2006. Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines des polluants de temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 342 pages + annexes.

Paffoni C., 1994. Caractérisation des eaux déversées par temps de pluie à Clichy. *La Houille Blanche*, 1/2:33-38.

Seidl M., Servais P., Anzil A. et Mouchel J.M., 1996. Dégradation des matières organiques dans le milieu naturel après les rejets urbains. Etude et quantification des processus essentiels. Etude inter-agences. 96 pages + annexes.

Servais, P., Garcia-Armisen, T., George, I. & Billen, G. 2007a. Fecal bacteria in the rivers of the Seine drainage network: source, fate and modeling. *Science of the Total Environment*. 375: 152-167.

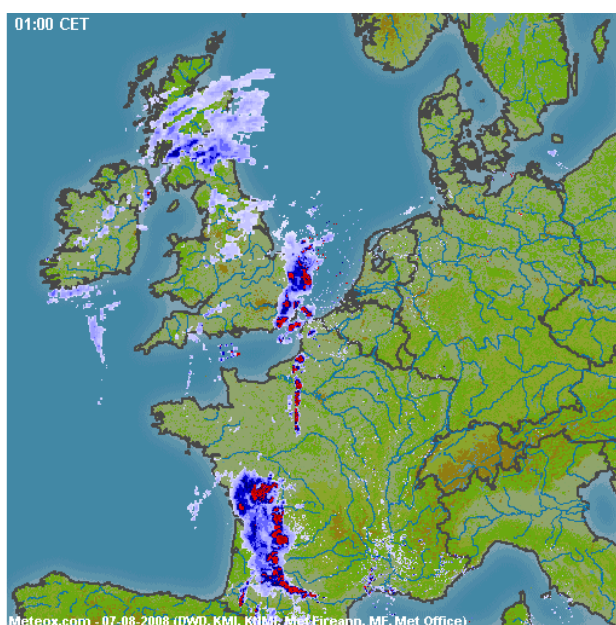
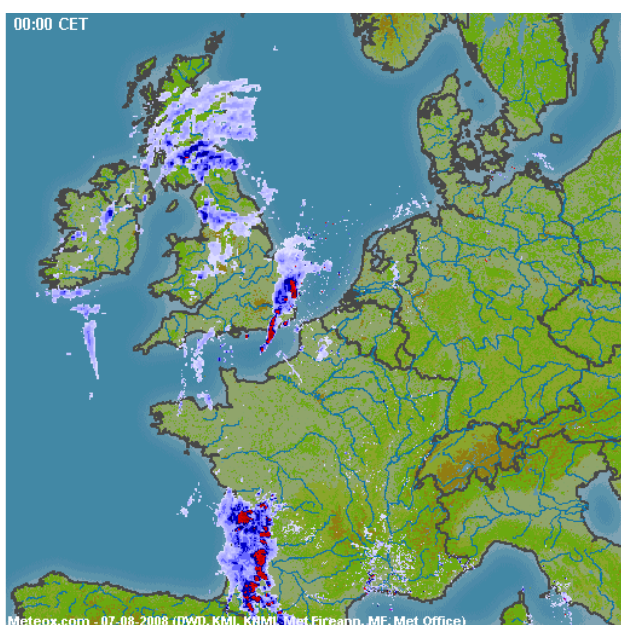
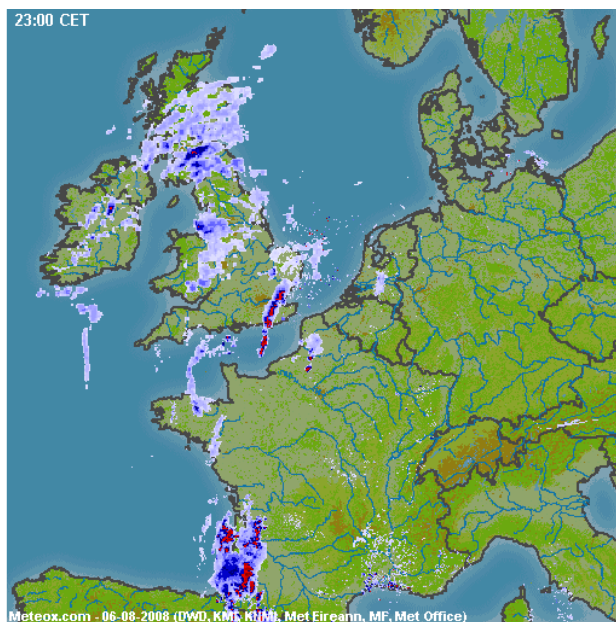
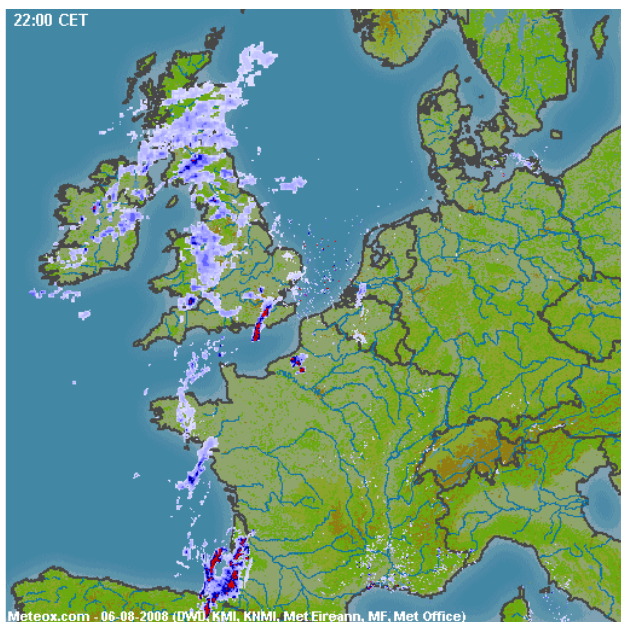
Servais, P., Billen, G. Goncalvez, A. and Garcia-Armisen, T. 2007b. Modelling microbiological water quality in the Seine river drainage network: past, present and future situations. *Hydrology and Earth System Sciences*. 11: 1581-1592.

Tusseau-Vuillemin M.H., Gourlay C., Lorgeoux C., Mouchel J.M., Buziers R., Giblin R., Seidel J.L. et Elnaz-Poulichet F., 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of the Total Environment* 375:244-256.

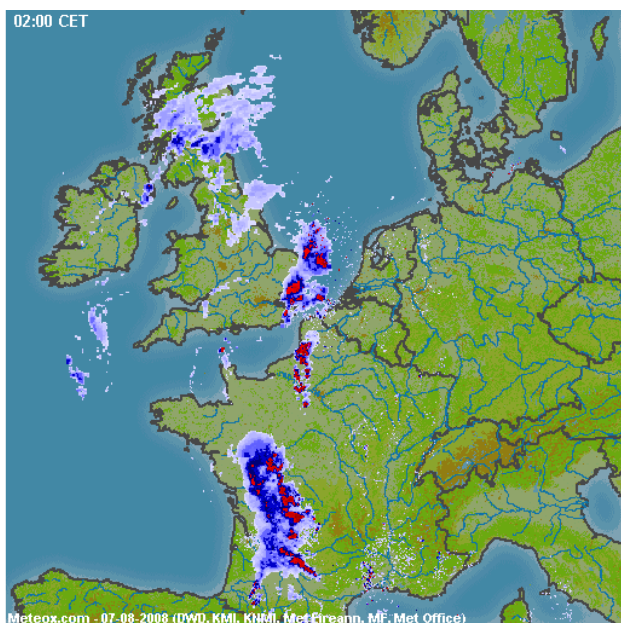
Wurl O., Sing Lam P.K., Obbard J.P. 2006, Occurrence and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the dissolved and suspended phases of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China. *Chemosphere*, 65(9), 1660-1666

Annexe : La pluie

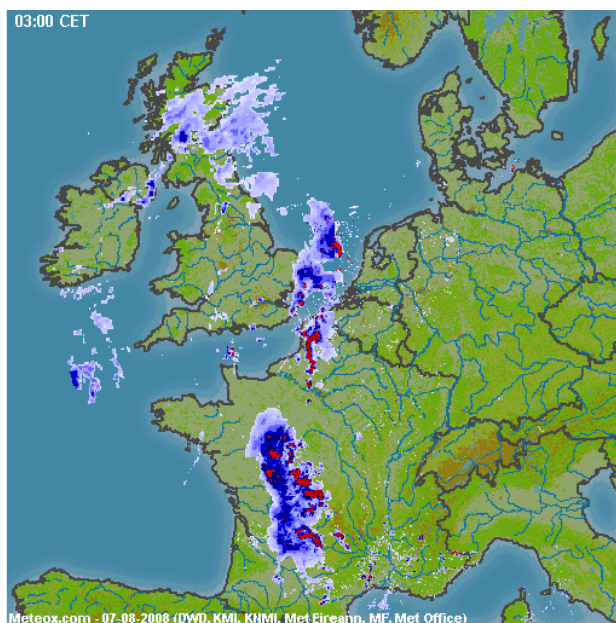
Il s'agit des images radar composites aimablement mises à disposition en temps réel (puis archivées) sur le site www.meteox.fr, telles que nous les avons suivies non sans angoisse. "Cet orage va-t'il de nouveau faire le tour de l'agglomération parisienne sans l'atteindre réellement ?".



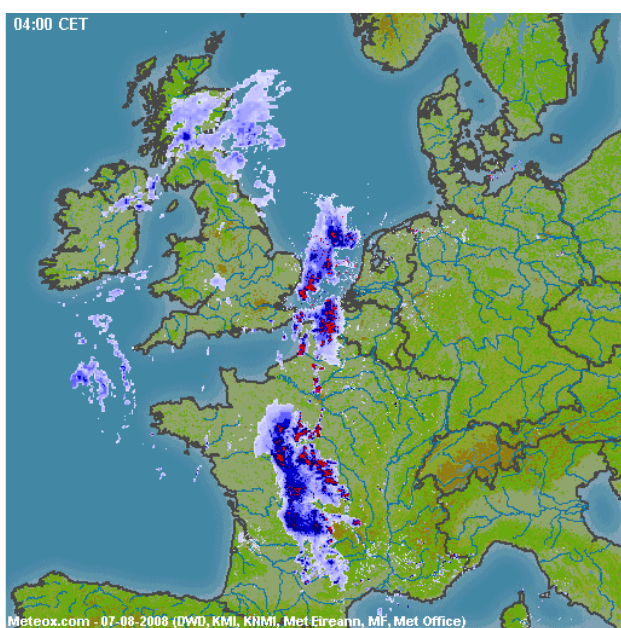
Programme PIREN-Seine - Campagne de temps de pluie, août 2008



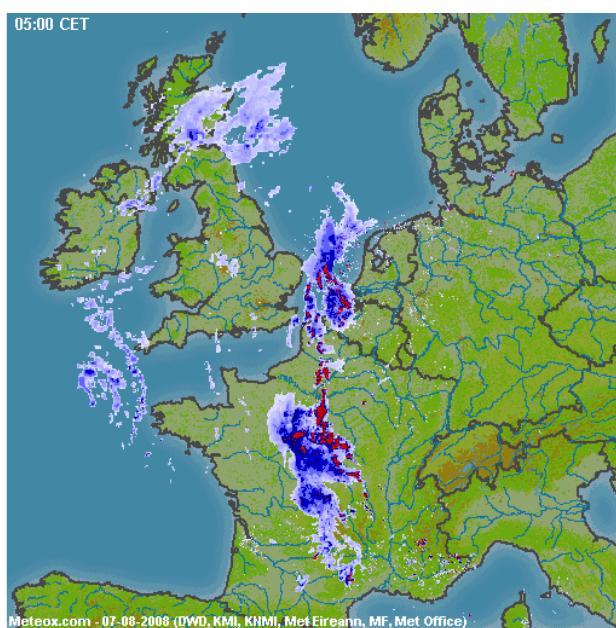
0 2 5 10 >100
mm



0 2 5 10 >100
mm



0 2 5 10 >100
mm



0 2 5 10 >100
mm

Programme PIREN-Seine - Campagne de temps de pluie, août 2008

