

Action 4.2.3. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : eaux de surface et cycle de crue

D. Ollivon, B. Garban, K. Tiphagne, A. Desportes et M. Chevreuil.

*Laboratoire Hydrologie et Environnement – Ecole Pratique des Hautes Etudes,
UMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu – 75252 Paris cedex 05
Donatienne.Ollivon@ccr.jussieu.fr*

Action 4.2.3. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : eaux de surface et cycle de crue	1
1. Introduction	1
2. Méthodologie	2
2.1. Sites d'échantillonnage, matériel et méthodes	2
2.2. Calendrier et conditions météorologiques	3
3. Résultats – Discussion	3
3.1. Concentrations dans la Seine de Paris à Conflans-Sainte-Honorine	3
3.2. Suivi de crue	5
3.3. Variations temporelles des HAP pendant la période de crue	10
3.4. Flux de HAP	11
4. Conclusions – Perspectives	12
5. Bibliographie	12
Annexe 1 – Analyses des HAP (exprimés en ng/L) sur les prélèvements effectués en Ile de France en 2004	14
Annexe 2 – Résultats du suivi de crue dans la Seine à Paris	15

1. Introduction

Dans les phases précédentes du programme, de 1999 à 2002, la contamination de l'atmosphère en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) a été suivie par l'étude des retombées atmosphériques totales (Ollivon *et al.*, 1999, 2001, 2004; Teil *et al.*, 2003). Les émissions de HAP provenant en partie de la circulation automobile et du chauffage urbain lors de la combustion des combustibles fossiles, les zones urbanisées, comme Paris, sont les plus contaminées. Les variations saisonnières y sont marquées. En janvier 2002, les concentrations en HAP des retombées atmosphériques totales à Paris étaient 30 fois supérieures à celles d'un site côtier en Bretagne nord (Garban *et al.*, 2002¹⁻²; Ollivon *et al.*, 2002). Les dépôts atmosphériques de HAP ont été étudiés à l'échelle régionale et les flux annuels estimés sur des sites répartis sur une transversale Ouest Est à la latitude de Paris. Les plus faibles flux journaliers mesurés (10 ng.m⁻².j⁻¹ en site rural) étaient de l'ordre de grandeur des flux observés dans les sites peu ou pas anthropisés (Carrera *et al.*, 2001) et les plus forts (1294 ng.m⁻².j⁻¹ à Paris) sont représentatifs des sites urbains en Europe (OSPAR, 2001).

Par l'intermédiaire des dépôts secs et humides et du ruissellement, les HAP émis dans l'atmosphère se retrouvent dans les eaux superficielles. Les travaux de thèse d'Anne Motelay-Massei (2003) ont montré que les apports atmosphériques en bassin versant urbain (Le Havre) pouvaient représenter de 2 à 18% de la masse exportée par ruissellement vers l'exutoire. Les rivières sont donc soumises à de fortes pressions anthropiques, tout spécialement concernant les HAP durant les périodes froides et/ou pluvieuses, ce qui nous a amenés à suivre la contamination des rivières en ciblant des situations hydrologiques variées.

Les données acquises jusqu'à ce jour permettent d'estimer très grossièrement les bilans de transfert de charge. Les épisodes d'étiage sont assez bien documentés, mais les cycles de crue, grands

pourvoyeurs de pollution par la masse de MES provenant de l'érosion et des sédiments remaniés, doivent être plus précisément suivis pour éviter des surestimations de flux de pollution.

2. Méthodologie

2.1. Sites d'échantillonnage, matériel et méthodes.

Quatre campagnes de mesures de HAP dans les eaux de rivière avaient été effectuées en 2002 et 2003 à six stations depuis la confluence de la Seine avec la Marne jusqu'à la confluence avec l'Oise, aux sites suivants : dans la Seine à Alfortville à l'amont de sa confluence avec la Marne, à Paris au pont Alexandre III, à Argenteuil, à Maisons-Laffitte, et à Conflans-Sainte-Honorine, ainsi que dans la Marne à Maisons-Alfort et dans l'Oise à Conflans-Sainte-Honorine (Figure 1).

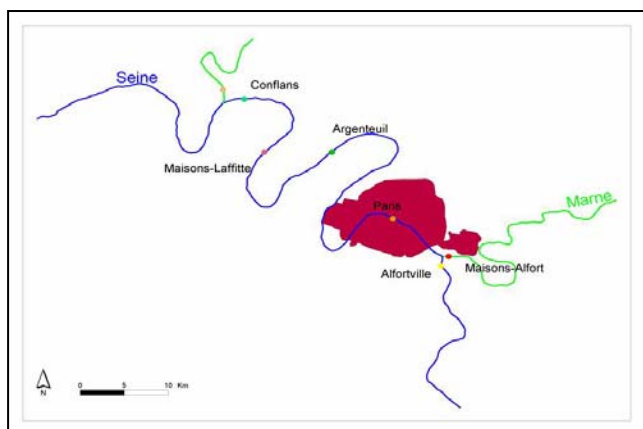


Figure 1 - Localisation des points de prélèvement en rivière

En 2004, 2 nouvelles campagnes de mesure ont été réalisées en septembre et octobre, en période d'étiage, en incluant la station de Paris Jussieu (coordonnées Lambert : X = 601751, Y = 2427764), à laquelle le suivi de la crue a été effectué.

Pour étudier le cycle de la crue de la Seine, des échantillons d'eau de Seine ont été prélevés rive gauche en amont de l'île de la Cité, au droit de la Faculté des Sciences (Figure 2) à partir du 19/12/2003 et quotidiennement du 12 janvier 2004 au 10 février, puis prélevés à fréquence variable en fonction du débit.

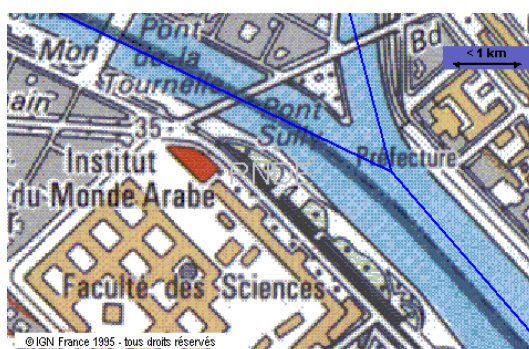


Figure 2 – Site d'échantillonnage de Paris Jussieu

Les échantillons d'eau de rivières ont été soumis à une extraction liquide/liquide avant analyse chromatographique par HPLC.

Le chromatographe est équipé d'un détecteur fluorimétrique, et les conditions analytiques ont été décrites précédemment (Ollivon, *et al.*, 1999). Les résultats sont exprimés soit par la somme de 14 composés ($\Sigma 14$ HAP) parmi les 16 recommandés par l'EPA : acénaphthène (ACE), fluorène (FLU), phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FTH), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène

(BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), dibenz(a,h)anthracène (DahA), benzo(g,h,i)pérylène (BghiP), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP); soit par la somme des 6 composés de la directive européenne: FTH, BaP, BbF, BkF BghiP et IcdP ($\Sigma 6$ HAP). Les six HAP décrits comme potentiellement cancérigènes par l'International Agency for Research on Cancer (IARC), sont : BaA, BbF, BkF, BaP, DahA, IcdP.

2.2. Calendrier et conditions météorologiques

Les prélèvements longitudinaux en Ile de France ont été effectués le 10/9/04 (débit $150 \text{ m}^3/\text{s}$ à Paris Austerlitz) après une assez longue période sèche, puis le 13/10/04, alors que la période d'étiage se prolongeait (débit $147 \text{ m}^3/\text{s}$) et que la température de l'eau de la Seine était d'environ 15°C .

A partir du 15/12/2003, le débit de la Seine à Paris Austerlitz a été consulté régulièrement sur <http://www.eauseine.net/Niveau/Journalier/debit01.htm> et dès la montée des eaux, des prélèvements quotidiens ont été réalisés du 12 janvier 2004 (débit $229 \text{ m}^3/\text{s}$) au 10 février (débit $497 \text{ m}^3/\text{s}$), avec le pic de crue atteint le 22 janvier (débit $1090 \text{ m}^3/\text{s}$), puis ces prélèvements ont été poursuivis à fréquence variable en fonction du débit. Cette crue hivernale a été considérée comme terminée le 2 mars, avec un débit revenu à $236 \text{ m}^3/\text{s}$. Les événements pluviométriques, relevés à Paris Montsouris, correspondant à cette période sont reportés sur la Figure 3.

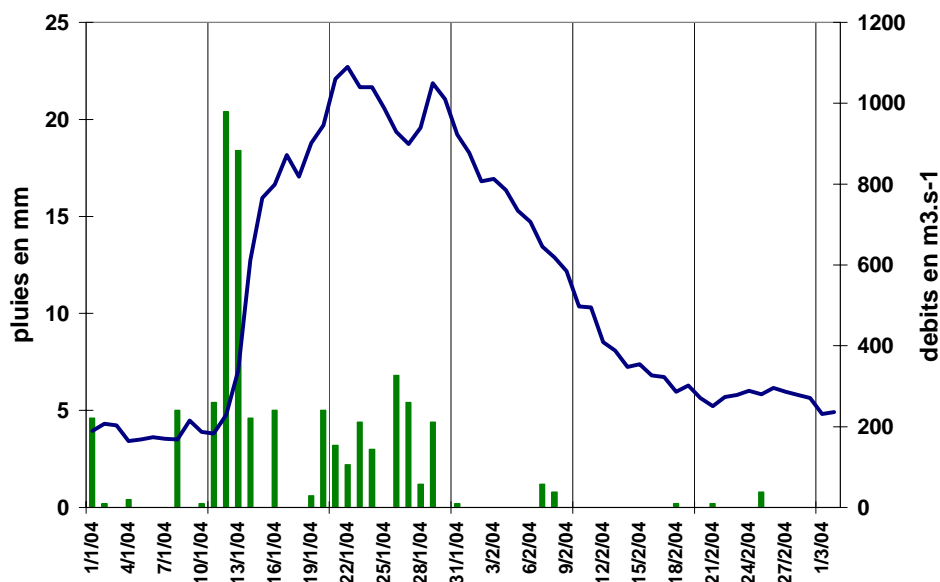


Figure 3 - Débits de la Seine relevés à Paris Austerlitz et événements pluviométriques pendant la période du 1er janvier au 2 mars 2004.

L'année 2004 n'a pas présenté d'autres épisodes de crue importants, le débit stagnant aux environs de $200 \text{ m}^3/\text{s}$ pendant le printemps, avec un seul petit pic de débit le 12 mai à $458 \text{ m}^3/\text{s}$.

3. Résultats – Discussion

3.1. Concentrations dans la Seine de Paris à Conflans-Sainte-Honorine

Pour mémoire sont reportées sur la Figure 4 les concentrations en HAP mesurées dans l'eau de la Seine à Alfortville, à l'amont de la confluence avec la Marne, lors des 4 campagnes de 2002 et 2003, en correspondance avec les débits. Les résultats des campagnes de septembre et octobre 2004 ont été ajoutés (voir annexe 1). Ces six campagnes correspondent à des situations hydrologiques variées, dont 3 en période d'étiage et 2 en fin de crue.

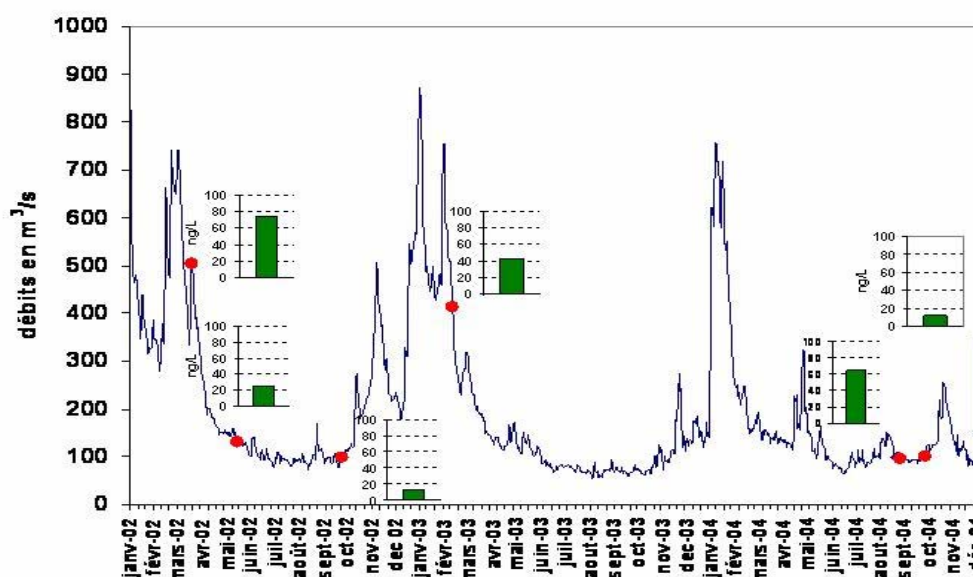


Figure 4 – A Alfortville, courbe des débits de la Seine et concentrations en HAP ($\Sigma 14$) dans l'eau de Seine, brute, les 21 mars, 28 mai et 30 septembre 2002, 18 février 2003 et 10 septembre et 13 octobre 2004.

Les concentrations pour la somme des 14 HAP dosés à Alfortville varient de 11.8 ng/L en octobre 2004 à 74.3 ng/L en mars 2002.

Le prélèvement de septembre 2004 à Alfortville semble particulièrement contaminé, pour un régime d'étiage. Ce phénomène concerne l'ensemble des prélèvements à cette date, ce qui peut être relié à la reprise des activités après la période des congés d'été. En effet, nous avons déjà observé en septembre 2000 un pic de pollution atmosphérique, tant dans les retombées atmosphériques totales que dans l'air (Ollivon *et al.*, 2002). Le site d'Argenteuil, en aval du port de Genevilliers est particulièrement contaminé ($\Sigma 14$ HAP 161 ng/L) (Figure 5).

On observe une augmentation des concentrations à l'aval immédiat de Paris après la traversée des zones industrielles du nord-ouest de Paris, aux sites d'Argenteuil et de Maisons-Laffitte.

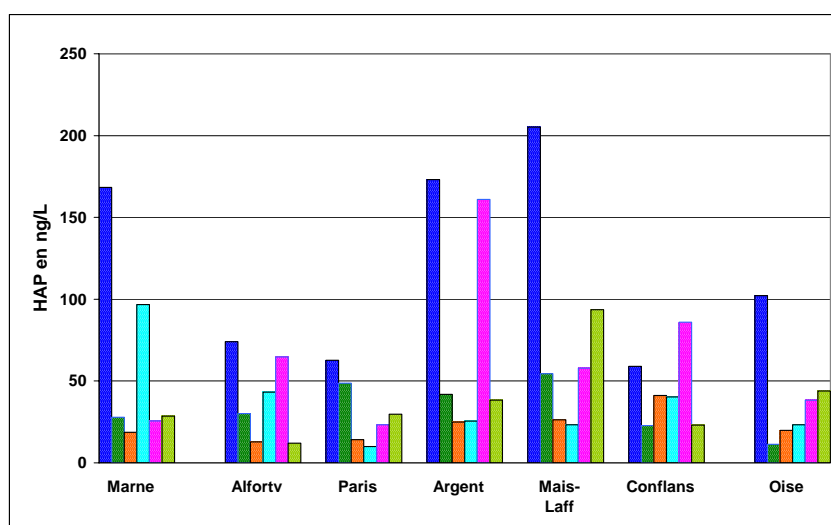


Figure 5 – Concentrations en HAP ($\Sigma 14$) dans l'eau de la Seine ■ 21 mars 02 - ■ 28 mai 02 - ■ 30 sept 02 - ■ 18 février 03 - ■ 10 sept 04 - ■ 13 oct 04.

A partir des données obtenues lorsque le débit était inférieur à 200 m³/s, et en excluant les valeurs ponctuellement élevées de septembre 2004, on peut calculer la concentration moyenne en HAP ($\Sigma 14$) dans la Seine à chacun des sites en période d'étiage : 24.6 ng/L à Alfortville, 25.6 ng/L au Pont Alexandre III, 32.5 ng/L à Argenteuil, 49.4 ng/L à Maisons-Laffitte, et 35.5 ng/L à Confans-Sainte-Honorine.

S'il est ainsi possible, avec les concentrations moyennes en HAP pendant la période d'étiage, de calculer avec une faible marge d'erreur le flux de HAP transitant en Seine en régime permanent, il n'en est pas de même en période de crue, le manque de données ne permettant pas d'estimer les flux correspondants de HAP. Par ailleurs, les HAP étant très liés aux matières en suspension, le suivi de périodes de crue implique l'étude simultanée des MES et des polluants associés.

3.2. Suivi de crue

Le débit annuel de la Seine pendant l'année 2004, 7677 Mm³, se situe dans les plus faibles débits des 10 dernières années, très en deçà de celui de l'année 2001, 16586 Mm³, le plus fort, et proche de celui de l'année 1996, 6811 Mm³, le plus faible (Figure 6).

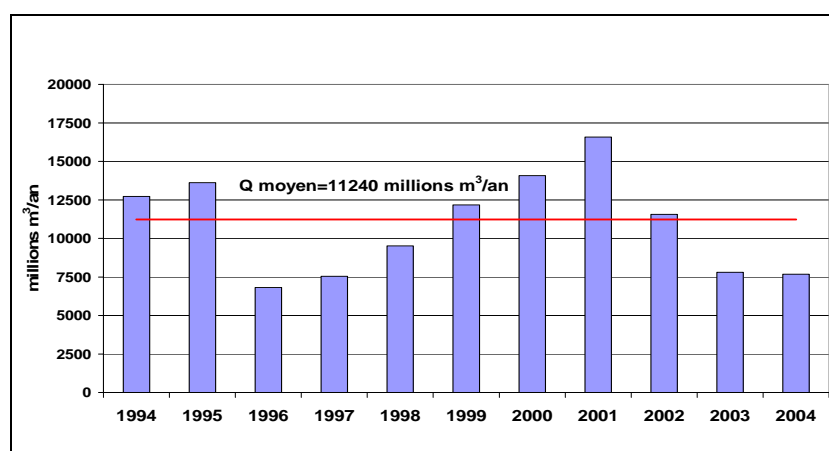


Figure 6 - Evolution décennale du débit de la Seine

Le régime de la Seine en 2004 est bien contrasté, avec une seule crue hivernale, de début janvier à début mars, accompagné de 2 crues mineurs en mai et novembre. On a souvent observé, les années précédentes, une crue printanière et une crue automnale, ou comme en 2001 une succession de crues hivernales et printanières, se prolongeant sur plusieurs mois et avec une série de petites augmentations de débit (Figure 7).

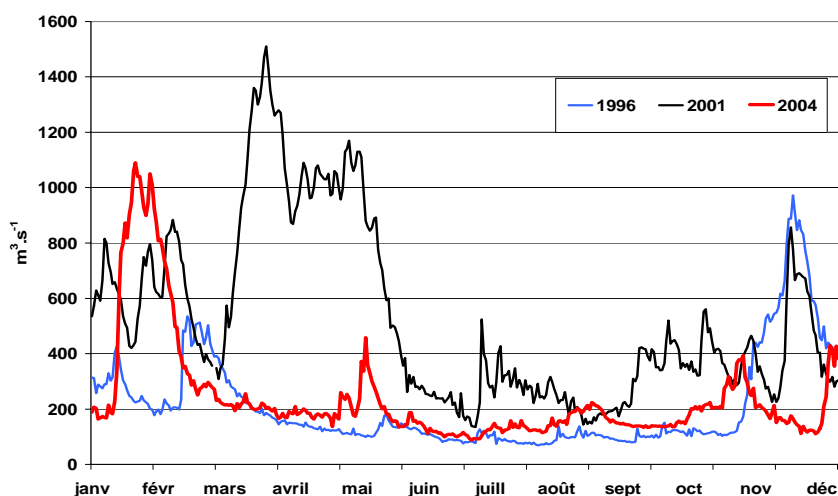


Figure 7 – Courbes comparées des débits de la Seine à Paris Austerlitz en 1996, 2001 et 2004

En 2004, le régime hydraulique de la Seine a été relativement calme, avec un seul épisode de forts débits s'étendant du 12 janvier au 17 février, atteignant 1090 m³/s le 22 janvier, suivi d'une longue période où le débit a oscillé aux alentours de 200 m³/s.

Nous avons calculé en 2003 (Ollivon *et al.*, 2004) que le pourcentage moyen de HAP particuliers représentait 63 % du total des HAP pour l'ensemble des 4 séries étudiées. En mars 2002, dans des conditions proches de celles de janvier 2004, pour un débit de 875 m³/s à Paris Austerlitz et des MES de 75 mg/L en moyenne dans la Seine, le pourcentage moyen de HAP particuliers était de 83 %, passant de 38% pour le fluorène à 99 % pour l'indéno(1,2,3,c-d)pyrène (Tableau 1).

Tableau 1 - Pourcentage de HAP particulière dans la Seine, d'Alfortville à Conflans-Sainte-Honorine, en mars 2002

Composé	FLU	PHE	ANT	FTH	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP
% phase particulière	38	11	79	88	88	95	92	96	97	99	99	97	99

Comme on peut le constater sur la Figure 8, les concentrations de HAP ($\Sigma 14$) augmentent avec le débit et les concentrations de MES, lors de la montée de crue, passant de 13.3 ng/L le 2 janvier à 575 ng/L le 16 janvier. Le pic de HAP et le premier pic de MES précèdent le premier pic de débit. Les HAP chutent ensuite plus rapidement que les MES, et retrouvent des valeurs inférieures à 30 ng/L dès le 9 février (résultats en annexe 2).

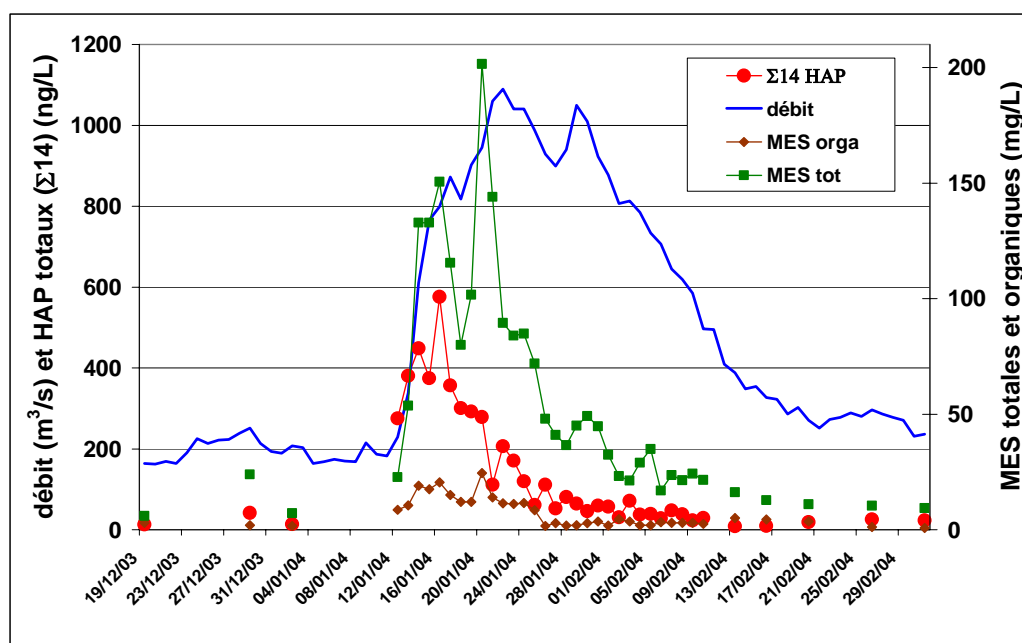


Figure 8 – Variations temporelles du débit de la Seine à Paris (Austerlitz) et des concentrations en MES totales, organiques et HAP totaux mesurées en Seine à l'amont de l'île de la Cité pendant la période du 19 décembre 2003 au 2 mars 2004

On observe à Paris un cycle d'hystérésis orthograde dans la relation MES débit (Figure 9), comme décrit pour le site de Poses par Meybeck *et al.*, 1998 et Lafite *et al.*, 2001.

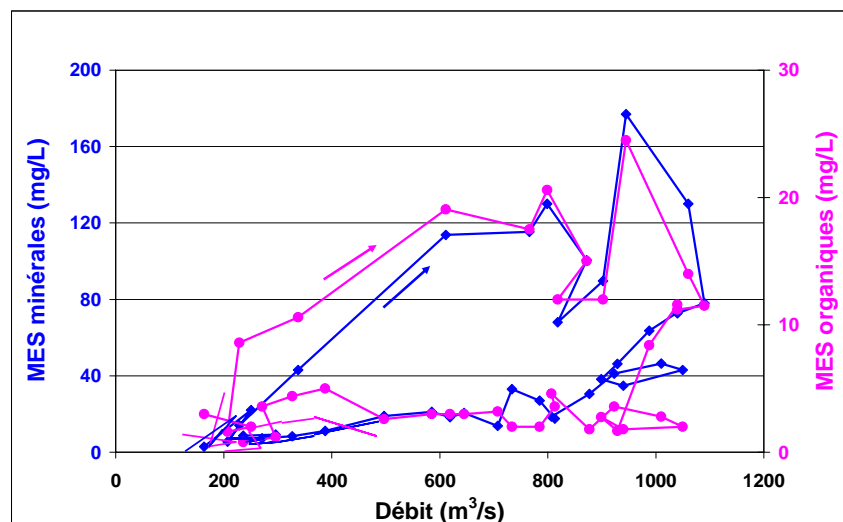


Figure 9 – Relation MES minérales (◆) et organiques (●) – débit, du 19 décembre 2003 au 2 mars 2004, dans la Seine à Paris. Hystérésis orthogrades

Ce type d'hystérésis s'explique par la remise en suspension des dépôts fins sédimentés dans le fond du lit fluvial, l'érosion des berges et les apports des réseaux d'assainissement au cours de la montée des débits en début de crue. En fin de crue, la source locale de matériel particulaire est tarie et les remises en suspension sont plus faibles.

La relation MES totales en fonction du débit obéit à 2 lois distinctes suivant le régime observé : une relation de la forme $MES = a.Q^b$ lors de la montée de crue et une relation linéaire en régime permanent et descente de crue (Figure 10). Les corrélations sont respectivement de 0.79 et 0.72.

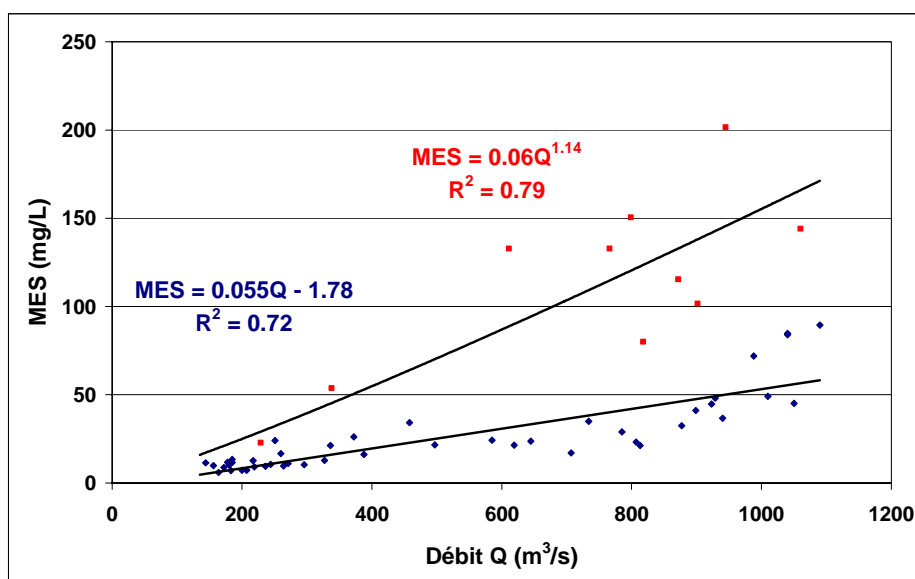


Figure 10 - Relations MES totales - débit, à Paris du 19 décembre 2003 au 1er juin 2004, en régime de montée de crue (rouge) et autres régimes (bleu).

Ces relations sont de la même forme que celles établies pour le site de Poses, en 2004, grâce aux données recensées par le site du programme Seine aval, auprès de la cellule de lutte contre la pollution du Service de la Navigation de la Seine à Rouen (<http://seine-aval.crihan.fr/>) et pour lesquelles les corrélations sont de 0.90 et 0.96 (Figure 11).

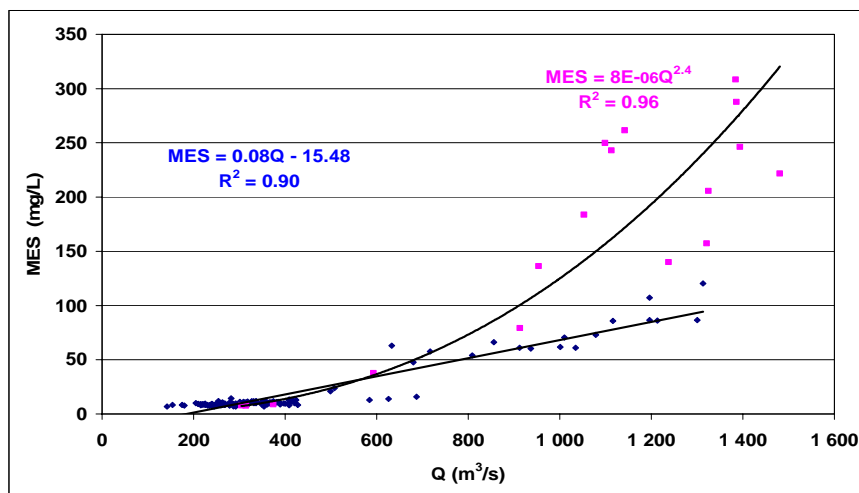


Figure 11 - Relations MES totales - débit, à Poses du 1^{er} janvier au 31 mai 2004, en régime de montée de crue (rouge) et autres régimes (bleu).

En effet les courbes de débit et de MES ont des profils similaires : si on compare les débits et les MES de la Seine à Paris avec ceux de Poses, on constate au moment du pic maximum de la crue, une augmentation de 36% des débits à Poses (1090 m³/s à Paris et 1481 m³/s à Poses) et une augmentation correspondante de 74% des MES (177 mg/L à Paris et 308 mg/L à Poses) et un décalage systématique d'environ 24 heures entre Paris et le barrage de Poses (Figure 12). Dès le 24 février, à la fin de la crue, les MES à Paris et à Poses sont très similaires, en moyenne 10.9 mg/L à Paris et 10.2 mg/L à Poses.

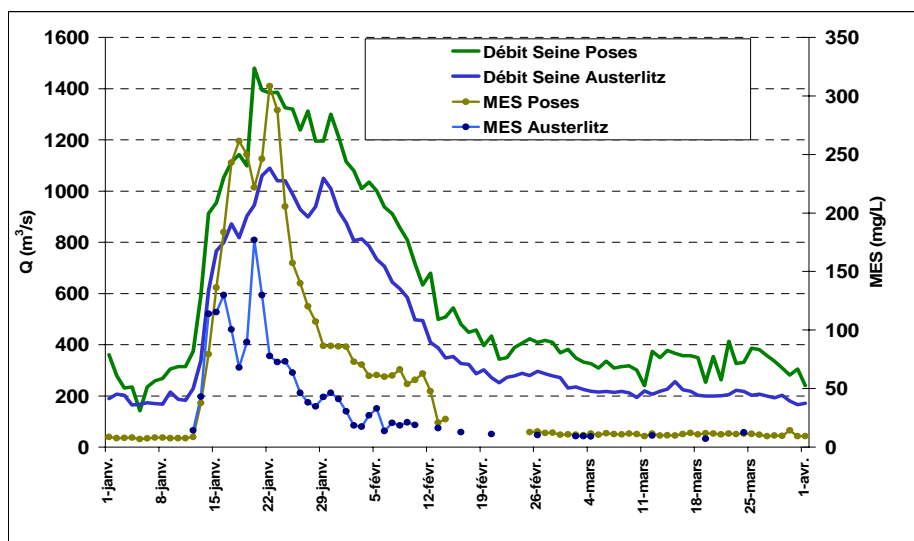


Figure 12 - Courbes comparées des débits et des MES de la Seine à Poses et Paris Austerlitz du 1^{er} janvier au 1^{er} avril 2004.

A Paris, on observe pendant la période de crue du 19 décembre 2003 au 2 mars 2004 une hystérésis orthograde dans la relation somme des 14 HAP – débit, qui montre le "flush" de HAP en début de crue (Figure 13).

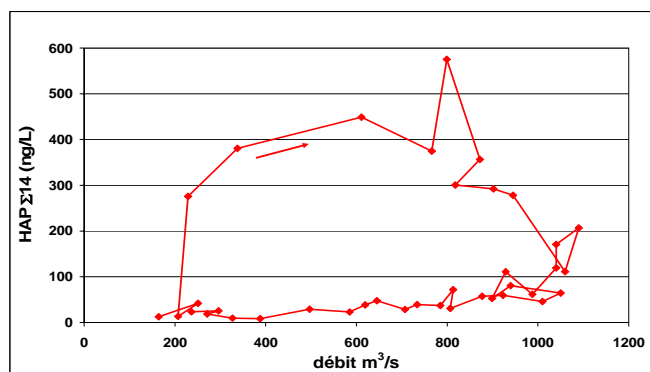


Figure 13 - Relation HAP - débit. Hystérésis orthograde du 19 décembre 2003 au 2 mars 2004.

On peut mettre en évidence ce "flush" en prenant l'exemple du BaP majoritairement particulaire, quand on suit les variations temporelles du débit, des MES et des teneurs en BaP des matières en suspension pendant la crue (Figure 14). On observe que les teneurs les plus élevées précèdent la montée de crue, indiquant un changement brutal de composition des MES correspondant à la remise en suspension des sédiments du fond, à l'apport du ruissellement et des surverses d'égouts, puis un retour progressif aux teneurs de base des MES transitant dans la Seine à Paris, en régime permanent.

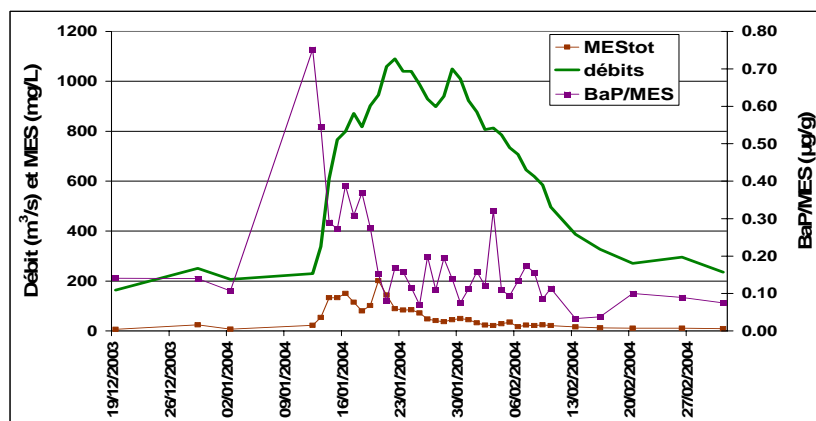


Figure 14 - Evolution comparée du débit, des MES et des teneurs des MES en BaP, au cours de l'épisode de crue

Une relation linéaire des concentrations des 14 HAP en fonction des concentrations de MES totales a été établie pendant cette même période :

$$\Sigma 14\text{HAP} = 2.3 \text{ MES} + 3.8$$

pour laquelle on obtient un coefficient de détermination R^2 de 0.58 avec, pour $n=39$, un indice de confiance p de 0.001. Une relation identique peut être établie pour les MES organiques avec un coefficient de détermination R^2 de 0.73.

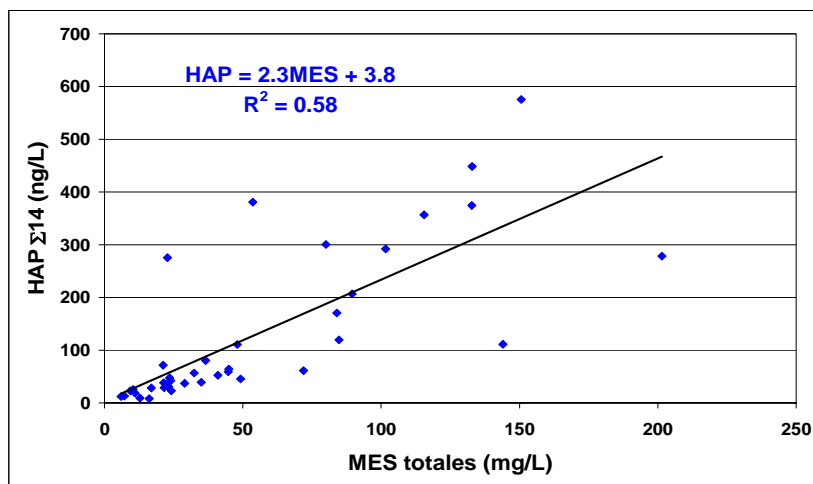


Figure 15 - Relation HAP MES, établie du 19 décembre 2003 au 2 mars 2004

Cette relation devrait nous permettre d'estimer le flux de HAP transitant dans la Seine à Paris pendant la crue et de le comparer au flux réel mesuré (voir paragraphe 3.4).

3.3. Variations temporelles des HAP pendant la période de crue

En régime permanent et en tout début de crue, la concentration des HAP en C16 (FTH et PYR), relativement solubles, est plus forte que celle des HAP carcinogènes mais dès que les MES augmentent ainsi que le débit, la concentration des HAP carcinogènes (BaA, BbF, BkF, BaP, DbA, IcdP) devient proportionnellement plus importante (Figure 16).

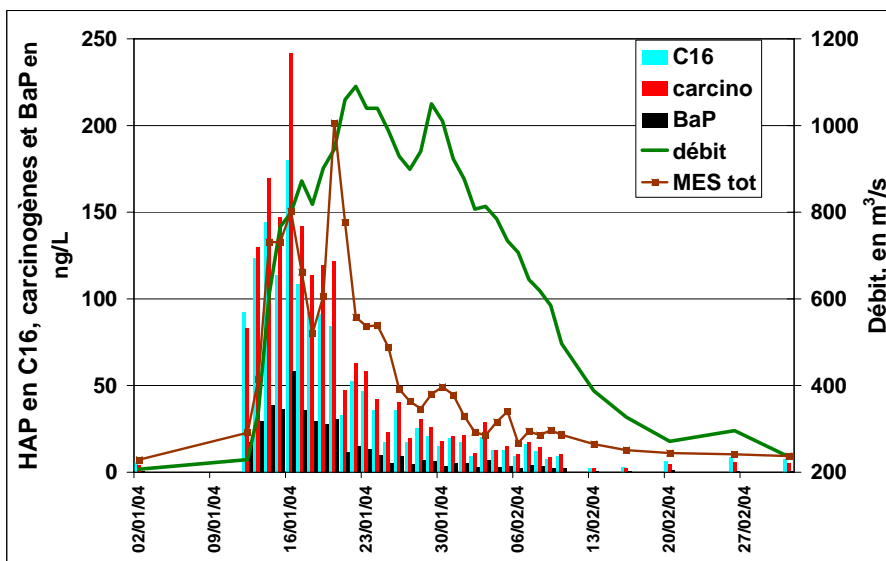


Figure 16 - Variations des concentrations de HAP en C16 (FTH+PYR), carcinogènes (BaA, BbF, BkF, BaP, DbA, IcdP) et BaP au cours de la crue

Les proportions des différentes classes de HAP varient au cours de la crue : on observe dès l'augmentation du débit une augmentation du pourcentage des HAP "lourds", tels que les HAP carcinogènes, très hydrophobes et associés aux particules, et une diminution concomitante des HAP plus "légers" en partie solubles, comme par exemple les HAP en C14, PHE et ANT (Figure 17).

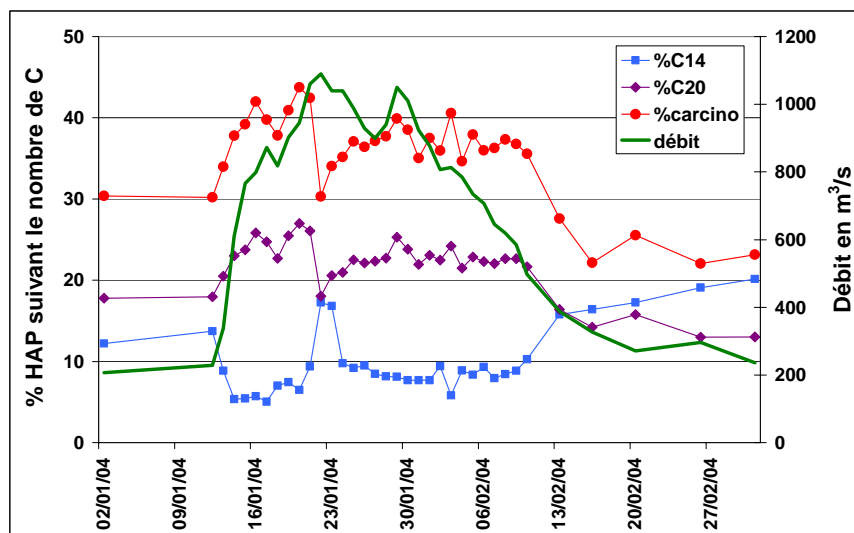


Figure 17 - Evolution des proportions de HAP suivant leur poids moléculaire au cours de la crue

On peut remarquer dans le Tableau 2 que la proportion de la classe majoritaire en régime permanent (HAP en C16, c'est-à-dire fluoranthène et pyrène) diminue légèrement pour les débits supérieurs à 600 m³/s, alors que la classe des HAP carcinogènes devient prépondérante.

Tableau 2 - Pourcentage des différentes classes de HAP, par rapport à la somme des 14 HAP, en fonction du débit

moyenne	%C13	%C14	%C16	%C18	%C20	%C22	%BaP	%carc/Σ14
Q >600 m ³ /s	3.1	8.5	30.9	18.4	23.1	16.1	9.0	37.7
Q <600 m ³ /s	9.1	16.6	32.8	14.4	15.9	11.2	5.4	26.3

3.4. Flux de HAP

A partir des données obtenues pendant la campagne de suivi de la crue, de début janvier jusqu'au 2 mars 2004, on a pu calculer les flux de HAP transitant à Paris Jussieu pendant cette période. La somme des flux quotidiens, du 12 janvier au 10 février, atteint 319 kg, dont 121 kg de HAP carcinogènes, et il faut noter que 208 kg passent dans les 10 premiers jours, tandis que du 11 février au 2 mars, on a calculé un flux de 10 kg, soit un total de 329 kg sur la période étudiée.

A partir de la relation établie précédemment, $\Sigma 14\text{HAP} = 2.3 \text{ MES} + 3.8$, on a calculé à partir des MES les concentrations théoriques de HAP, puis les flux correspondants, soit 364 kg, ce qui constitue un écart de 10.6 % par rapport à la charge mesurée.

Si on attribue à la période de régime permanent une concentration moyenne des 14 HAP de 25.6 ng/L (cf paragraphe 3.1), et connaissant les débits quotidiens qui représentent hors crue 5576 Mm³, on peut estimer la charge polluante de HAP à 143 kg, soit une charge annuelle de 462 kg. Ainsi on constate que 69 % de la charge polluante annuelle passerait en 1 mois, et 45 % en 10 jours seulement.

Ces résultats mettent en évidence la nécessité d'un suivi fin de la crue car si on avait attribué à tout l'épisode de crue les valeurs de concentrations mesurées en montée de crue, soit environ 300 ng/L, on aurait obtenu un flux de 630 kg, soit une surestimation de presque 100 %.

Sachant que les HAP sont très liés aux particules en suspension, il ne faut pas s'étonner qu'ils suivent les variations des MES. Meybeck et Idlafkih (1995) avaient déjà étudié les variations temporelles des flux instantanés de MES dans la Seine à Poses : "les flux instantanés de MES sont très élevés pendant la montée de la crue et au premier pic de la crue. Lors des pics de crues ultérieures ces flux deviennent assez faibles". Ce commentaire est encore d'actualité car ces variations sont identiques lors de la crue de 2004. De même, Mouchel et Bonté (1998) suite à l'étude du transfert des MES d'Andrésy à Poses soulignaient l'importance de connaître leur flux, leur temps de séjour et leur origine,

ce qui impliquerait la mise en place d'une surveillance des MES comme le préconisait Meybeck *et al.* (1998). On peut saluer le SNS de Rouen qui a mis en place un réseau automatique de mesure en continu de la qualité des eaux, et en particulier des flux particuliers dans l'estuaire de la Seine, par des mesures de turbidité dont le calage a été fait par Lafite *et al.* (2001).

On peut ainsi calculer que sur les 154000 tonnes de MES qui ont transité dans la Seine à Paris, du 12 janvier au 2 mars 2004, 329 kg sont constitués de HAP.

4. Conclusions – Perspectives

Par leur mode d'émission, les HAP suivent généralement la voie atmosphérique qui constitue le principal mode d'apport aux écosystèmes terrestres. Le suivi des divers compartiments environnementaux a permis d'établir des corrélations qui, à l'avenir, devraient aider à l'établissement de prévisions de la contamination. Cette étude ponctuelle d'une crue en Seine a permis de démontrer que l'analyse de processus fins est indispensable à la compréhension des transferts. Toutefois, la distinction entre les apports par remise en suspension et les apports par ruissellement n'est pas encore possible; en zone fortement urbanisée, où les surfaces imperméabilisées sont importantes, une proportion sans doute non négligeable de pollution intervient après des événements pluvieux, qui lessivent les chaussées. De fortes précipitations étant souvent à l'origine des premières crues, l'augmentation de pollution en rivière à Paris pourrait être exaltée par une phase préliminaire de ruissellement.

Il reste néanmoins que la crue opère une sorte de curage des sédiments pollués. Ils sont transportés vers l'aval, tandis que de nouveaux matériaux arrivent de l'amont. On pourrait supposer qu'à régime constant, donc sans brassage autre que le transfert à vitesse constante des MES, on puisse observer les vagues successives de pollution engendrées par les diverses zones anthropisées échelonnées le long du cours d'eau, ces pollutions elles-mêmes dépendantes de la densité de population. Hypothèse idéale pour un modélisateur... mais irréaliste, le ruissellement pouvant à lui seul engendrer quelques pollutions parasites, très aléatoires!

L'année 2004 a été marquée par une crue importante unique, durant laquelle 319 kg de HAP ont transité dans la Seine, représentant environ 69 % de la charge annuelle, qui est estimée à 462 kg. Si l'on considère que la crue, par l'augmentation brutale de débit, a provoqué une diminution des stocks, tant des MES que des HAP associés, on ne peut pas ignorer les "recharges" : pour les MES, elles viendraient de l'amont, par saltation des sédiments ou érosion des berges par exemple, mais pour les HAP, elles proviennent essentiellement des émissions atmosphériques dues aux activités anthropiques et le temps de recharge peut être très variable, suivant les conditions climatiques entre autres. L'estimation de la charge annuelle est de ce fait dépendante de nombreux facteurs, tels que la température, la pluviométrie, le sens des vents, l'intensité du trafic routier, par exemple. En régime dit permanent, la rivière est perturbée par de nombreuses contaminations ponctuelles, qui participent de la charge globale, mais ne sont pas systématiquement prévisibles.

Les données et relations établies représentent cependant une étape préalable indispensable pour tenter de modéliser les flux de HAP transitant dans la rivière. Dans cette perspective, la surveillance en continu des concentrations de MES dans l'agglomération parisienne, comme cela est déjà fait à Poses, constituerait un pas énorme pour parvenir à l'estimation des flux de polluants associés aux MES, tant métalliques qu'organiques.

5. Bibliographie

- Carrera G., Fernandez P., Vilanova R. M. and Grimalt J. O., 2001. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment* 35, 245-254.
- Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chesterikoff C., Hanselin L., Rolet J., Le Genti L. et Chevreuil M. Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP). Rapport de synthèse *Piren-Seine* 1998-2001, février 2002, 34p.

- Garban, B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M., Ollivon D. 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France : trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, **36**, 5395-5403.
- Lafite R., Tiphagne K., Dupont J.P. (2001) Calibration des flux particulaires et dissous dans l'estuaire de la Seine en vue de l'exploitation des données issues d'un réseau automatique de mesure en continu de la qualité des eaux. Rapport AESN, 78p.
- Meybeck, M. & Idlafkih, Z. (1995) Etude des Flux polluants lors des crues de la Seine. Rapport pour l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, 120p.
- Meybeck, M., Mouchel, J.M., Idlafkih, Z., Andréassian, V., Thibert, S. (1998) Transfert d'eau, de matières dissoutes et particulaires dans le réseau fluvial, chapitre 8, p 345 et suiv., dans *La Seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*. Elsevier
- Motelay-Massei A. 2003. Thèse de Doctorat de l'Université P & M Curie. Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : bilan à l'échelle de 2 bassins versants expérimentaux.
- Mouchel, J.M., Bonté, P., (1998) Transfert des MES à l'aval de Paris. Rapport PIREN. Thème 6, 17p.
- Ollivon D., Garban B. and Blanchard M., 1999. Origin of PAH fluctuations in river. Impact of flood and rainy events. *Water, Air and Soil Pollution* 115, 429-444.
- Ollivon D., Garban B., Teil M.J. Blanchard M. et Chevreuil M. Flux atmosphériques de polluants organiques persistants (POP) sur le bassin versant de la Seine- Comparaison avec des sites éloignés (Bretagne et vosges). Rapport d'activité 2000 Programme *Piren Seine* Thème 5 "*Sources et flux de micropolluants urbains*" février 2001, 5-2, 23p.
- Ollivon, D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris (France). *Atmospheric Environment*, **36** (17), 2891-2900.
- Ollivon D., Garban B., Tiphagne K., Motelay-Massei A., Blanchard M., Teil M.J. et Chevreuil M., 2004. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface. Rapport PIREN. Thème 5, 14p.
- OSPAR Commission 2001. Pilot study and intercomparison exercise on atmospheric inputs of PAHs. Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic, 36p. (Ollivon, *et al.*, 1999) <http://www.ospar.org>
- Teil, MJ., Ollivon, D., Blanchard, M., Garban, B. & Chevreuil M. Mécanismes des émissions et des transferts de micropolluants sur le bassin de la Seine. Chap2. Dépôts atmosphériques en polluants organiques persistants (hydrocarbures Aromatiques polycycliques, Polychlorobiphényles) et Phtalates. Programme *Piren Seine*, février 2003, 10 p + Annexes.

Annexe 1 – Analyses des HAP (exprimés en ng/L) sur les prélèvements d'eaux de surface effectués en Ile de France en 2004

10/09/2004	Marne à Maisons- Alfort			Alex III	Seine à Argenteuil		Maisons- Laffitte		Herblay	Oise à Conflans	
	Alfortville	Jussieu					Conflans RG				
ACE	0.13	0.20	0.14	0.10	1.03	1.77	1.59	1.29		0.42	
FLU	0.23	1.25	0.43	0.33	1.70	1.18	2.38	1.18		0.56	
PHE	1.44	2.68	2.31	1.03	9.19	3.88	4.43	3.34		2.12	
ANT	0.10	0.33	0.06		0.84		0.66	1.39		0.61	
FTH	4.72	11.01	6.10	3.91	31.52	10.32	7.94	13.82		3.35	
PYR	5.48	12.17	8.27	5.33	29.94	15.41	17.28	25.54		8.43	
BaA	1.25	3.34	2.14	1.28	11.75	3.60	3.11	5.37		2.06	
CHR	3.40	9.94	6.24	3.12	20.88	4.60	7.30	11.70		5.86	
BbF	2.87	6.17	4.45	2.31	15.50	4.15	3.51	6.00		3.79	
BkF	1.25	2.94	1.93	1.14	6.93	2.08	1.70	2.67		1.76	
BaP	0.61	4.29	1.63	1.30	9.51	4.00	2.48	4.90		3.01	
DahA	0.26	0.51	0.39	0.19	1.27	0.23	0.29	0.54		0.36	
BghiP	2.15	5.35	3.01	1.75	10.72	3.55	2.86	4.72		3.56	
IcdP	1.86	4.51	2.42	1.52	10.18	3.27	2.02	3.88		2.39	
Σ 6	13.5	34.3	19.5	11.9	84.4	27.4	20.5	36.0		17.9	
Σ 14	25.7	64.7	39.5	23.3	161.0	58.1	57.5	86.3		38.3	
Σ carcino	8.1	21.8	13.0	7.7	55.2	17.3	13.1	23.4		13.4	
MES minérales en mg/L	13.4	13.6		8.4	5.8	7.2		7.4		10	
MESorganiques en mg/L	9.2	7		3.6	5	5.4		4.6		8.2	

13/10/2004	Marne à Maisons- Alfort			Alex III	Seine à Argenteuil		Maisons- Laffitte		Herblay	Oise à Conflans	
	Alfortville	Jussieu					Conflans RG	Conflans RD		Conflans	
ACE	0.61	0.60	0.18	0.99	1.50	3.66	7.28	3.05	7.27	0.97	
FLU	0.81	0.96	0.47	1.07	1.73	2.10	4.32	2.01	5.11	1.55	
PHE	2.84	1.35	1.08	2.98	3.49	5.85	7.95	2.72	6.40	3.23	
ANT	0.20	0.02	0.00	0.00	0.69	1.25	1.65	0.48	1.25	0.63	
FTH	4.75	1.70	1.78	0.00	6.20	13.72	8.62	4.29	12.90	6.50	
PYR	4.94	2.63	2.15	7.00	8.08	20.38	17.85	5.45	16.85	8.94	
BaA	1.61	0.51	0.58	1.69	2.22	6.17	3.19	0.76	2.86	3.08	
CHR	3.85	1.34	1.12	5.12	5.07	11.72	8.09	1.70	6.94	5.86	
BbF	2.51	0.70	0.95	3.12	2.55	7.45	4.40	0.73	3.30	3.47	
BkF	1.21	0.36	0.48	1.40	1.30	3.37	1.97	0.35	1.63	1.86	
BaP	1.40	0.59	0.50	1.84	2.47	6.78	3.16	0.52	2.83	3.13	
DahA	0.27	0.06	0.07	0.23	0.15	0.75	0.44	0.07	0.30	0.25	
BghiP	1.98	0.62	0.74	2.44	1.53	5.42	3.46	0.58	2.87	2.72	
IcdP	1.65	0.43	0.54	1.87	1.19	5.12	2.66	0.34	2.40	1.79	
Σ 6	13.5	4.4	5.0	10.7	15.2	41.9	24.3	6.8	25.9	19.5	
Σ 14	28.6	11.9	10.6	29.8	38.2	93.7	75.0	23.0	72.9	44.0	
Σ carcino	8.7	2.6	3.1	10.2	9.9	29.6	15.8	2.8	13.3	13.6	
MES minérales en mg/L	8.4	4.4	5.2	7.6	7	8.6	6.6	5.2	7.62	8.2	
MESorganiques en mg/L	8	3.2	3.8	6	5.2	6.2	3.8	2.6	2.62	6.6	

Σ6 FTH+BbF+BkF+BaP+BghiP+IcdD
 Σ carcinogènes BaA+BbF+BkF+BaP+DahA+IcdD

Annexe 2 – Résultats du suivi de crue dans la Seine à Paris

	en ng/L														Σ			MES	MES orga-	débits en m ³ /s
	ACE	FLU	PHE	ANT	FTH	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdD	Σ6	Σ14	carcino	minérales en mg/L	niques en mg/L	
19/12/2003	0.04	0.18	2.00	0.10	1.48	2.79	0.64	1.41	1.08	0.50	0.85	0.00	0.55	0.73	5.2	12.3	3.8	6.0	3.0	164
29/12/2003	0.37	0.52	4.05	0.02	6.32	7.21	2.75	4.77	4.10	2.04	3.35	0.24	3.45	2.81	22.1	42.0	15.3	24.0	2.0	251
02/01/2004	0.04	0.26	1.54	0.08	2.26	3.44	0.69	1.62	1.09	0.50	0.77	0.50	0.00	0.48	5.1	13.3	4.0	7.2	1.6	207
12/01/2004	4.26	12.47	35.35	2.48	46.34	45.88	17.46	23.86	21.41	10.89	17.13	0.00	21.63	16.36	133.8	275.5	83.3	22.8	8.6	229
13/01/2004	4.35	8.48	30.89	2.78	59.25	64.08	25.29	50.51	32.76	16.04	29.22	2.26	31.06	23.89	192.2	380.9	129.5	53.6	10.6	338
14/01/2004	3.12	4.59	21.49	2.65	68.36	76.00	29.29	66.26	44.77	19.85	38.54	4.09	36.69	32.93	241.1	448.6	169.5	132.8	19.1	611
15/01/2004	1.49	2.83	17.86	2.54	57.72	55.80	26.30	55.81	34.78	17.99	36.19	2.70	33.58	28.93	209.2	374.5	146.9	132.8	17.5	766
16/01/2004	1.70	4.52	28.64	4.34	97.57	82.70	43.33	60.76	60.73	29.57	58.44	2.05	53.56	47.57	347.4	575.5	241.7	150.6	20.6	799
17/01/2004	0.85	2.82	15.78	2.24	56.73	51.63	24.28	51.10	35.22	17.28	35.68	1.98	33.72	27.41	206.0	356.7	141.8	115.5	15.0	872
18/01/2004	2.10	3.48	18.41	2.65	49.50	42.78	21.80	42.52	25.54	13.14	29.49	1.99	25.45	21.72	164.8	300.6	113.7	80.0	12.0	818
19/01/2004	3.51	4.06	19.40	2.40	51.56	39.45	21.31	22.98	31.34	15.09	28.01	0.00	29.22	23.76	179.0	292.1	119.5	101.6	12.0	902
20/01/2004	0.57	1.68	16.16	1.93	48.34	36.11	22.18	23.02	29.05	15.48	30.56	0.00	28.68	24.45	176.6	278.2	121.7	201.5	24.5	945
21/01/2004	0.53	3.68	9.32	1.12	18.32	14.40	8.63	5.31	11.23	5.95	11.80	0.00	11.30	9.58	68.2	111.2	47.2	144.0	14.0	1060
22/01/2004	4.57	13.36	33.82	1.85	26.70	26.01	11.45	24.74	14.80	7.45	15.05	0.96	13.02	13.00	90.0	206.8	62.7	89.5	11.5	1090
23/01/2004	1.11	9.79	27.01	1.74	25.14	21.58	11.23	13.59	14.61	7.24	13.27	0.00	12.65	11.76	84.7	170.7	58.1	84.0	11.2	1040
24/01/2004	1.32	3.97	10.69	0.99	18.41	17.41	8.40	16.05	10.02	5.21	9.82	0.54	8.62	8.03	60.1	119.5	42.0	84.8	11.6	1040
25/01/2004	0.43	1.90	5.16	0.50	8.87	8.39	4.22	8.07	5.93	2.90	5.00	0.56	5.32	4.15	32.2	61.4	22.8	72.0	8.4	988
26/01/2004	0.63	2.67	9.34	1.16	19.21	16.67	8.02	10.58	9.72	5.30	9.52	0.00	10.24	7.79	61.8	110.9	40.4	48.0	1.7	929
27/01/2004	0.30	1.34	4.01	0.44	8.83	8.31	3.94	4.89	4.79	2.47	4.49	0.00	4.93	3.84	29.3	52.6	19.5	41.0	2.8	899
28/01/2004	0.51	2.29	5.67	0.88	13.05	12.18	6.01	8.99	7.51	3.68	7.12	0.53	6.60	5.53	43.5	80.6	30.4	36.6	1.8	940
29/01/2004	0.22	1.14	4.65	0.56	11.17	9.38	4.72	5.47	6.82	3.20	6.26	0.00	6.07	4.66	38.2	64.3	25.7	45.0	2.0	1050
30/01/2004	0.22	0.72	3.12	0.39	7.94	7.15	3.55	4.30	4.87	2.28	3.70	0.00	4.16	3.18	26.1	45.6	17.6	49.2	2.8	1010
31/01/2004	0.45	1.64	4.06	0.51	9.88	9.54	4.04	8.02	5.34	2.68	5.01	0.38	4.49	3.36	30.8	59.4	20.8	44.8	3.6	923
01/02/2004	0.40	1.20	3.92	0.48	8.41	8.82	3.71	7.71	5.50	2.53	5.13	0.42	4.75	4.10	30.4	57.1	21.4	32.4	1.8	877
02/02/2004	0.20	0.89	2.54	0.35	4.71	4.44	1.98	4.09	2.72	1.39	2.79	0.13	2.44	2.03	16.1	30.7	11.0	23.2	4.6	807
03/02/2004	0.23	1.04	3.59	0.58	10.56	9.70	6.57	11.61	7.01	3.52	6.82	0.45	5.28	4.71	37.9	71.7	29.1	21.2	3.6	813
04/02/2004	0.28	1.35	2.92	0.37	6.30	6.25	2.76	4.15	3.22	1.59	3.16	0.24	2.61	1.88	18.7	37.1	12.8	29.0	2.0	785
05/02/2004	0.15	1.25	2.91	0.37	6.31	6.11	2.77	3.76	3.77	1.90	3.31	0.22	3.53	2.94	21.7	39.3	14.9	35.0	2.0	734
06/02/2004	0.18	0.92	2.40	0.24	4.62	4.66	1.94	2.66	2.69	1.38	2.26	0.15	2.50	1.79	15.2	28.4	10.2	17.0	3.2	707
07/02/2004	0.21	1.37	3.24	0.53	7.94	7.94	3.60	5.31	4.20	2.15	4.10	0.16	3.66	2.97	25.0	47.4	17.2	23.6	3.0	645
08/02/2004	0.23	1.03	3.10	0.14	6.00	6.23	2.45	4.18	3.57	1.80	3.34	0.29	3.19	2.90	20.8	38.4	14.4	21.4	3.0	619
09/02/2004	0.08	0.60	1.84	0.19	3.90	3.85	1.74	2.29	2.08	1.05	2.06	0.12	1.74	1.38	12.2	22.9	8.4	24.2	3.0	585
10/02/2004	0.16	1.17	2.68	0.29	4.73	4.74	2.19	2.77	2.46	1.33	2.46	0.09	2.06	1.74	14.8	28.9	10.3	21.6	2.6	497
13/02/2004	0.06	0.54	1.16	0.13	1.20	1.45	0.48	0.81	0.54	0.28	0.53	0.03	0.58	0.41	3.5	8.2	2.3	16.2	5.0	388
16/02/2004	0.46	1.02	1.41	0.12	1.42	1.58	0.35	0.83	0.56	0.29	0.48	0.07	0.43	0.33	3.5	9.4	2.1	12.8	4.4	327
20/02/2004	0.64	1.47	3.01	0.20	2.94	3.08	0.94	1.47	1.18	0.65	1.10	0.06	1.05	0.83	7.8	18.6	4.8	11.0	3.6	271
26/02/2004	0.74	1.56	4.61	0.23	4.49	4.35	1.10	2.57	1.57	0.80	0.93	0.12	1.23	1.08	10.1	25.4	5.6	10.4	1.2	296
02/03/2004	0.47	1.39	4.47	0.18	4.10	3.64	0.98	2.19	1.56	0.75	0.70	0.09	1.30	1.26	9.7	23.1	5.3	9.4	0.8	236

Σ6
Σ carcinogènes

FTH+BbF+BkF+BaP+BghiP+IcdD
BaA+BbF+BkF+BaP+DahA+IcdD