

Contamination du bassin de la Seine par les HAP : Mise en place d'une étude des stocks et des transferts sur deux sous-bassins versants

David Gateuille^{1,2*}, Olivier Evrard¹, Irène Lefevre¹, Elodie Moreau-Guigon², Fabrice Alliot², Marc Chevreuil², Jean-Marie Mouchel²

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

² SISYPHE, UPMC-CNRS-EPHE, Paris

* david.gateuille@lsce.ipsl.fr

1.1 Contexte de l'étude

Les diverses activités humaines, domestiques, industrielles ou agricoles, sont à l'origine de rejets tout aussi divers dans l'environnement. Jusqu'à une prise de conscience assez récente de l'impact de l'homme sur le milieu naturel, les quantités de polluants émises ont souvent augmenté jusqu'à présenter un risque pour la santé humaine et celle des écosystèmes. Aujourd'hui, la pollution des sols, des eaux de surface et de leurs sédiments constitue une problématique environnementale majeure pour les pays industrialisés.

Ces pollutions doivent être caractérisées, en terme de type de contaminants et de quantités, afin d'établir les stocks en présence. Mais plus encore, les processus de transfert de ces contaminants doivent être appréhendés dans leur globalité afin de déterminer leur devenir dans l'environnement. Pour cela, les sources doivent être déterminées et les liens qui relient les stocks mieux compris. C'est dans ce cadre que cette étude sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques a été initiée. En couplant les analyses de contaminants et de radioéléments, nous cherchons à mieux comprendre les phénomènes de transferts à l'échelle d'un bassin versant.

1.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques composés d'au moins deux cycles condensés de type benzénique (figure 1).

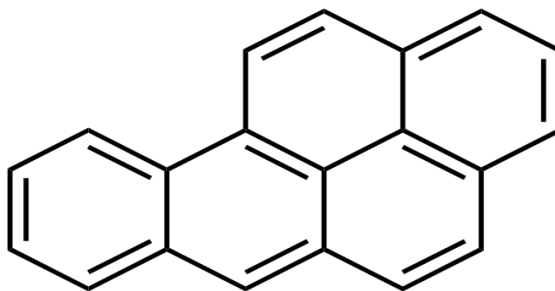


Figure : Le benzo(a)pyrène est un HAP composé de 5 cycles condensés

On distingue usuellement deux types de sources, les HAP pyrolytiques, principalement d'origine anthropique (cokeries, chauffage domestique, réseau routier, etc.) mais aussi naturelle (feux de forêts, volcans), et les HAP d'origine pétrogénique (rejet d'essence, d'huile, etc.). Ces composés sont assimilés aux polluants organiques persistants car, bien que leurs durées de demi-vies dans l'environnement soient courtes comparativement à d'autres composés (tableau 1), leurs émissions par les usages domestiques courants rendent la lutte contre leur émission compliquée et leur présence dans l'environnement difficilement évitable. Pourtant, les HAP présentent un véritable risque pour l'environnement et la santé humaine. En effet, de nombreuses études dont celle de Cachot et al. (2006), montrent que ces éléments peuvent être cancérigènes, mutagènes, tératogènes et/ou perturbateurs endocriniens. Les

Programme PIREN-Seine 2011 : Contamination par les HAP du bassin de la Seine
 propriétés des HAP dépendent du nombre de cycles condensés qui les composent. Ainsi les plus lourds sont aussi les moins volatiles, les moins solubles et les plus lipophiles (tableau 1).

Tableau : Caractéristiques physico-chimiques et durées de demi-vies des principaux HAP (Girard et al., 2005)

HAP	Nombre de cycles	Solubilité (mg.l ⁻¹)	Log K _{ow}	Durées de demi-vie en jours ou années
Naphtalène	2	33	3.37	16 - 48 j
Fluorène	2	1.685	4.18	32 - 60 j
Phénanthrène	3	1.6	4.46	16 - 200 j
Anthracène	3	0.075	4.45	50 j - 1.3a
Fluoranthène	3	0.265	5.33	140 j - 1.2 a
Pyrène	4	0.175	5.18	210 j - 5.2 a
Benzo(a)anthracène	4	0.01	5.61	102 j - 1.9 a
Chrysène	4	0.006	5.61	1 - 2.7 a
Benzo(a)pyrène	5	0.002	5.98	57 j - 1.5 a
Dibenzo(ah)anthracène	5	n.d.	5.97	361 j - 2.6 a
Benzo(a)fluoranthène	4	n.d.	6.57	360 j - 1.7 a
Benzo(k)fluoranthène	4	n.d.	6.84	2.5 - 5.9 a
Benzo(ghi)pérylène	6	n.d.	7.23	0.25 - 1.8 a
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	5	n.d.	7.66	1.6 - 2 a

NB : Une présentation plus complète des HAP peut être trouvée dans le fascicule n°9 du PIREN, La micropollution organique dans le bassin de la Seine.

Ces différences de propriétés physico-chimiques entre les HAP influencent leur cycle géochimique. Aujourd'hui, les HAP sont présents dans tous les compartiments de l'environnement du bassin parisien. Dans l'air ou dans l'eau, ils se répartissent sous forme gazeuse/aqueuse et particulaire. Dans les deux cas, les HAP les plus lourds vont se lier rapidement et presque exclusivement à la phase particulaire. Ceci implique une sédimentation plus rapide des HAP lourds lors des transports éoliens et hydriques.

Programme PIREN-Seine 2011 : Contamination par les HAP du bassin de la Seine
 Les modes de transferts globaux des HAP dans l'environnement sont schématisés dans la figure 2.

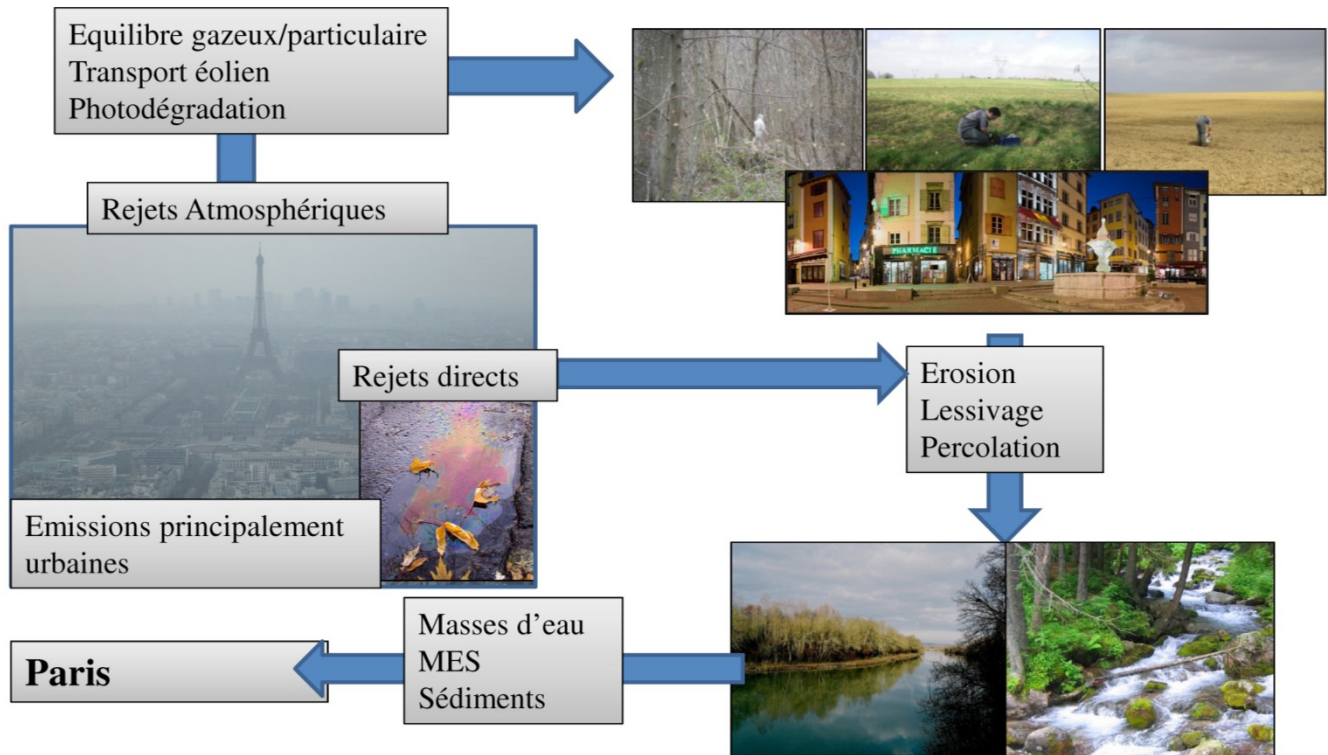


Figure : Transferts de HAP dans l'environnement

Les HAP pyrolytiques sont émis principalement au niveau des zones urbaines dans l'atmosphère. Il s'établit alors un équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Une fois dans l'atmosphère, les HAP peuvent être photo-oxydés. En fonction de leurs liaisons aux particules, les HAP peuvent être protégés de la photolyse. Avec les mouvements des masses d'air, les HAP sont transportés avec une sédimentation plus rapide de la phase particulaire. Les HAP volatiles peuvent eux, parcourir plusieurs dizaines de kilomètres avant de se déposer sur les sols. Une fois retombés, les HAP ont tendance à se lier à la matière organique. Ces retombées sont fonction de la couverture des sols. Les HAP pétrogéniques sont généralement émis de manière plus directe (sans passer par l'atmosphère) dans l'environnement, que ce soit par le réseau routier, l'épandage d'huile de vidange ou l'épandage des boues issues de stations d'épuration. Ces dernières peuvent aussi contenir des HAP d'origine pyrolytique issus des eaux usées de réseaux unitaires.

Avec les précipitations, les HAP sont lessivés ou érodés avec les particules de sols et ruissellent jusqu'aux cours d'eau où un nouvel équilibre va s'établir entre la phase aqueuse, la phase particulaire et les sédiments de surface. Les flux de HAP alors exportés sont essentiellement fonction des flux sédimentaires avec un impact majeur des crues (Mourhi et al., 2008; Ollivon et al., 2005).

Ces pollutions en HAP présentent une forte hétérogénéité liée aux différences d'activités humaines et peuvent être locales, diffuses, chroniques, accidentelles ou résiduelles. Cette variabilité des sources rend très complexe la compréhension du cycle biogéochimique des HAP dans l'environnement.

1.3 Le bassin de la Seine face à la Directive Cadre Européenne sur l'eau

Dans l'Union Européenne, la Directive Cadre sur l'eau (Directive 2000/60/EC) impose aux Etats membres la mise en place de plan de gestion visant à atteindre le bon état écologique et chimique des cours d'eau d'ici à 2015. La directive impose un certain nombre de valeurs seuils à ne pas dépasser pour respecter le bon état chimique des cours d'eau. Ces valeurs seuils sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau : Récapitulatif des valeurs seuil fixées par la DCE

	Colonne d'eau $\mu\text{g.L}^{-1}$		Sédiment $\mu\text{g.kg}^{-1}$	
	Moyenne annuelle	Concentration Maximale	Moyenne annuelle	
Naphtalène	2.4	n.d.*	48	
Fluoranthène	0.1	1	83	
Anthracène	0.1	0.4	34	
Benzo(a)Pyrène	0.5	0.1	7600	
Benzo(b)Fluoranthène	$\Sigma = 0.03$	n.d.*	170	
Benzo(k)Fluoranthène			14	
Benzo(ghi)Pérylène	$\Sigma = 0.002$	n.d.*	140	
Indéno(123-cd)Pyrène			560	

La problématique HAP est particulièrement importante dans le bassin de la Seine puisque les données rapportées par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie dans son rapport annuel de 2010 montrent que, sur 520 stations, 349 stations (67%) sont déclassables à cause de la présence des seuls HAP. En considérant tous les contaminants, ce nombre s'élève à 374 stations (71%).

D'un point de vue historique, les HAP ont été émis dans l'environnement de manière croissante depuis le début de l'ère industrielle au XIXème siècle pour atteindre un pic, en Europe occidentale, dans les années 60. L'évolution temporelle des contaminations en HAP a été étudiée dans le cadre du PIREN (cf. fascicule PIREN-Seine N°9, Les micropolluants organiques dans le bassin de la Seine) grâce à deux carottes sédimentaires dans la partie aval (Muids) et la partie amont (Lac de Pannecière) du bassin parisien. Cette comparaison montre une diminution importante à la fois dans les rejets de HAP et des teneurs mesurées dans les sédiments. Ces changements peuvent s'expliquer par divers phénomènes. D'un côté, la part du charbon dans la production d'électricité a progressivement décliné face à la montée en puissance du nucléaire. D'un autre côté, la mise en place de stations d'épuration de plus en plus efficaces a aussi permis de réduire l'impact des zones urbaines sur les cours d'eau et leurs sédiments, y compris pour les HAP.

1.4 Présentation de l'étude mise en place

Le but de notre étude est de compléter les connaissances concernant les transferts de HAP à l'échelle d'un bassin versant en couplant des analyses chimiques avec la spectrométrie gamma. Des échantillons d'eau, d'air, de sols et de sédiments ont été collectés pendant un an sur les sous-bassins de l'Orgeval et de la Saulx à l'amont du bassin de la Seine. Les spectres de contamination en HAP ont été mesurés sur chaque échantillon. En parallèle, des mesures de radionucléides (^7Be , ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{40}K) ont été menées sur les sols et les sédiments. Ces données sont nécessaires à l'estimation de l'âge des sédiments et de l'érodabilité des sols et permettent notamment de discriminer les sédiments fraîchement érodés du matériel de fond de rivière remis en suspension. Ces mesures permettront, à long terme, d'estimer le temps de résidence des HAP dans le bassin de la Seine.

2.1 Les sites d'étude

Pour cette étude, deux sous-bassins versants (BV) de la partie amont du bassin de la Seine ont été régulièrement échantillonnés (figure 3). Le premier site, le bassin de l'Orgeval situé à 70 km à l'Est de Paris, est considéré comme un site périurbain. Equipé par l'IRSTEA, un suivi régulier de nombreux paramètres météorologiques et hydriques y est effectué afin de suivre au mieux le fonctionnement hydrologique du bassin dans le cadre du GIS ORACLE. Le second site est le bassin de la Saulx où l'ANDRA, dans le cadre d'un Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) assure un suivi régulier de la qualité du milieu. Situé à 190 km à Est de Paris, ce BV est un site rural. Dans ces deux cas, des stations sont placées jusqu'à la confluence avec la Marne. En parallèle et en partenariat avec l'Ecole des Mines ParisTech, des échantillonnages de matières en suspension sont faits sur la Seine.



Figure : Situations géographiques des sites de l'étude

Cette étude permettra ainsi une comparaison du fonctionnement et des transferts en HAP sur les deux bassins versants et les deux cours d'eau. Les données recueillies sur ces différents sites serviront à établir le cycle des HAP à l'échelle de bassins versants variant par leurs topographies, leurs tailles et surtout leurs expositions aux activités humaines.

2.2 La stratégie d'échantillonnage

Afin d'appréhender les transferts des HAP dans leur ensemble et de suivre leurs évolutions temporelles, les échantillonnages ont été menés durant 6 à 14 mois en fonction des compartiments, du mois de février 2011 au mois d'avril 2012. Les fréquences d'échantillonnages sont rapportées dans le tableau 3.

Tableau : Récapitulatif des matrices et de leurs fréquences d'échantillonnages

Compartiments	Fréquence	Nombre totale de sites	Type de Matrice
Matières en suspension	Mensuelle	25	Solide
Sols	Tri-mensuelle	9	Solide
Retombées atmosphériques	Bi-hebdomadaire	5	Liquide
Eaux de surface	Mensuelle	8	Liquide
Sédiments	Ponctuelle		Solide
Végétaux	Ponctuelle		Solide
Carottes (Sols)	Unique	2	Solide

Les matières en suspension (MES) sont récoltées grâce à des trappes immergées sur les différentes stations pendant 1 mois. Les trappes sont constituées d'une boîte cylindrique en fer blanc, lestée d'une botte en béton et placée entre 10 et 80 cm sous la surface en fonction des stations et de la hauteur d'eau disponible. Lors des relevés, les échantillons sont placés dans un pot en verre et ramenés au laboratoire dans une glacière. Les échantillons sont alors placés au réfrigérateur (4°C) pour sédimentation pendant 24 heures. Après cette période, le surnageant est retiré et les MES sont congelées puis lyophilisées.

Les sols sont prélevés tous les trois mois. Les parcelles ont été choisies en fonction de leur utilisation (zone urbaine, zone forestière, zone prairie, zone agricole). L'échantillonnage se fait en prélevant la parcelle aléatoirement en dix endroits. A chaque fois, l'horizon organique supérieur est retiré. Les dix prélèvements sont alors mélangés et trois aliquotes sont prélevées. Les échantillons sont ensuite placés dans des pots en verre et ramenés au laboratoire dans une glacière pour y être congelés puis lyophilisés.

Sur les deux BV, des prélèvements d'un litre d'eaux de surface sont effectués tous les mois suivant un transect amont/aval. Ces échantillons sont transportés dans une glacière et conservés dans un réfrigérateur au laboratoire avant d'être extraits (chapitre 2.3.2)

Cinq collecteurs ont été placés sur les deux bassins versants. Un grand collecteur (0.6 x 0.6 m²) a été placé sur les deux reliefs les plus importants des BV. Trois autres collecteurs ont été placés pour étudier les variations locales des retombées. Ils sont situés à Boissy-le-Châtel (zone urbaine), à Mélarchez (zone agricole) et à Chantemerle (zone agricole). Ces collecteurs permettent de récupérer les retombées atmosphériques totales (sèches et humides). Ils sont relevés toutes les deux semaines pour limiter au mieux les problèmes liés à la revolatilisation des contaminants. Les échantillons sont placés dans des récipients en verre d'une contenance d'un litre, ramenés au laboratoire dans une glacière et placés au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse.

Les autres compartiments des BV sont échantillonnés de manière plus ponctuelle comme les sédiments et les laisses de crues qui peuvent représenter un stock important des HAP à l'échelle d'un BV. Leur suivi est difficile car leur accessibilité dépend fortement du régime hydrologique, c'est pourquoi il ne se fait que de manière ponctuelle.

D'autre part, les sédiments sont en partie pris en compte dans l'étude des MES puisqu'une partie de celles-ci proviennent d'une remobilisation des sédiments de surface.

Les végétaux aussi jouent un rôle important dans le transfert des HAP puisqu'ils fournissent la plus grande part de la matière organique contenue dans les sols. Un nombre important d'études montrent une interaction entre les HAP atmosphériques et les végétaux (Smith et al., 1999). Ainsi, certains végétaux, comme les platanes, peuvent servir de bio-indicateurs de la pollution atmosphérique (Muller et al., 2001; Granier et al., 1992). Néanmoins, il est difficile de faire une étude exhaustive des contaminations dans l'ensemble de la végétation d'un BV, c'est pourquoi notre étude se restreint à un nombre limité d'échantillons.

2.3 Les analyses chimiques

2.3.1 Extractions des Matrices solides

La procédure de traitement des matrices solides de l'extraction à l'analyse a été décrite dans le rapport Tlili et al. (2010). La suite du traitement est décrite dans le rapport de Mouchel et al. (2011).

2.3.2 Extractions des Matrices liquides

Au vu du nombre d'échantillons de matrice liquide à traiter pour cette étude, un nouveau protocole de mesures a été mis en place car les extractions liquide/liquide classiquement utilisées prennent un temps considérable. Afin d'éviter les biais liés à une conservation trop longue et du au fait que ces échantillons ne peuvent être congelés, ces derniers sont traités dans la semaine suivant leurs prélèvements. Ils sont d'abord filtrés sur filtre en microfibrilles de verre borosilicatées avec une porosité de 0,7 μm (Whatman® GF/F). Les filtres sont alors placés au congélateur pour être traités ultérieurement comme les échantillons de matrice solide.

Les filtrats sont d'abord neutralisés par ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium jusqu'à atteindre un pH compris entre 6,5 et 7,5. Ils sont ensuite dopés par ajout de 100 μl d'une solution à 0,33 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ de composés marqués (Phénanthrène D10, Pyrène D10 et Benzo(a,h)Anthracène D12) dans de l'acétone. L'extraction se fait sur des cartouches Oasis® HLB 6cc (200mg) préalablement conditionnées et rincées par passages successifs de 5 mL de dichlorométhane, 5 mL de méthanol puis 5 mL d'eau ultra-pure. Les échantillons sont alors passés sur les cartouches avec un débit moyen de 8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La cartouche est alors rincée par 5 mL d'eau ultra-pure pour lessiver les composés hydrophiles. Les récipients sont rincés avec 10 mL de dichlorométhane qui servent aussi à éluer les HAP retenus sur la cartouche. La cartouche est rincée une dernière fois avec 5 mL de dichlorométhane pur. Les éluats ainsi obtenus sont reconcentrés sous flux d'azote et suivent un circuit similaire aux extraits de phase solide (fractionnement, purification et dosage) décrit dans le rapport de Mouchel et al. (2011).

2.4 La spectrométrie gamma

Les échantillons de matrice solide sont analysés en spectrométrie gamma afin de déterminer les activités de différents radio-éléments (^7Be , $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs et ^{40}K). Pour cela, après lyophilisation, broyage et tamisage à 1mm, les échantillons sont conditionnés dans des boîtes standardisées de tailles variables en fonction des quantités disponibles (de 1 à 100 grammes). Ces échantillons sont alors placés sur des détecteurs à cristaux de germanium hyper-pur pour une durée de 24 à 72 heures en fonction de leurs activités. Afin d'éviter les perturbations extérieures, les détecteurs sont entourés d'un château de plomb et d'un autre de cuivre. Les cristaux de germanium permettent de transformer l'énergie des rayonnements gamma en signal électrique d'intensité variable. Les spectres d'émission ainsi obtenus permettent de quantifier les activités des différents radio-isotopes au sein des échantillons.

L'étude de ces activités de radio-isotopes permet d'avoir accès, en les comparant par exemple aux teneurs en ^7Be et $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans les pluies, à un certain nombre d'informations comme l'âge approximatif des sédiments, l'érodabilité des sols ou encore l'abondance des argiles au sein de l'échantillon.

1.5 Résultats préliminaires

3.1 Signature chimique de la contamination des MES

La Erreur : source de la référence non trouvée montre les abondances relatives des différents HAP dans les MES des quatre sites étudiés (Orgeval, Saulx, Marne et Seine). Pour pouvoir établir une comparaison, les spectres de contaminations ont été moyennés sur 8 mois (de Mars à Octobre 2011) pour les 3 premiers sites et sur 3 mois (d'Août à Octobre 2011) pour la Seine.

Figure : Comparaison des abondances relatives des HAP sur les différents sites de l'étude

Comme attendu, les HAP les plus lourds représentent la majeure partie des contaminations de la phase particulaire (les HAP de plus de 4 cycles représentent 75% de la masse et 70% du nombre de molécules). Ce résultat est dû à la lipophilie élevée et à la faible solubilité dans l'eau des HAP de masse moléculaire importante. Les résultats montrent que les spectres de HAP dans les MES sont, en moyenne sur cette période, similaires sur les 4 sites. Une hypothèse envisageable est l'existence de stocks rémanents dans les différents BV dû à l'utilisation massive d'énergie fossile, et notamment du charbon, depuis le XIX^{ème} siècle. On peut alors imaginer une pollution diffuse quasi-homogène sur tout le bassin de la Seine. Néanmoins, cette hypothèse est en contradiction avec les durées de demi-vies des HAP dans l'environnement usuellement trouvées dans la bibliographie et avec le dépôt sélectif des HAP atmosphériques. En effet, les HAP les plus lourds se situent en grande majorité sur la phase particulaire, ce qui entraîne un dépôt relativement proche de la source. L'autre hypothèse est la présence de sources de HAP similaires (ayant des spectres d'émissions en HAP proches) dans tout le bassin. Le couplage des données d'analyse chimique et de radioéléments nous permettra de répondre de manière plus définitive à cette question.

3.2 Evolution spatiale des contaminations

Les figures Figure et Figure montrent l'évolution spatiale des concentrations en HAP dans les MES pour les stations respectivement de la Saulx et de l'Orgeval. Encore une fois, ces concentrations ont été moyennées sur la période d'échantillonnage de Mars à Octobre 2011 (le dépouillement des analyses des échantillons suivants sont encore en cours). Les barres rouges représentent les HAP directement concernés par la DCE.

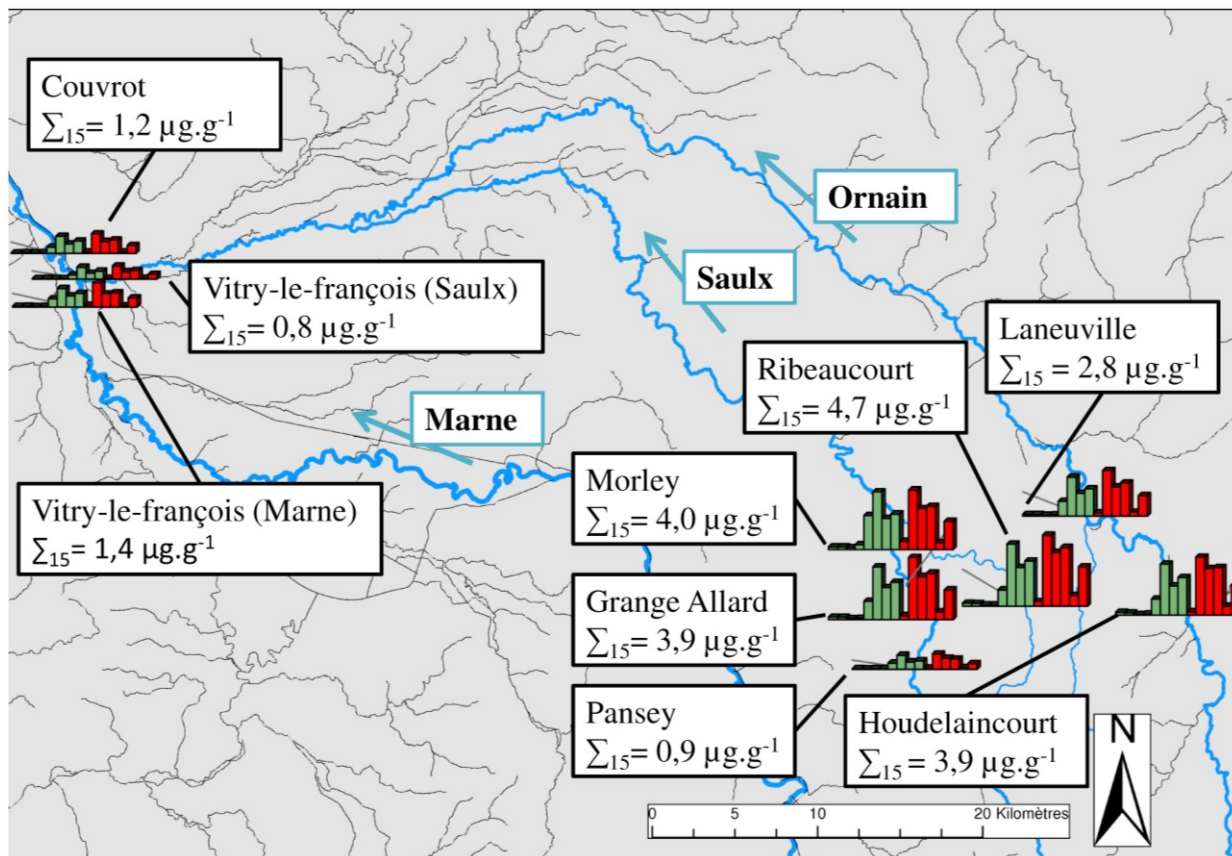


Figure : Concentrations en HAP dans les MES dans le bassin de la Saulx (en rouge, les HAP de la DCE (Anthracène, Fluoranthène, Benzo(b+k)Fluoranthène, Benzo(a)Pyrène, Benzo(ghi)Pérylène & Indéno(1,2,3-cd)Pyrène) et en vert (Acenaphthène, Acénaphtylène, Fluorène, Phénanthrène, Pyrène, Benzo(a)Anthracène, Chrysène, Dibenzo(a,h)Anthracène)

Pour la Saulx, les concentrations en HAP dans les MES des stations en tête de bassin sont plus importantes que celle retrouvées à l'exutoire. Ce phénomène s'explique par l'export vers la rivière de particules plus chargées en polluants dans la partie amont du bassin et peut s'expliquer à la fois par la présence de 4 unités de productions thermo-électriques, fonctionnant au charbon, à une trentaine de kilomètres au Nord-Est du site et d'une fabrique de charbon de bois à proximité des stations. Cette usine, produisant 10 000 tonnes de charbon par an est un exemple d'industrie fortement génératrice de HAP. Pour conforter cette hypothèse, une comparaison des contaminations sols en amont et en aval du bassin sera nécessaire. Sur le long terme, les données de flux de MES nous permettront d'estimer les quantités totales de HAP transitant aux différentes stations et d'étudier la continuité amont/aval des flux de HAP.

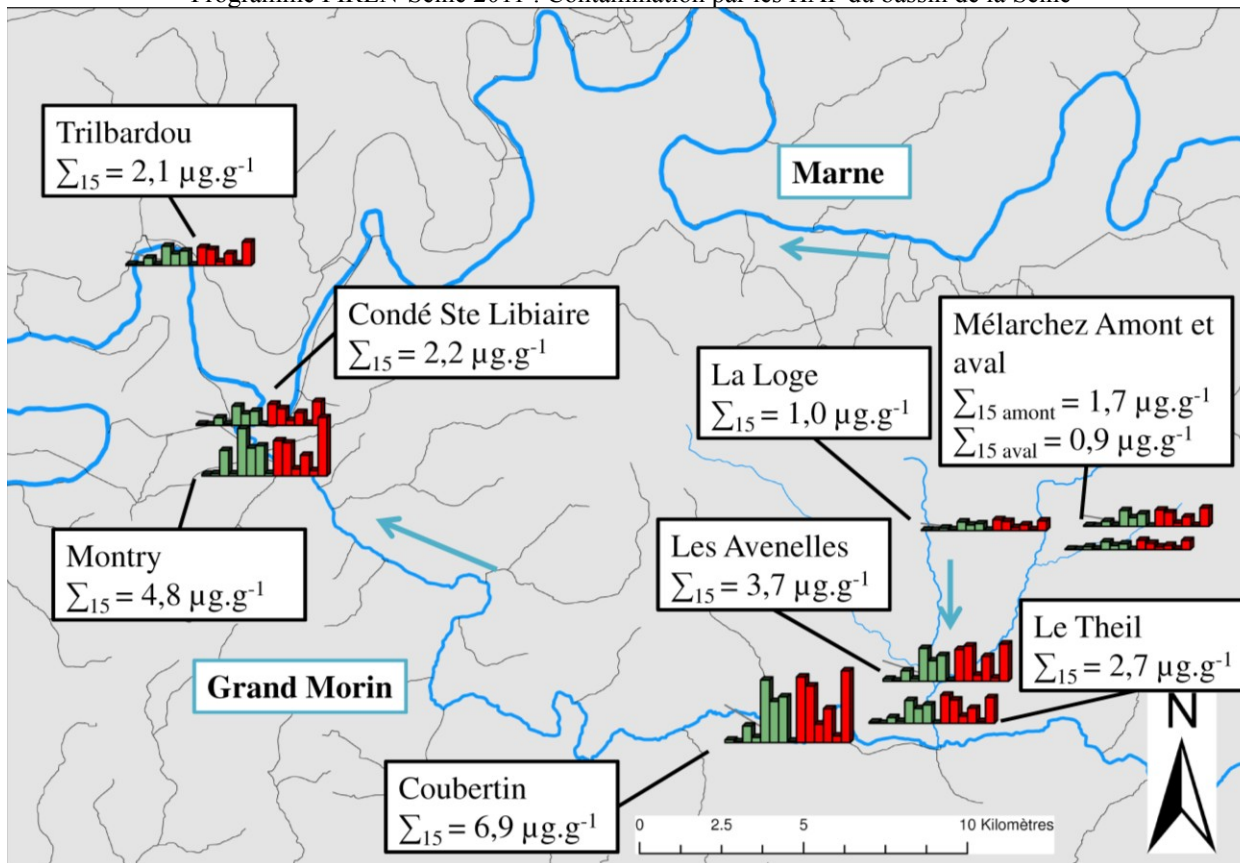


Figure : Concentrations en HAP dans les MES dans le bassin de l'Orgeval (en rouge, les HAP de la DCE (Anthracène, Fluoranthène, Benzo(b+k)Fluoranthène, Benzo(a)Pyrène, Benzo(ghi)Pérylène & Indéno(1,2,3-cd)Pyrène) et en vert (Acénaphthène, Acénaphthylène, Fluorène, Phénanthrène, Pyrène, Benzo(a)Anthracène, Chrysène, Dibenzo(a,h)Anthracène)

Pour l'Orgeval, les résultats sont plus intuitifs. Les stations en tête de bassin, Melarchez et La Loge, drainant respectivement 7,1 et 9,6 km² sans zones urbaines, présentent des concentrations en HAP dans les MES faibles. Les concentrations augmentent aux Avenelles, station drainant 45,7 km² dont les zones urbaines de Doue et de St-Germain-sous-Doue d'une population d'environ 1500 habitants (soit une densité de 33 hab.km⁻²). Les concentrations diminuent au Theil, à la jonction du ru des Avenelles et du ru de Bourgogne, drainant un bassin de 104 km² pour environ 2330 habitants (soit une densité de 22 hab.km⁻²). Les concentrations présentent un pic à Coubertin, station située directement à l'aval d'une zone urbaine importante (densité supérieure à 37 hab.km⁻²).

Les stations à l'aval présentent un effet tampon important, particulièrement visible sur la Marne puisque l'apport par le Grand Morin de MES fortement contaminées n'a pas d'impact visible sur les MES de la Marne après la confluence. Ce point est repris dans le paragraphe suivant où sont décrites des différences de réactivités entre les stations en tête de bassin et celles à l'exutoire, dues notamment aux quantités de matières transitant aux différents endroits des bassins versants.

L'étude des concentrations en HAP sur les 14 mois de l'étude permettront d'étudier plus précisément l'impact du régime hydraulique sur les MES puisque les échantillons de décembre et de janvier correspondent aux cas particuliers des crues.

3.3 Les sols

Afin de comparer l'impact de la couverture d'un sol et de son utilisation, des échantillonnages ont été menés sur des parcelles de zones urbaines, de forêts, de prairies et de zones agricoles. Les spectres de contaminations obtenus sont représentés dans la Figure .

Figure : Comparaison des teneurs en HAP dans les sols en fonction de leurs occupations

Les sols urbains, plus proches des sources, présentent une contamination 6 fois plus importante que les sites ruraux les plus contaminés. Ce résultat est cohérent à la fois avec les résultats publiés par Hafner et al. (2005) qui montrent un fort impact des sources anthropiques dans un rayon de 25 km et ceux rapportés par Moreau-Guigon et al. (2010) sur la même parcelle.

Le sol de la parcelle agricole présente une contamination deux fois plus importante que ceux de la prairie et de la forêt. Cette différence est principalement due aux HAP les plus lourds. L'hypothèse d'un impact lié à la fréquentation importante d'une route située à une centaine de mètres des points d'échantillonnage a été soulevée. Néanmoins, la présence d'une bande forestière entre la parcelle échantillonnée et la route semble limiter l'impact de cette dernière. Deux expériences ont été menées pour étudier l'importance des rejets directs d'une route sur une parcelle agricole et sur une parcelle forestière. Les échantillons sont encore en cours d'analyse. Cette parcelle n'étant pas amendée en boues urbaines, la deuxième hypothèse envisageable est une pollution directement liée à l'utilisation d'engins agricoles pour le labour, l'épandage de produits phytosanitaires, etc.

Enfin, la forte similitude des concentrations en HAP dans les sols des forêts et des prairies, laisse supposer l'existence d'un bruit de fond local correspondant à la contamination dans les sols due aux seuls apports atmosphériques.

3.3 Les différences de réactivité amont/aval face aux pollutions locales.

La figure 8 illustre l'évolution temporelle des concentrations en HAP dans les MES de stations en tête et à l'exutoire du bassin.

Figure : Evolution temporelle des concentrations en HAP dans deux stations amont/aval du bassin de l'Orgeval

Pour les stations en tête de bassin, le spectre de la contamination en HAP varie lors d'épisodes de forte pollution qui correspondraient à des sources très locales. La station de La Loge draine un bassin de 9,6 km² à dominante essentiellement agricole. Les pics de contamination observés en mars et en septembre peuvent correspondre aux épisodes de labours et donc à l'utilisation importante d'engins motorisés. Cet effet n'est pas visible au niveau de Trilbardou, station située sur la Marne et drainant un BV d'environ 13 400 km². Les quantités de MES transitant par Trilbardou et l'importante surface drainée explique ce phénomène de dilution des contaminations locales et la relative constance des concentrations mesurées au cours du temps.

Les premiers résultats tirés des mesures de radioéléments dans les MES reflètent aussi ce phénomène. La méthode proposée par Matisoff et al. (2005) se basant sur les mesures de ⁷Be et de ²¹⁰Pb_{xs} permet d'établir une estimation du pourcentage de sédiment récent. Le sédiment récent est défini comme l'apport par les berges et les sols environnant le cours d'eau, par opposition au sédiment provenant de la remobilisation des matières constitutives du lit de la

Programme PIREN-Seine 2011 : Contamination par les HAP du bassin de la Seine rivière. La Figure 9 illustre, pour trois stations réparties sur le transect amont/aval du BV de l'Orgeval, l'évolution des teneurs en sédiments récents et des lames d'eau reconstituées, sur la période de mai à décembre 2011.

Figure 9 : Pourcentages de sédiment récent dans 3 stations de l'Orgeval

Les épisodes pluvieux compris entre le 17 mai et le 16 juin 2011 sont les plus révélateurs. La lame d'eau reconstituée sur l'ensemble du BV de la Marne à Trilbardou ne reflète pas les précipitations importantes observées sur le bassin de l'Orgeval (Mélarchez et le Theil) ce qui implique des pluies très localisées. Les stations amont reçoivent alors un apport important de sédiment récent dû à l'érosion des sols et des berges. Ces apports se traduisent par des teneurs importantes en ^{7}Be dans les MES. Cette augmentation se retrouve à Trilbardou mais dans une moindre mesure puisque les apports de sédiments récents provenant, entre autre, de l'Orgeval sont dilués dans les sédiments anciens exportés par le reste du bassin qui n'est pas stimulé du point de vue érosif.

1.6 Conclusion

Les premiers résultats obtenus sur cette étude mettent en avant la pertinence d'une étude à l'échelle des BV. La variabilité des sources, des stocks et des voies de transferts des HAP rend complexe la compréhension de leur cycle dans l'environnement. Néanmoins, le couplage des analyses chimiques avec les mesures de radio-isotopes nous permettra d'obtenir les informations temporelles nécessaires.

Les pistes de poursuite de cette étude sont multiples, en voici quelques unes. Dans un premier temps, l'analyse des échantillons de décembre et janvier nous permettra de voir l'impact des crues hivernales sur la qualité des sédiments et des MES transportés et donc de mieux comprendre l'importance du régime hydrique sur les transferts des HAP. Les mesures de flux de MES sur certaines stations et l'estimation de ces flux sur les autres permettront à long terme, d'estimer de manière précise les flux de HAP exportés par les bassins. Les mesures effectuées sur les retombées atmosphériques permettront d'établir un bilan précis des transferts des HAP à l'échelle d'un BV tout en comparant les impacts relatifs des sources locales et diffuses. Enfin, les analyses faites pour d'autres contaminants sur les mêmes échantillons permettront de comparer les comportements des différents composés sur ces BV.

1.7 Bibliographie

Cachot J., Geffard O., Augagneur S., Lacroix S., Le Menach K., Peluhet L., Couteau J., Denier X., Devier M.-H., Pottier D. and Budzinski H. (2006). Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of Seine estuary (Normandy, France). *Aquatic Toxicology* 79, 257-267.

Girard M.-C., Walter C., Rémy J.-C., Berthelin J. et Morel J.-L. (2011). *Sols et Environnement* (2^{ème} édition). Edition Dunod, Collection Sciences Sup, 896 p.

Granier L. and Chevreuil M. (1992). Tree leaves as bioindicators of the contamination of air by organochlorines. *Water Air and Soil Pollution*, 64, 575-584.

Hafner W., Carlson D. and Hites R. (2005). Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations. *Environmental Science and technology* 39 (19).

Moreau-Guigon E., Labadie P., Gaspéri J., Blanchard M., Cladière M., Teil M.-J., Tlili K., Desportes A., Bourges C., Alliot F., Lorgeoux C. et Chevreuil M. (2010). Diffusion de perturbateurs endocriniens par le compartiment atmosphérique et les amendements agricoles, contamination des sols et transferts hydriques : exemple des PCB, HAP, PBDE, alkylphénols, phtalates et du BPA. Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2011, 13 p.

Mouchel J.-M., Teil M.-J., Blanchard M., Alliot F., Bourges C., Cladière M., Desportes A., Dinh T.Q., Gaspéri J., Karolak S., Labadie P., Levi Y., Lorgeoux C., Miège C., Moreau-Guigon E., Oziol L., Tlili K., Tran B.C. et Chevreuil M. (2011) Transfert de micropolluants par le ruissellement et le réseau d'assainissement. Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2010, Paris, 22 p.

Matisoff G., Wilson C. and Whiting P. (2005). The $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratio as an indicator of suspended sediment age or fraction new sediment in suspension. *Earth Surface Processes and Landforms* 30, 1191-1201.

Mourhi A., Motelay-Massei A., Massei N., Fournier M. and Laignel B. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbon transport processes on the scale of a food event in the rural watershed of Le Bebec, France. *Chemosphere*, 73, 443-450.

Muller J., Hawker D., McLachlan M. and Connell D. (2001). PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane Australia. *Chemosphere*, 43, 507-515.

Ollivon D., Garban B., Larcher-Tiphagne K., Desportes A. et Chevreuil M. (2005). Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : eaux de surface et cycle de crue. Rapport d'activité PIREN Seine 2004, 14 p.

Smith K. and Jones K. (1999). Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation. *The Science of the Total Environment*, 64 (3), 207-236.

Tlili K., P. Labadie, M. Blanchard, M.-J. Teil, A. Desportes, C. Bourges, F. Alliot et M. Chevreuil, (2010). Présence des phtalates et des PBDE dans l'air, les retombées atmosphériques et les boues urbaines en Ile-de-France. Rapport GDR PIREN Seine 2010, 19 p.