



HAL
open science

Dynamique et Transferts des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans le bassin de l'Orgeval

David Gateuille, Olivier Evrard, Irène Lefevre, Elodie Moreau-Guigon,
Fabrice Alliot, Marc Chevreuil, Jean-Marie Mouchel

► **To cite this version:**

David Gateuille, Olivier Evrard, Irène Lefevre, Elodie Moreau-Guigon, Fabrice Alliot, et al.. Dynamique et Transferts des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans le bassin de l'Orgeval : Programme PIREN-Seine - Phase 6 - Rapport 2012. [Rapport de recherche] PIREN Seine. 2012. cea-02668705

HAL Id: cea-02668705

<https://cea.hal.science/cea-02668705>

Submitted on 31 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Dynamique et Transferts des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans le bassin de l'Orgeval

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

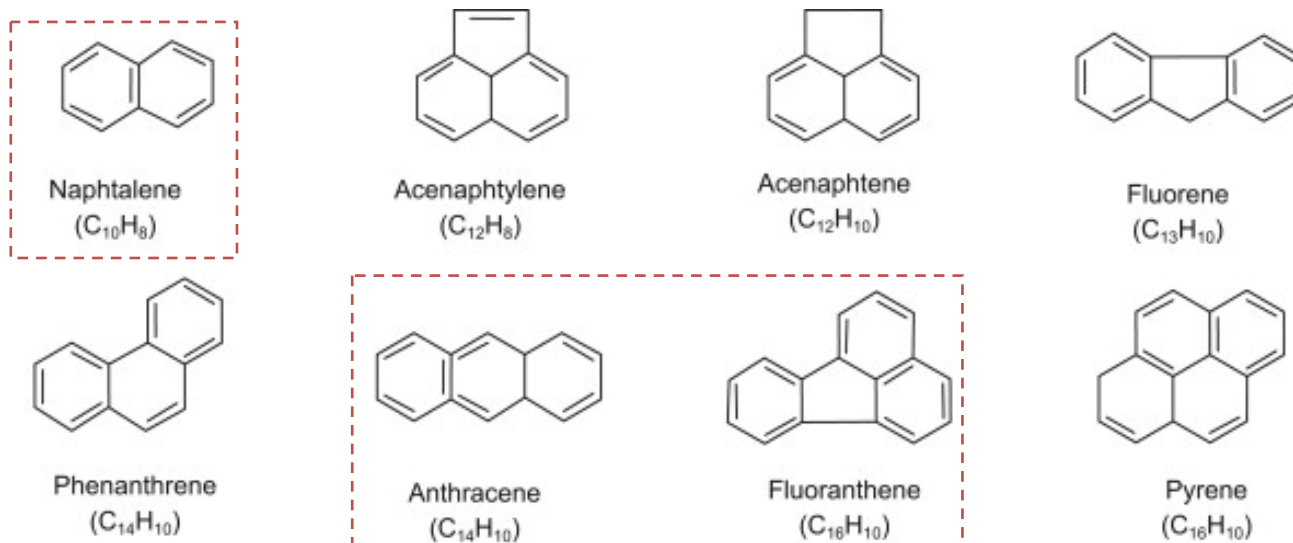
1 Contexte de l'étude

Les diverses activités humaines, quelles soient domestiques, industrielles ou agricoles, peuvent être à l'origine de rejets de nombreux contaminants dans l'environnement. Avant une prise de conscience assez récente de son impact de l'environnement, l'homme a souvent émis des quantités croissantes de polluants dans le milieu naturel pouvant atteindre des concentrations importantes et présenter un risque pour sa santé et celle des écosystèmes qui l'entourent. Aujourd'hui, la pollution de l'air, des sols, des eaux de surface et de leurs sédiments constitue une problématique environnementale majeure pour les pays industrialisés ou en cours de développement.

Afin de limiter les risques et les impacts néfastes associés à ces pollutions, elles doivent être caractérisées dans le cadre d'études à large échelle spatiale (en particulier pour les contaminants volatils ou semi-volatils). Cela permettra également de quantifier les stocks présents dans l'environnement. En outre, les processus de transfert de ces contaminants doivent être appréhendés dans leur globalité afin de déterminer leur devenir dans l'environnement et leurs temps de rémanence au sein des bassins versants. C'est à cette fin 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.

1.1 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).



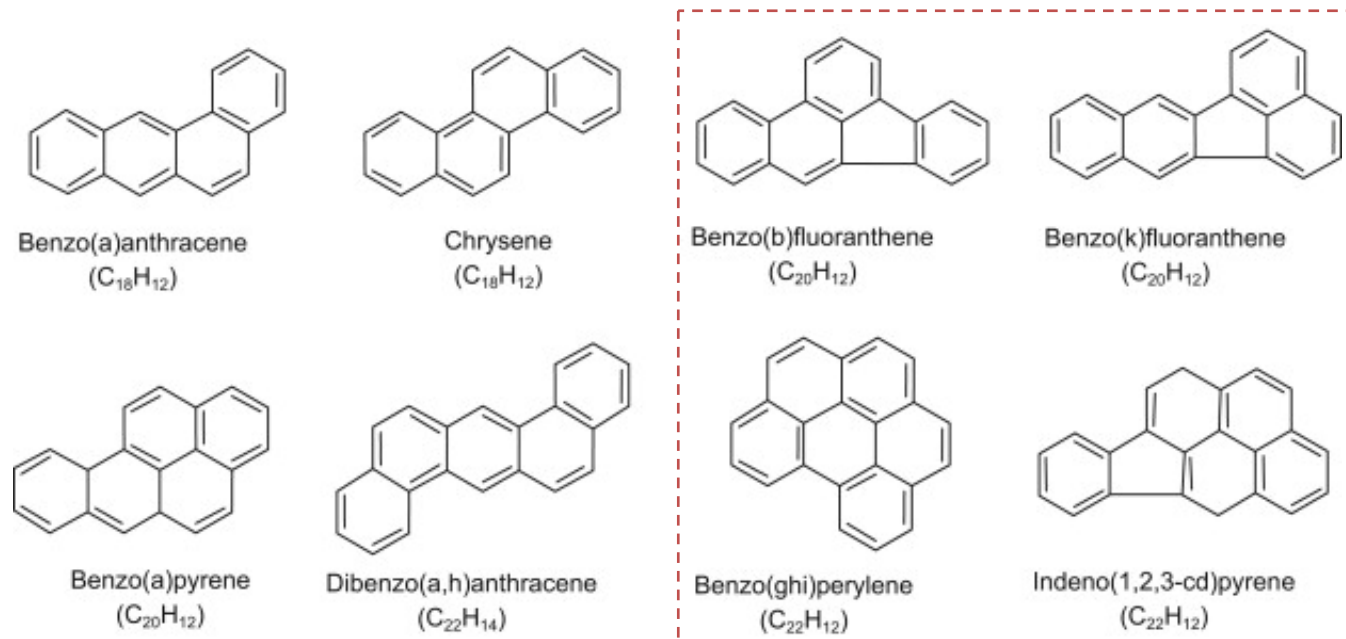


Figure 1 : Les 16 HAP sélectionnés par l'agence de protection de l'environnement américaine comme polluants prioritaires. Les 8 HAP encadrés en rouge sont ceux qui sont pris en compte dans la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE, tableau 2).

On distingue habituellement deux types de sources, les HAP pyrolytiques, principalement d'origine anthropique (chauffage domestique, réseau routier, cokerie, etc.) (CITEPA, 2012) mais aussi naturelle (feux de forêts, volcans) (Baek, 1991 ; Ravindra, 2007), et les HAP d'origine pétrogénique (rejets d'essence, d'huile, lessivage du créosote, etc.). Ces composés sont assimilés aux polluants organiques persistants car, bien que leurs durées de demi-vie dans l'environnement soient courtes comparativement à celles d'autres composés, leur émission continue par les usages domestiques courants explique leur présence généralisée dans l'environnement. 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 substances peuvent être cancérigènes, mutagènes et tératogènes. Elles sont également reprises dans la liste des perturbateurs endocriniens. Les 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 1 : 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

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. Ce processus va de pair avec une sédimentation plus rapide des HAP lourds lors des transports éoliens et hydriques.

Les modes de transferts globaux des HAP dans l’environnement sont schématisés dans la figure 2.

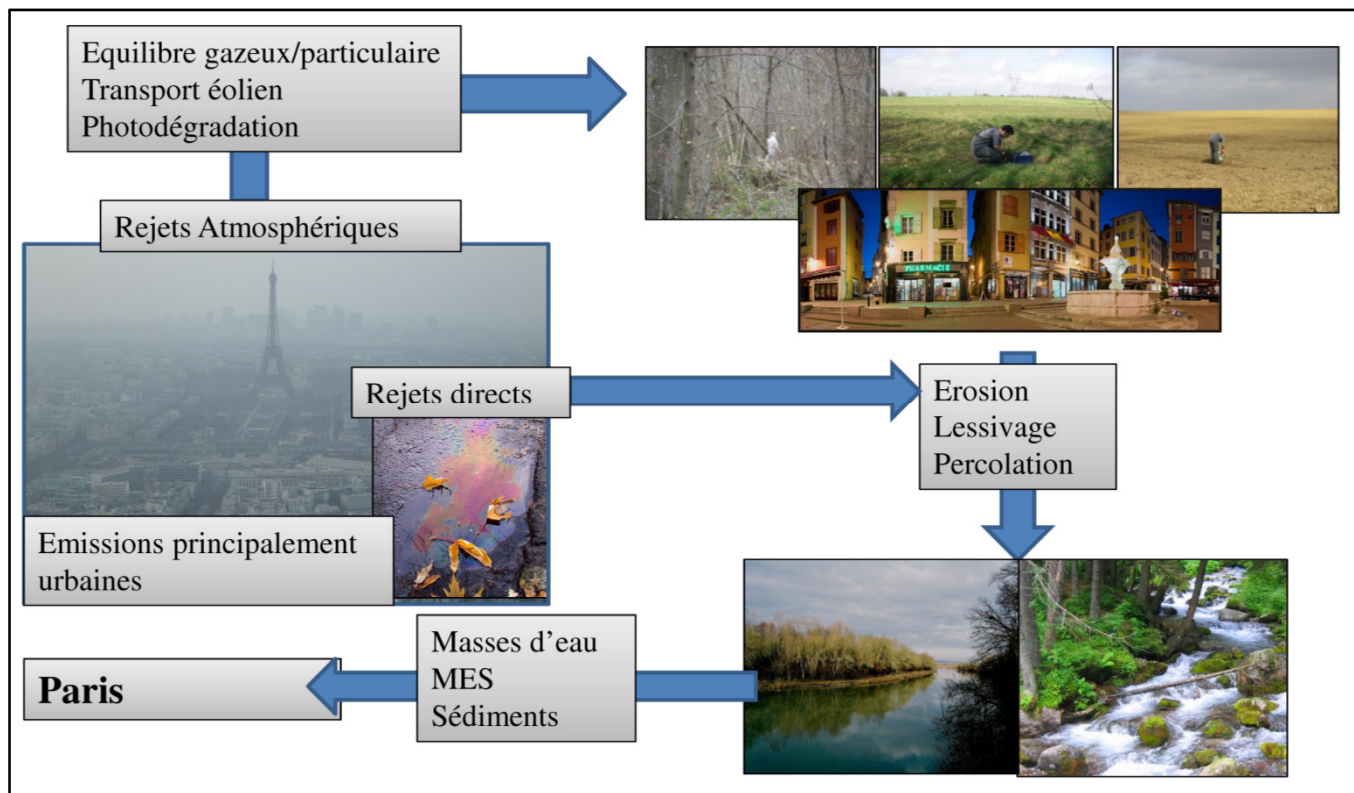


Figure 2 : Transferts de HAP dans l'environnement

Les HAP pyrolytiques sont principalement émis au sein des zones urbaines où ils sont libérés 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, et on observe une sédimentation plus rapide de la phase particulaire. Les HAP volatils 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 pluviales 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 exportés par ce biais 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 à la distribution spatiale des 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.

1.2 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 plans de gestion visant à atteindre le bon état écologique et chimique des masses 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 masses d'eau. Ces valeurs seuils sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2: 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 associée aux HAP est particulièrement importante dans le bassin de la Seine puisque les données présentées par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie dans son rapport annuel de 2010 montrent qu'une grande majorité des masses d'eau échantillonnées sont déclassables à cause de la présence des seuls HAP (cf. figure 3).

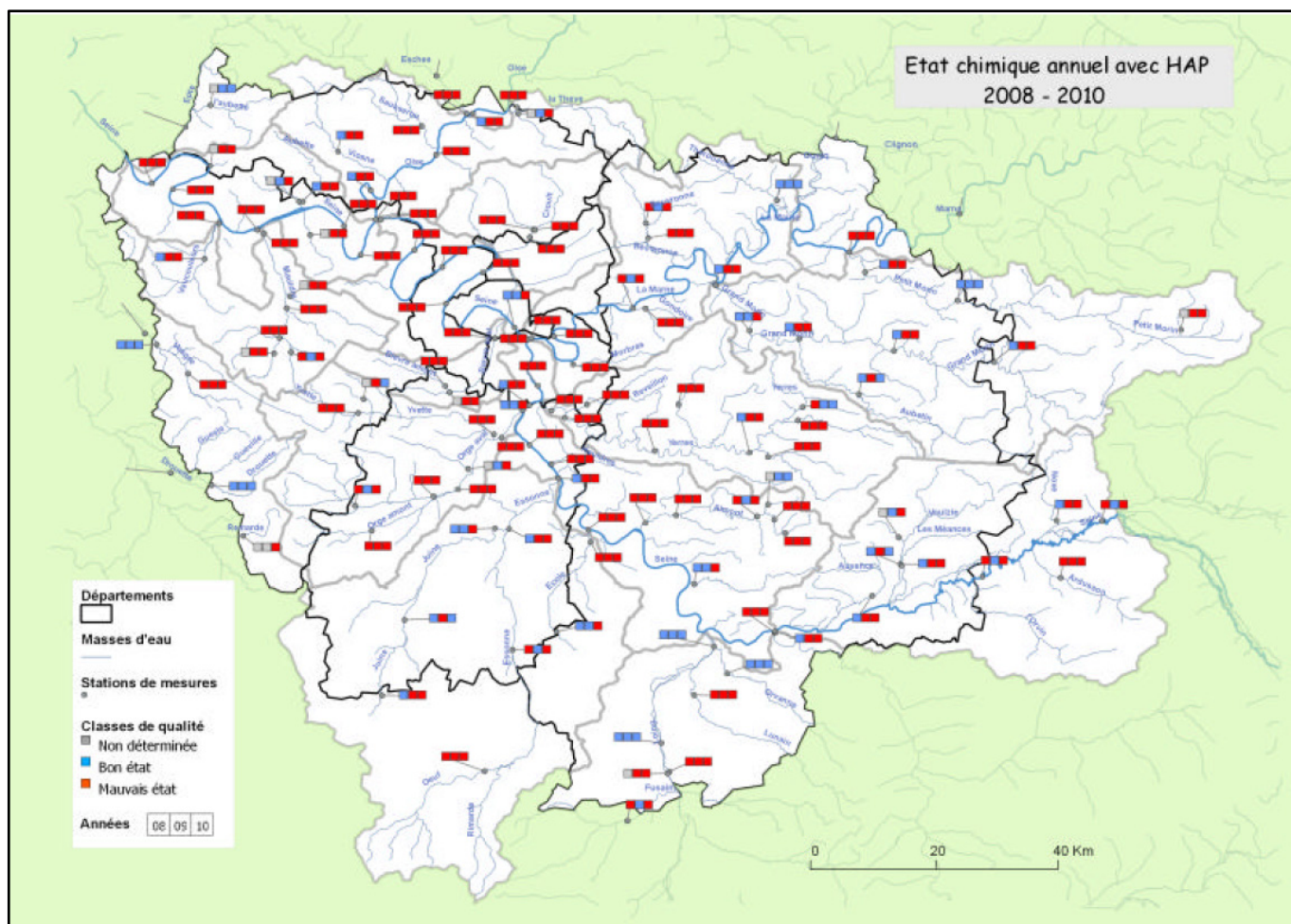


Figure 3 : Etat chimique des masses d'eau de l'Ile-de-France de 2008 à 2010 (Source, AESN)

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 XIX^{ème} siècle jusqu'à atteindre un pic, dans les années 60 en Europe occidentale. L'évolution temporelle des contaminations en HAP a été étudiée dans le cadre du PIREN (cf. Rapport PIREN-Seine 2010, « Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans ») grâce à deux carottes sédimentaires prélevées dans la partie aval (Muids) et la partie amont (Lac de Pannecière) du bassin parisien. Cette comparaison montre une diminution importante à la fois des 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.

2 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 dans le bassin de l'Orgeval, à l'amont du bassin de la Seine. Les spectres de contamination en HAP ont été mesurés sur tous les échantillons. En parallèle, des mesures de radionucléides (7Be, 210Pb, 137Cs, 40K, Th) 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 elles permettent notamment de discriminer les sédiments fraîchement érodés du matériel de fond de rivière qui est remis en suspension. Ces mesures permettent la différenciation des sources secondaires de HAP.

2.1 Le site de l'étude

Dans le cadre de cette étude, le bassin de l'Orgeval situé à 70 km à l'Est de Paris (figure 4), est considéré comme un site périurbain. Equipé par l'IRSTEA, un suivi régulier de nombreux paramètres météorologiques et hydriques y est réalisé afin de suivre au mieux le fonctionnement hydrologique du bassin dans le cadre du GIS ORACLE (<https://gisoracle.cemagref.fr/>). Des échantillonnages ont été effectués depuis l'extrême amont du BV jusqu'à la confluence avec la Marne.



Figure 4: Situation géographique du site de l'étude

Le bassin de l’Orgeval est un bassin rural anthropisé à dominante agricole avec 85% de cultures (majoritairement du blé et du maïs), 15 % de forêt et 5 % de zones urbaines. La pluviométrie a été relativement faible pendant notre étude avec un cumul de pluie du 1^{er} avril 2011 au 31 mars 2012 d’environ 540 mm (très inférieur aux 648 mm annuels mesurés en moyenne dans le bassin depuis 1962). La figure 5 montre la répartition en fréquence de la direction des vents à Boissy-le-Châtel pendant la période de notre étude.

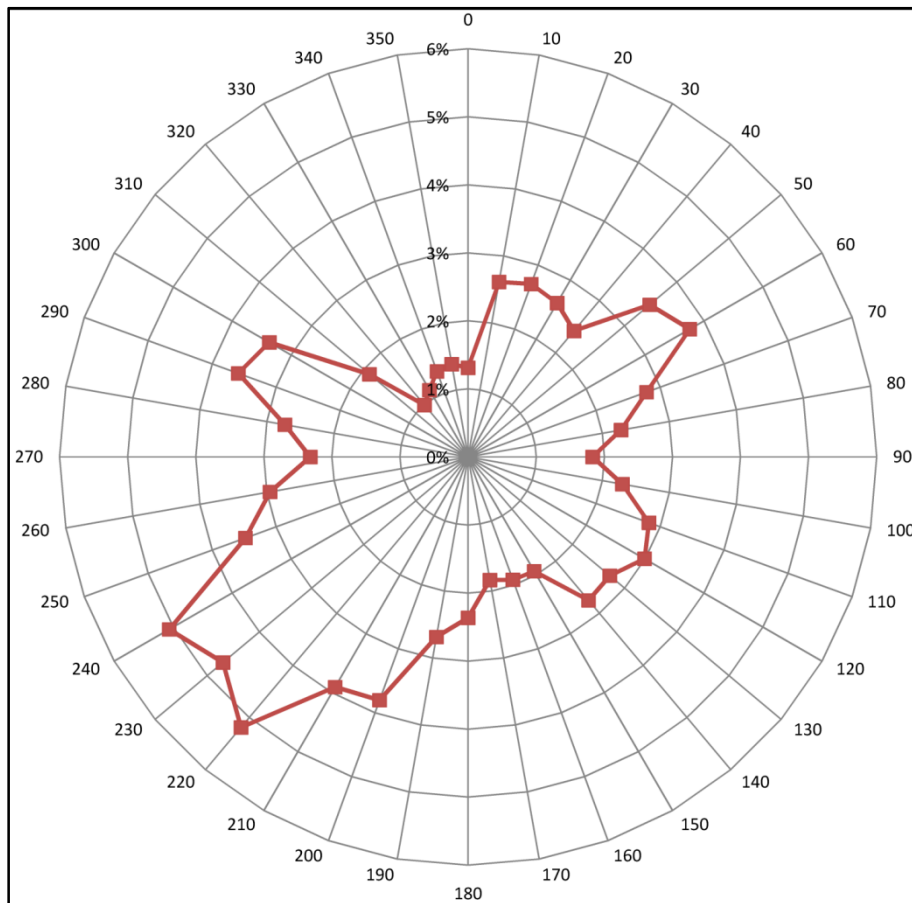


Figure 5 : Rose des vents mesurée à Boissy-le-Châtel entre mars 2011 et avril 2012

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. Afin d'estimer les flux à l'échelle du bassin des mesures de concentrations en HAP ont été effectuées sur les retombées atmosphériques (flux entrant) ainsi que sur les matières en suspension et les eaux de surface (flux sortants). En complément, des échantillons de sols et de sédiments de fond ont été collectés pour estimer les stocks présents dans le BV choisi.

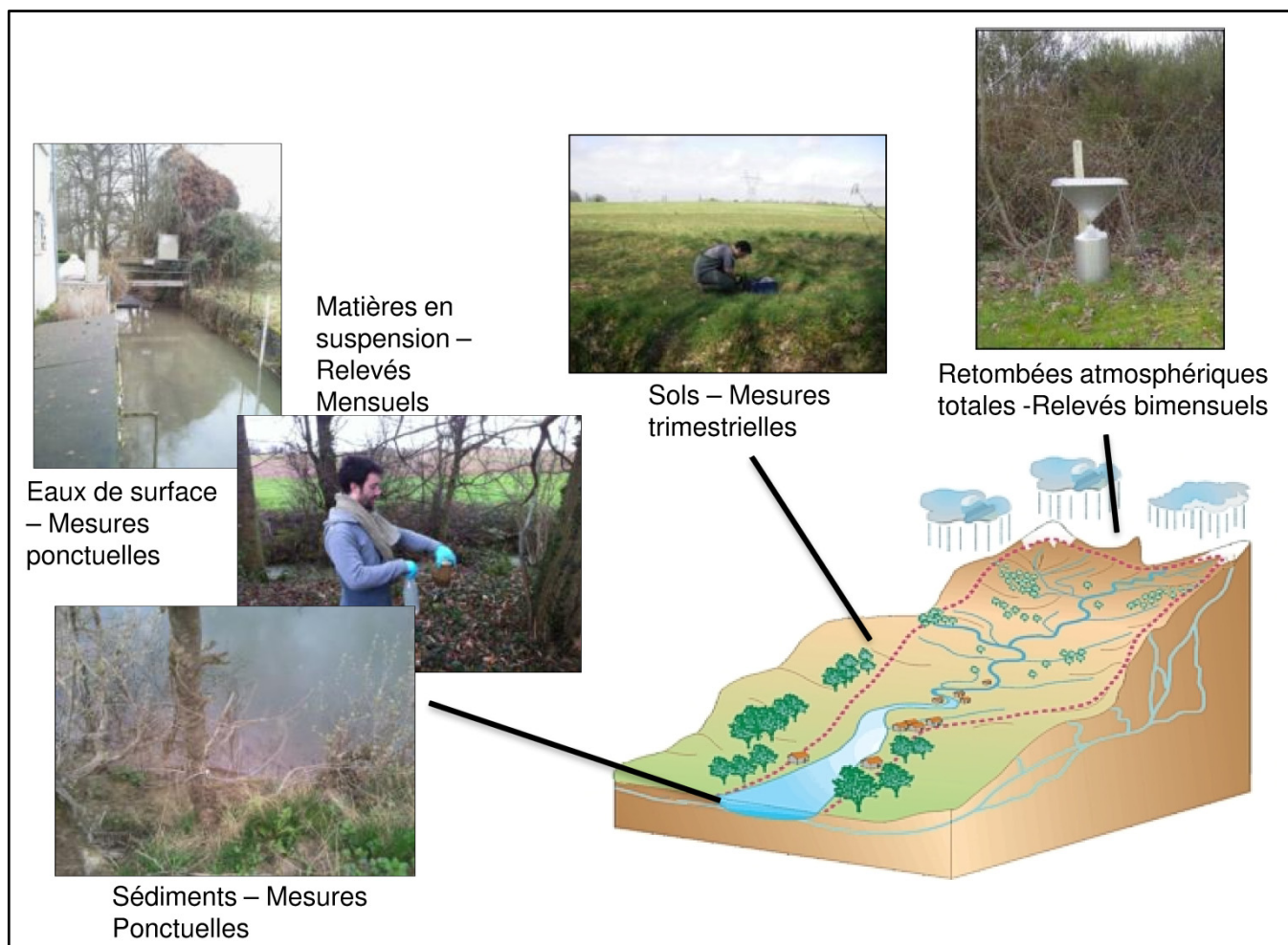


Figure 6 : Schéma des échantillonnages

A cause des différences dans les protocoles d'échantillonnages, les fréquences de collecte varient d'une matrice à l'autre. Elles sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Récapitulatif des matrices et de leurs fréquences d'échantillonnages

Compartiments	Fréquence	Nombre totale de sites	Type de Matrice
Matières en suspension	Mensuelle	9	Solide
Sols	Tri-mensuelle	5	Solide
Retombées atmosphériques	Bi-hebdomadaire	4	Liquide
Eaux de surface	Mensuelle	4	Liquide
Sédiments	Ponctuelle	(résultats non présentés)	Solide
Végétaux	Ponctuelle	(résultats non présentés)	Solide
Parcelles (Sols)	Unique	2	Solide

La carte des points d'échantillonnage est donnée à la figure 7.

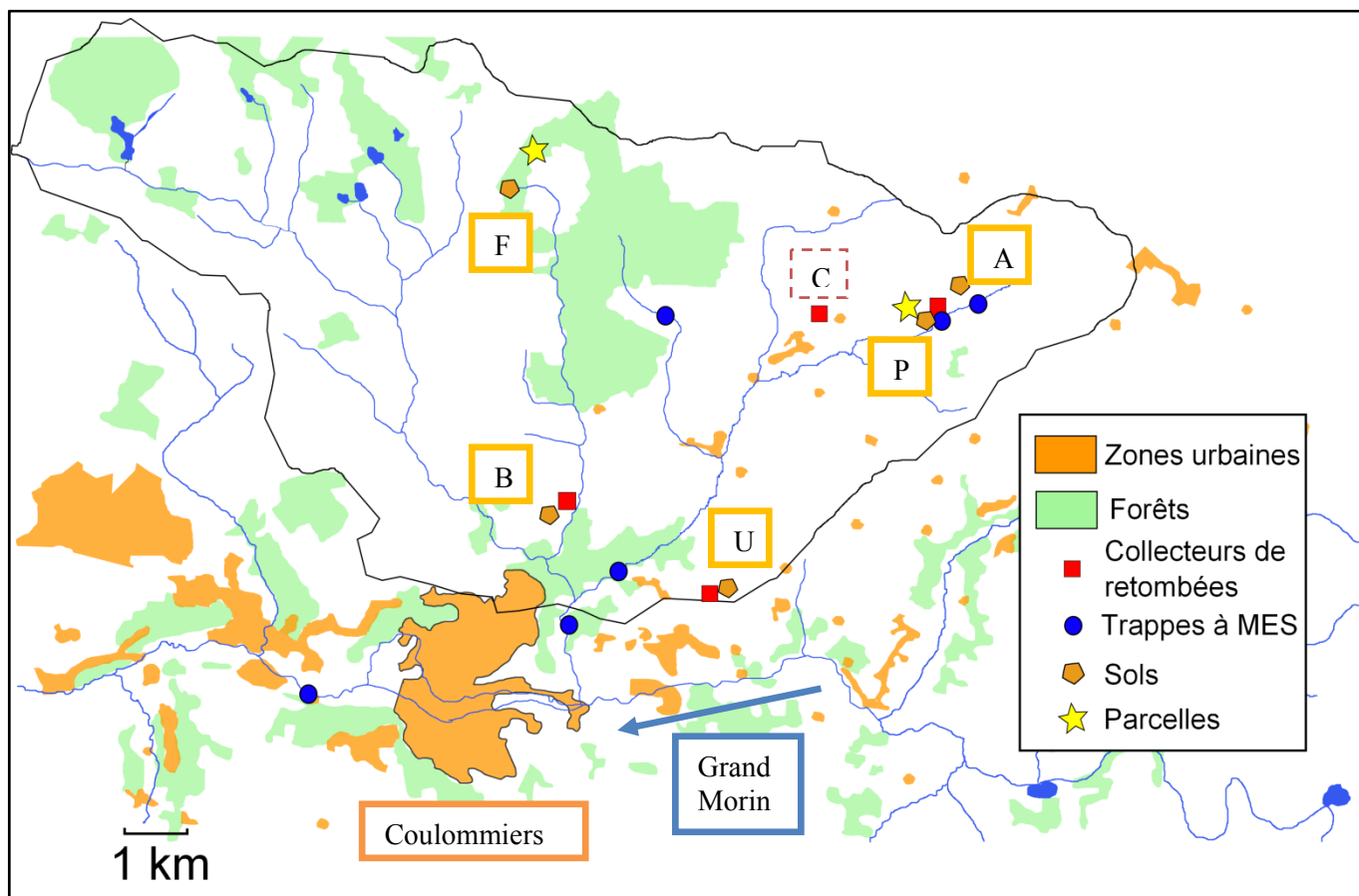


Figure 7 : Localisation des points d'échantillonnage dans le bassin de l'Orgeval

L'essentiel des points de prélèvements sont situés sur la partie est du bassin de l'Orgeval, la partie la plus urbanisée.

Quatre collecteurs ont été placés dans le bassin afin d'étudier la variabilité spatiale des retombées atmosphériques. En complément de ces mesures, un échantillonneur d'air ambiant a été placé près du collecteur de la butte de Doue (C) afin d'analyser les concentrations atmosphériques en HAP.

Pour estimer les stocks présents dans le bassin, des mesures de concentrations en HAP ont été réalisées sur cinq sols choisis en fonction de leurs usages. Ainsi, le sol du terrain de l'IRSTEA en zone urbaine (U) a été échantillonné au plus loin de la route. Afin de comparer l'impact du type d'agriculture, deux parcelles agricoles ont été choisies. La première est une parcelle d'agriculture intensive (A), la seconde est une parcelle d'agriculture biologique (B) sur l'exploitation de M. Gobart. Enfin, une parcelle de prairie (P) et de forêt (F) ont été sélectionnées afin de mesurer les teneurs en HAP dans des sols moins soumis aux activités humaines.

Afin d'étudier au mieux la variabilité spatiale et temporelle des flux des HAP dans les MES, des trappes à sédiments ont été installées dans différents sous-bassins versants emboîtés. Ainsi, les échelles concernées varient des bassins les plus à l'amont : Mélarchez Amont (5,7 km²), Mélarchez (ou Mélarchez Aval, 6,8 km²) et la Loge (4,7 km²) aux stations intermédiaires : Les Avenelles (42 km²), Le Theil (103 km²) et Coubertin (721 km²).

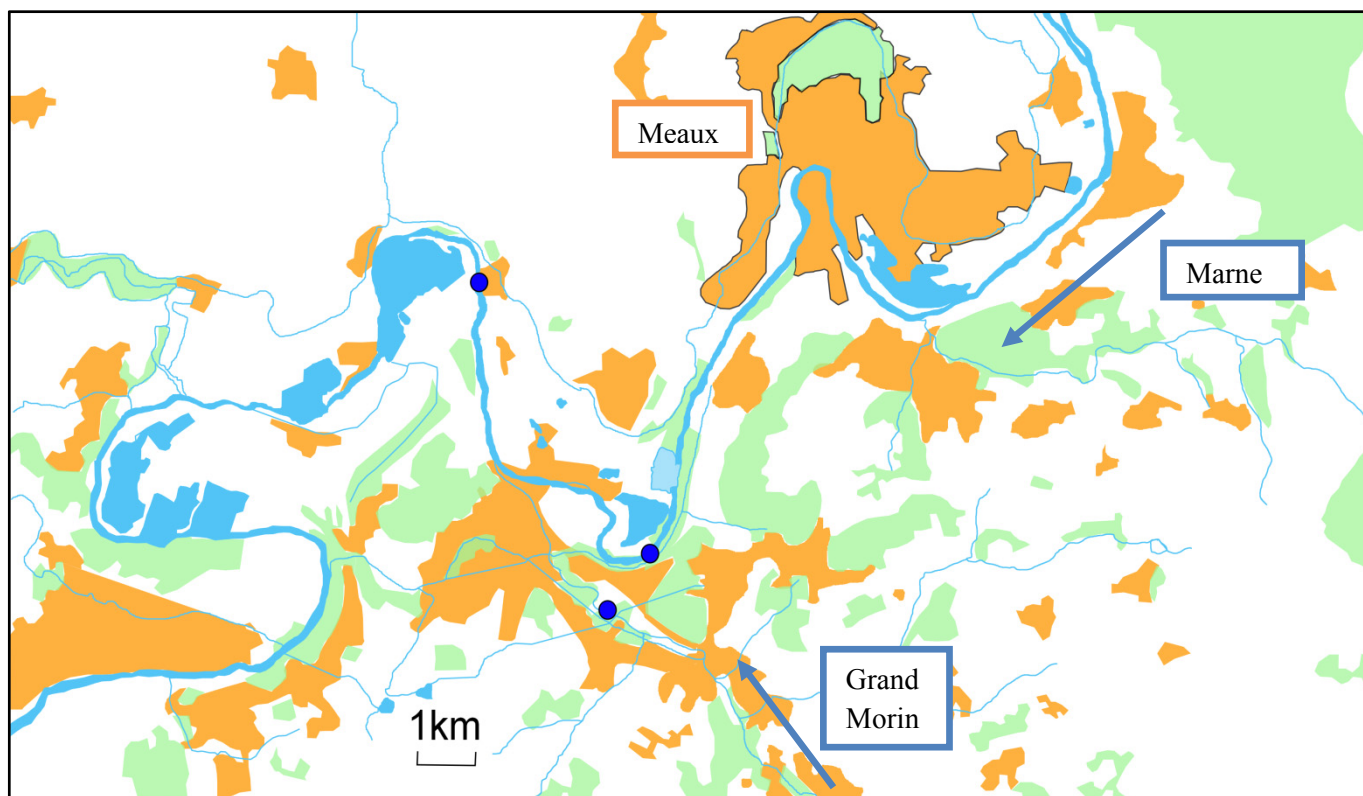


Figure 8 : Localisation des trappes à MES à la confluence de la Marne et du Grand Morin

Afin de vérifier la transposition des résultats de l'étude à l'ensemble du bassin de la Seine, des trappes à MES ont été placées jusqu'à la confluence avec la Marne. Ainsi, l'emboîtement de nos stations continue sur le Grand Morin (Montry, 1 207 km²), sur la Marne amont (Condé-Ste-Libiaire, 10 196 km²) et sur la Marne à l'aval de la confluence (Trilbardou, 11 416 km²).

2.3 Méthodologies d'échantillonnages

Les matières en suspension (MES) sont récoltées grâce à des trappes immergées aux 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 de 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.

Afin de compléter l'étude sur les sols, deux parcelles, forestières et agricoles, ont été échantillonnées de manière plus fine afin de quantifier l'impact du réseau routier sur la contamination de ces parcelles. A cette fin, 5 transects partant de la route longeant la parcelle et distants de 2 m ont été délimités puis échantillonnés à différentes distances de la route, le point 0 m correspondant au fossé.

Des prélèvements d'un litre d'eau de surface ont été 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) dans les 7 jours qui suivent.

La dynamique des HAP dans le bassin de l'Orgeval

Quatre collecteurs de retombées atmosphériques ont été placés dans les deux bassins versants. Un grand collecteur (0.6 x 0.6 m²) a été placé au niveau du point culminant du BV. Trois autres collecteurs ont été placés pour étudier les variations spatiales 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 maximum les problèmes liés à la revoatilisation 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 du 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 n'est 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 jouent aussi 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.

2.4 Les analyses chimiques

2.4.1 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).

2.4.2 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 des échantillons et comme ces échantillons ne peuvent être congelés, ces derniers sont traités dans la semaine suivant leur prélèvement. Ils sont d'abord passés 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 10 µl d'une solution à 0,33 ng.µl⁻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 mL.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).

2.5 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 , ^{40}K , Th). Pour ce faire, 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 de limiter le bruit de fond, 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 apparent des sédiments, l'érodabilité des sols ou encore l'abondance des argiles au sein de l'échantillon.

3 Résultats

Les concentrations totales en HAP représentent la somme des 15 HAP, le naphthalène (NAP) étant exclu car trop volatil pour être mesuré en suivant la méthodologie de dosage utilisée.

3.1 Les retombées atmosphériques totales

Les mesures effectuées tout au long de l'année au niveau des différents collecteurs sont présentées à la figure 9. Les retombées sont données sous la forme d'un flux journalier moyen, le détail peut être trouvé dans la partie sur le bilan des flux (partie 5).

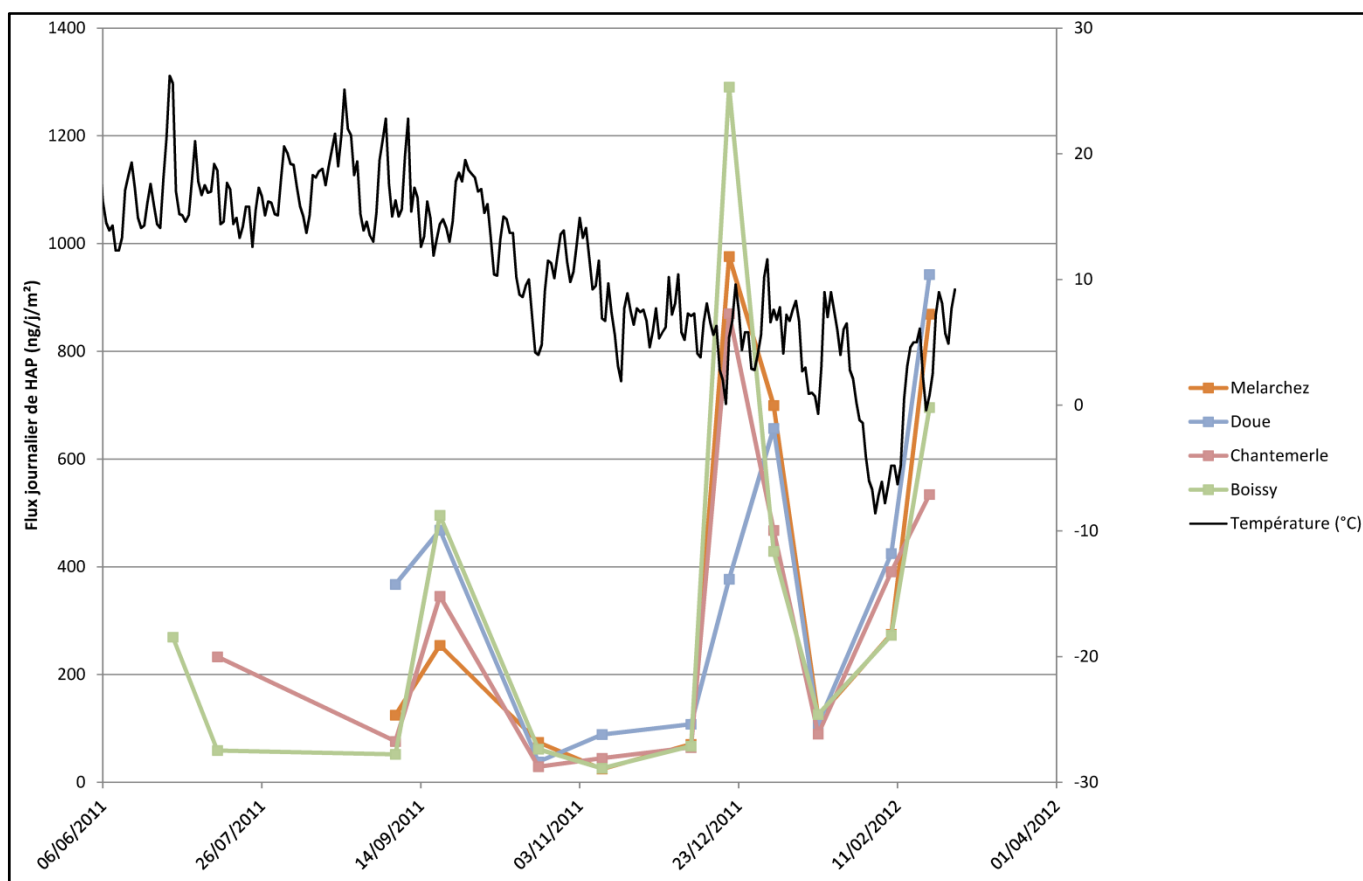


Figure 9 : Retombées atmosphériques totales en HAP (ng/m²/j) et température (°C) dans le bassin de l'Orgeval

Les dispositifs mis en place collectent les retombées humides et une partie des retombées sèches, plus difficiles à appréhender. Ici, nous faisons l'hypothèse qu'il est possible d'assimiler ces retombées aux retombées totales. En effet, la méthodologie employée amène une incertitude sur les retombées sèches mais celles-ci ne représentent qu'une faible partie du total (Chevreuil, Communications personnelles).

Bien qu'il existe des différences locales dans les retombées, les tendances sont les mêmes sur les 4 sites de collecte ce qui permet d'affirmer que les retombées sont globalement homogènes au sein du bassin. Néanmoins, pour expliquer les variations observées, une étude mois par mois de l'influence de la direction des vents sur les retombées permettra d'obtenir des informations complémentaires.

Les tendances temporelles sont les mêmes sur les 4 sites. On retrouve ici la saisonnalité des flux déjà observée dans d'autres études (Ravindra, 2006). En hiver, la mise en route de nombreux chauffages domestiques induit des rejets atmosphériques de HAP plus importants dans les zones urbaines. Ceci se traduit par l'accroissement des teneurs en HAP que l'on observe dans les retombées du mois de décembre. La diminution des flux observés à la fin du mois

de janvier est liée aux faibles pluies observées durant cette période. Enfin, au mois de février, une augmentation importante des retombées fait suite à un épisode de froid intense.

3.2 Les sols

3.2.1 Répartition spatiale des contaminations dans 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 concentrations totales en HAP sont représentées à la figure 10.

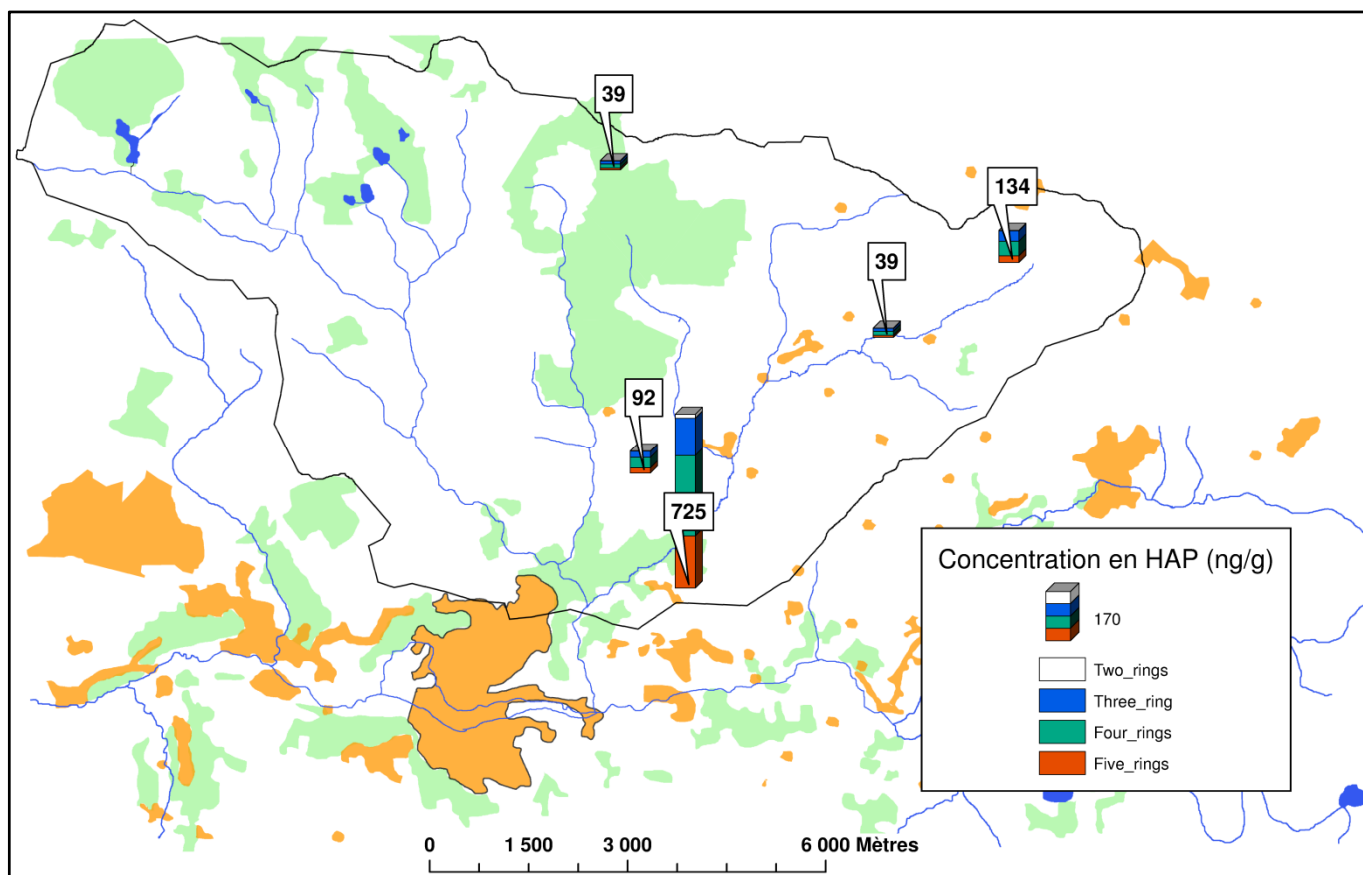


Figure 10 : Concentration totale en HAP dans les sols de l'Orgeval

Les sols urbains (725 ng.g^{-1}), plus proches des sources locales, présentent une contamination 6 à 20 fois plus importante que les sites ruraux les plus contaminés. Ce résultat est cohérent tant avec les résultats publiés par Hafner et al. (2005) qui montrent un fort impact des sources anthropiques sur les sols environnants qu'avec ceux obtenus par Moreau-Guigon et al. (2010) sur la même parcelle.

Les sols des parcelles d'agriculture conventionnelle et biologiques (respectivement 134 et 92 ng.g^{-1}) présentent des contaminations plus importantes que ceux de la prairie et de la forêt (39 ng.g^{-1}). 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. De plus, les expériences menées pour étudier l'importance des rejets directs d'une route sur une parcelle agricole et sur une parcelle forestière montrent que l'impact des routes sur les parcelles est limité à une quarantaine de mètres (cf. paragraphe 3.2.3). Ces parcelles n'étant pas amendées en boues urbaines, la deuxième hypothèse envisageable est une pollution directement liée à l'utilisation d'engins agricoles pour le labour et, dans le cas de la parcelle d'agriculture intensive, l'épandage de produits phytosanitaires.

Enfin, la forte similitude des concentrations en HAP dans les sols des forêts et des prairies (39 ng.g^{-1}), laisse supposer l'existence d'un bruit de fond local correspondant à la contamination dans les sols due aux seuls apports atmosphériques. Néanmoins, les résultats obtenus sur d'autres parcelles semblent montrer que la seule occupation des sols ne suffit pas à expliquer les teneurs mesurées. Sur le long terme et afin de mieux modéliser les transferts, un maillage plus fin de la contamination des sols pourrait s'avérer nécessaire.

3.2.2 Composition de la contamination des sols

La figure 11 donne les abondances relatives des HAP (rassemblés par taille) en fonction de la distance des sols échantillonnés à une source supposée principale, la zone périurbaine de Boissy-le-châtel.

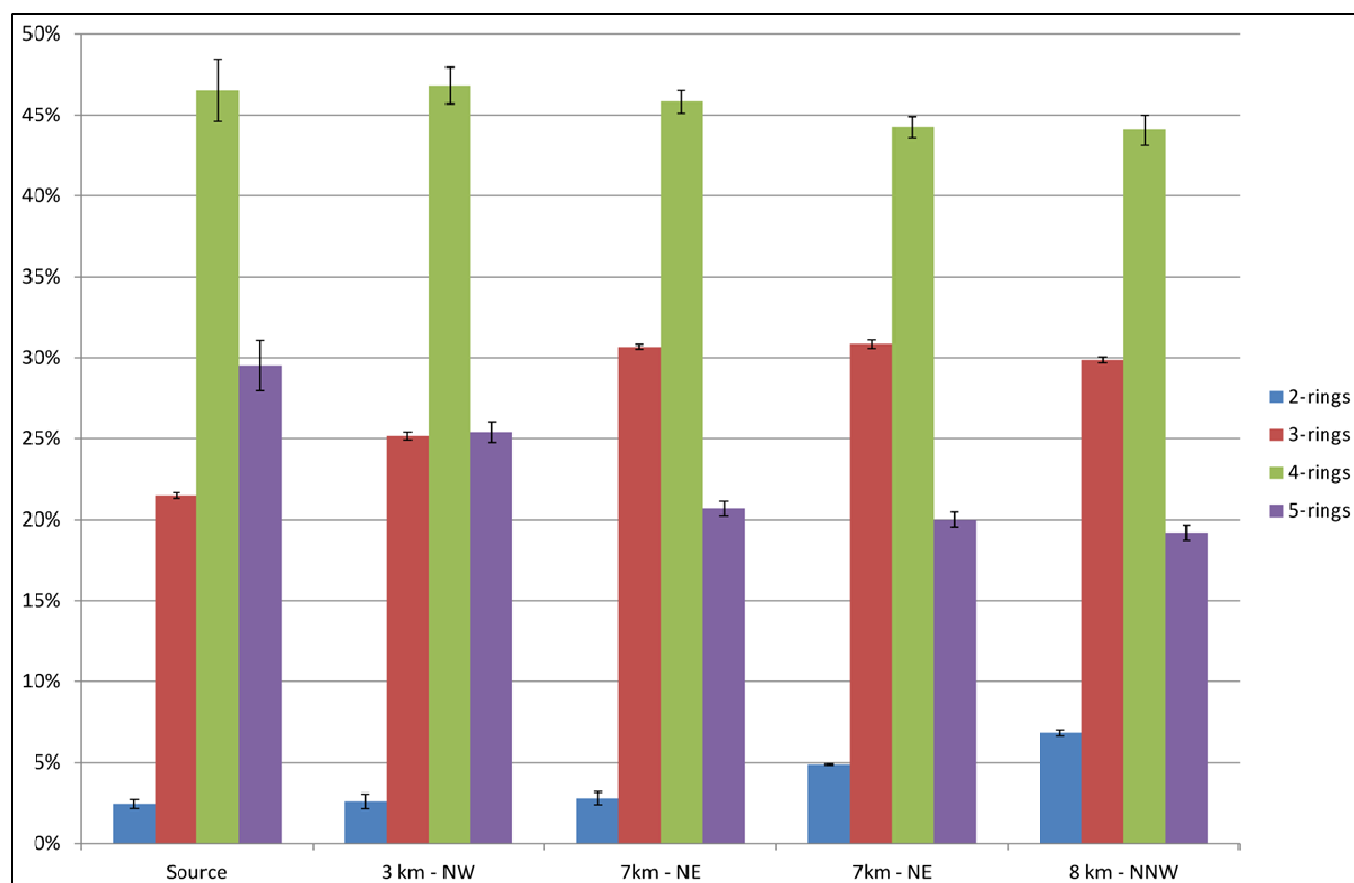


Figure 11 : Abondances relatives des HAP classés par taille en fonction de leur distance à la zone urbaine de Boissy-le-châtel

Ces résultats montrent une décroissance des abondances relatives des HAP lourds (formés de 4 ou 5 cycles condensés) avec l'accroissement de la distance à Boissy-le-Châtel. Ces différences peuvent être expliquées par la sédimentation préférentielle des HAP lourds. En effet, ceux-ci sont moins volatils et plus lipophiles, une fois émis à l'atmosphère, ils s'adsorbent sur les particules et se déposent avec elles.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans le bassin de la Saulx en Marne amont (résultats non présentés ici). On peut s'interroger sur la cohérence de ces résultats avec ceux établis au paragraphe précédent où aucune corrélation entre la distance et les teneurs mesurées n'est établie. Pour les retombées atmosphériques, la distance à la source joue sur la composition de la pollution mais c'est la fréquence à laquelle le sol est exposé à la contamination qui induit les teneurs en polluants. Pour mieux comprendre le lien entre retombées et contamination des sols, la prise en compte de la direction des vents, cette fois sur le temps long (> 10 ans) est nécessaire. Les possibles interférences d'autres sources doivent aussi être prises en compte. La figure 19 en particulier semble montrer que la contamination des sols sous agriculture intensive (M AM sur la figure) provient d'une source différente.

3.2.3 Impact de la route sur la contamination de deux parcelles

Afin d'étudier l'impact des routes sur les sols environnants, deux parcelles agricoles et forestières ont été échantillonnées de manière très fine. Ces deux parcelles présentent une orientation similaires et sont bordées par la route sur leur coté Ouest. La référence 0 correspond au fossé et les 5 transects, séparés de 2 mètres, sont orientés selon un axe Ouest-Est. Ces résultats sont présentés sur les figures XX et XX pour les parcelles agricoles et forestières respectivement.

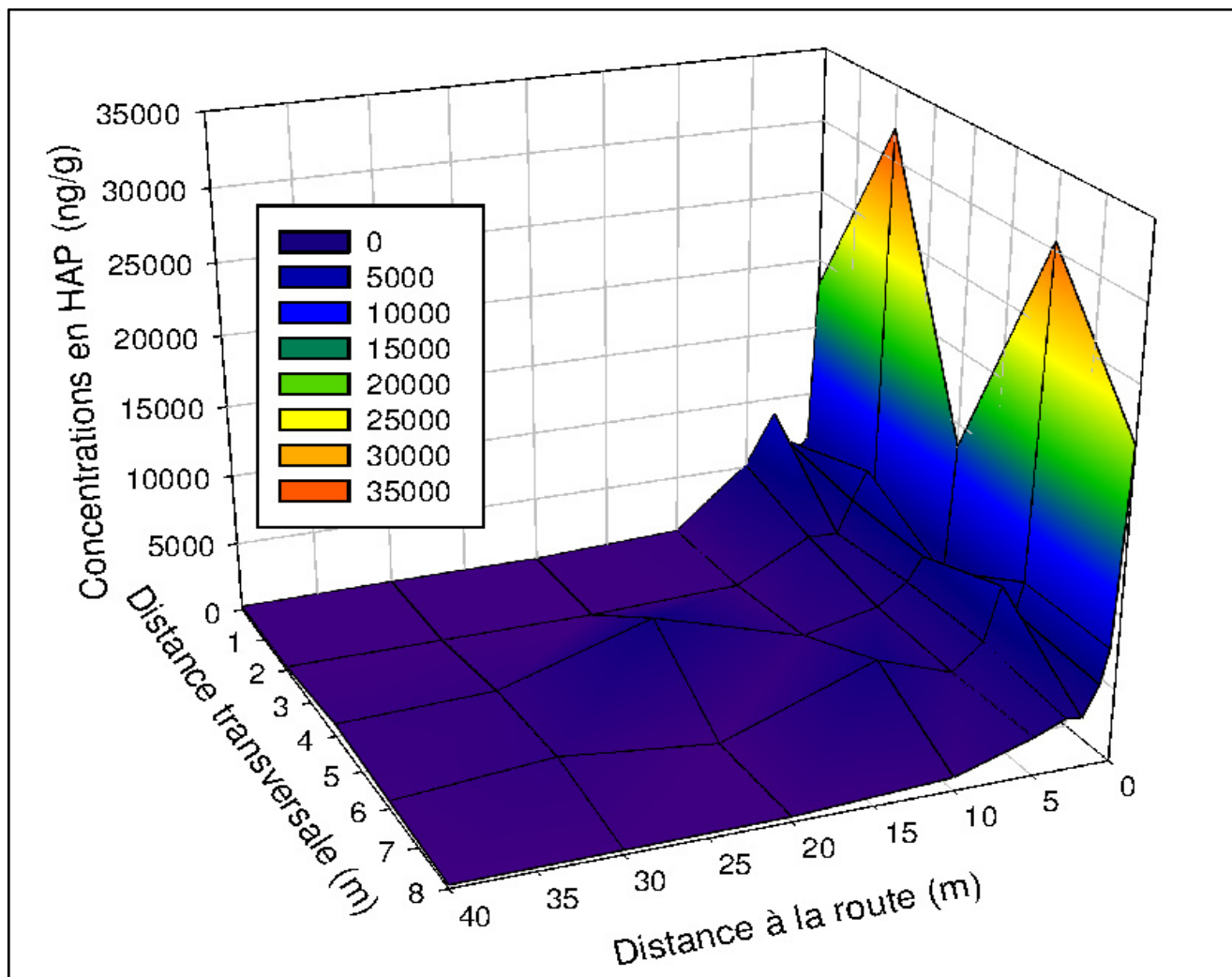


Figure 12 : Concentrations en HAP dans une parcelle agricole en fonction de la distance à la route (n=100)

Pour la parcelle agricole, les 5 échantillons prélevés dans le fossé (distance 0) présentent une contamination fortement variable (entre 10 et 32 $\mu\text{g/g}$). Ces teneurs sont particulièrement élevées, 14 à 44 fois plus élevées que dans les sols les plus contaminés mesurés par ailleurs, décroissent rapidement avec l'éloignement à la route. Au-delà de 30 mètres, les concentrations se stabilisent à des valeurs toutefois supérieures à celles trouvées sur une autre parcelle agricole (environ 240 ng/g).

Pour la parcelle forestière (figure 13), la variabilité d'un transect à l'autre est plus faible. Les valeurs de la contamination en HAP au niveau du fossé, bien que moins élevées (entre 12 et 29 $\mu\text{g.g}^{-1}$) restent 17 à 40 fois supérieures à la valeur maximale mesurée à Boissy-le-Chatel. Les valeurs restent élevées jusqu'à 3 mètres (en moyenne 14 $\mu\text{g.g}^{-1}$) puis décroissent jusqu'à se stabiliser autour de 170 ng.g⁻¹ à partir d'une dizaine de mètres.

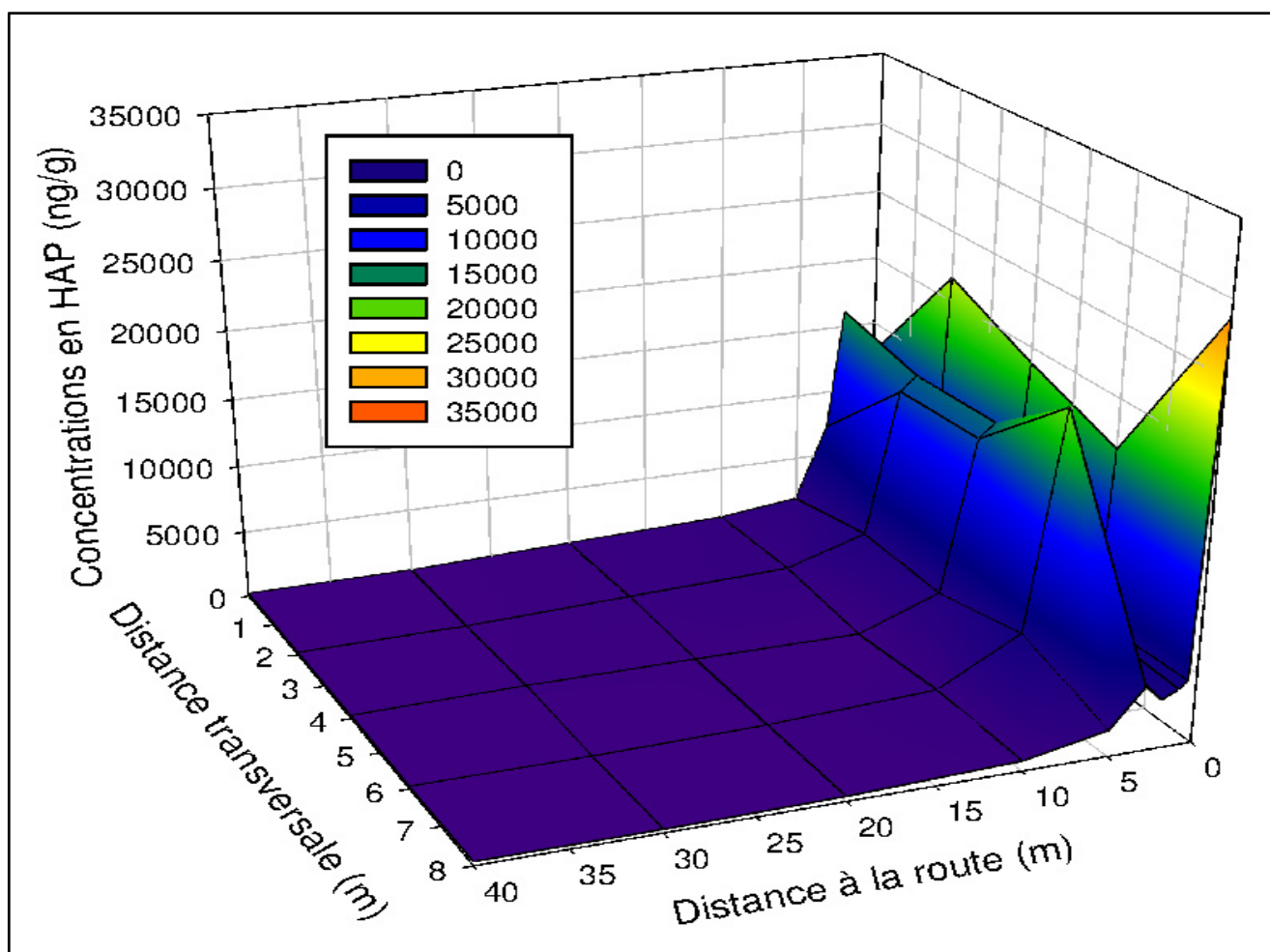


Figure 13 : Concentrations en HAP dans une parcelle forestière en fonction de la distance à la route (n=100)

Les différences d'évolution des contaminations en fonction de la distance à la route observées entre les deux parcelles sont dues à la fois à la végétation et à la topographie des parcelles. En effet, la parcelle forestière est bordée par un talus d'environ 80 cm alors que la parcelle agricole est simplement surélevée d'une hauteur similaire. Ceci explique les faibles valeurs des concentrations en HAP mesurée à 1 et 2 m de la route sur la parcelle forestière. En effet, ces points sont situés à mi-pente sur le talus, là où le ruissellement est le plus important. C'est pourquoi on retrouve des valeurs de contaminations importantes dans le fossé ainsi qu'à trois mètres de la route.

La végétation explique quant à elle, la décroissance des concentrations plus importante observée dans la parcelle de forêt que dans la parcelle agricole. En effet, la végétation plus haute et plus dense coupe les turbulences engendrées par la circulation et limite la portée de la pollution.

Le premier résultat à retenir est l'impact majeur du réseau routier sur la contamination des sols de l'Orgeval. Bien que la portée de cette pollution soit limitée à quelques dizaine de mètres de la route, les valeurs extrêmement élevées des concentrations en HAP, et notamment de celles qui ont été mesurées dans les fossés, montrent que leur effets lors des évènements pluvieux est de tout premier ordre.

Le second point est la validation du protocole utilisé pour les autres parcelles de sols. En effet, l'analyse d'un mélange de 10 sous-échantillons prélevés au-delà de 40 mètres de la route garantit la mesure d'une concentration en HAP représentative du bruit de fond sur la parcelle.

3.3 Les eaux de surface

La figure 14 montre l'évolution des teneurs en HAP dissous mesurées au niveau de 5 stations du bassin. Sont considérés comme dissous les HAP présents dans l'eau après filtration à 0,7 µm.

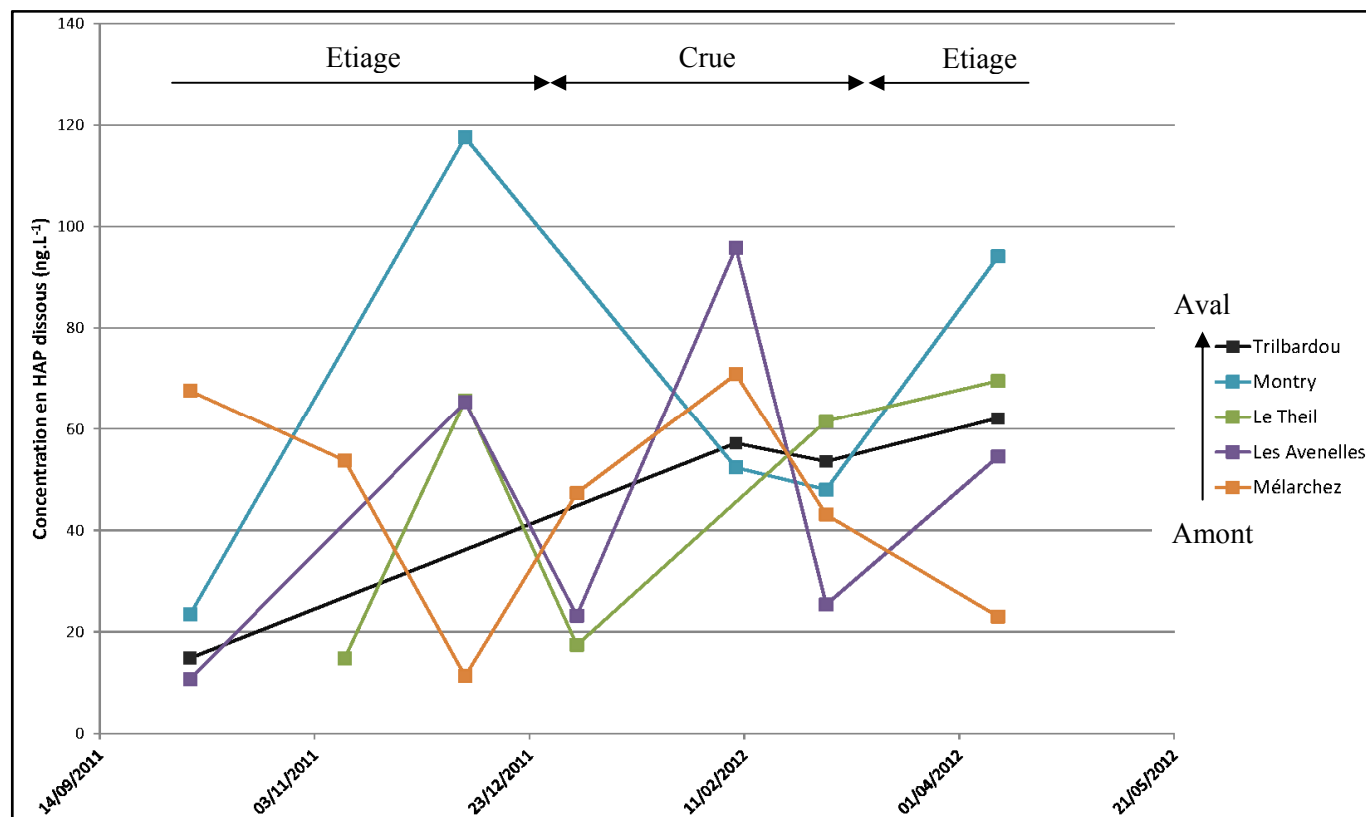


Figure 14 : Concentrations en HAP (ng.L⁻¹) dans la phase dissoute mesurées sur 5 stations du bassin de l'Orgeval

De nombreux auteurs trouvent d'importantes concentrations en HAP dans les eaux de surface au début des périodes de crues et les expliquent notamment par le lessivage des surfaces imperméables (Ollivon, 2004). Ici, rien de tel n'est observé. La variabilité importante observée d'un mois à l'autre masque l'existence d'une saisonnalité claire. Le choix d'un prélèvement mensuel permet d'obtenir un ordre de grandeur des flux sortants en phase aqueuse mais ne permet pas de suivre avec précision les pollutions aiguës.

Les résultats ne montrent pas non plus d'évolution claire entre l'amont vers l'aval alors qu'un net gradient est observé dans les MES (paragraphe suivant). Ces résultats sont difficilement comparables car les échantillonnages de MES sont intégratifs sur un mois tandis que les prélèvements d'eau sont ponctuels. La difficulté de l'échantillonnage réside dans le choix d'une échelle spatio-temporelle adéquate. En ce qui concerne les contaminants en phase dissoute, des variations rapides des teneurs peuvent être à craindre. A défaut de prélèvements en continu, une solution envisageable serait le couplage de capteurs passifs et d'échantillonnages manuels. Ainsi les capteurs passifs fournissent une valeur moyenne de la contamination tandis que l'échantillonnage manuel permet de mieux appréhender l'impact des épisodes intenses comme les crues en réduisant le pas de temps des prélèvements.

3.4 Les MES

Du fait de la lipophilie élevée des HAP, les MES jouent un rôle essentiel dans le transfert des HAP dans le réseau hydrologique. Les valeurs moyennes des teneurs en HAP obtenues au cours de la période d'étude sont présentées dans les figures 15 et 16.

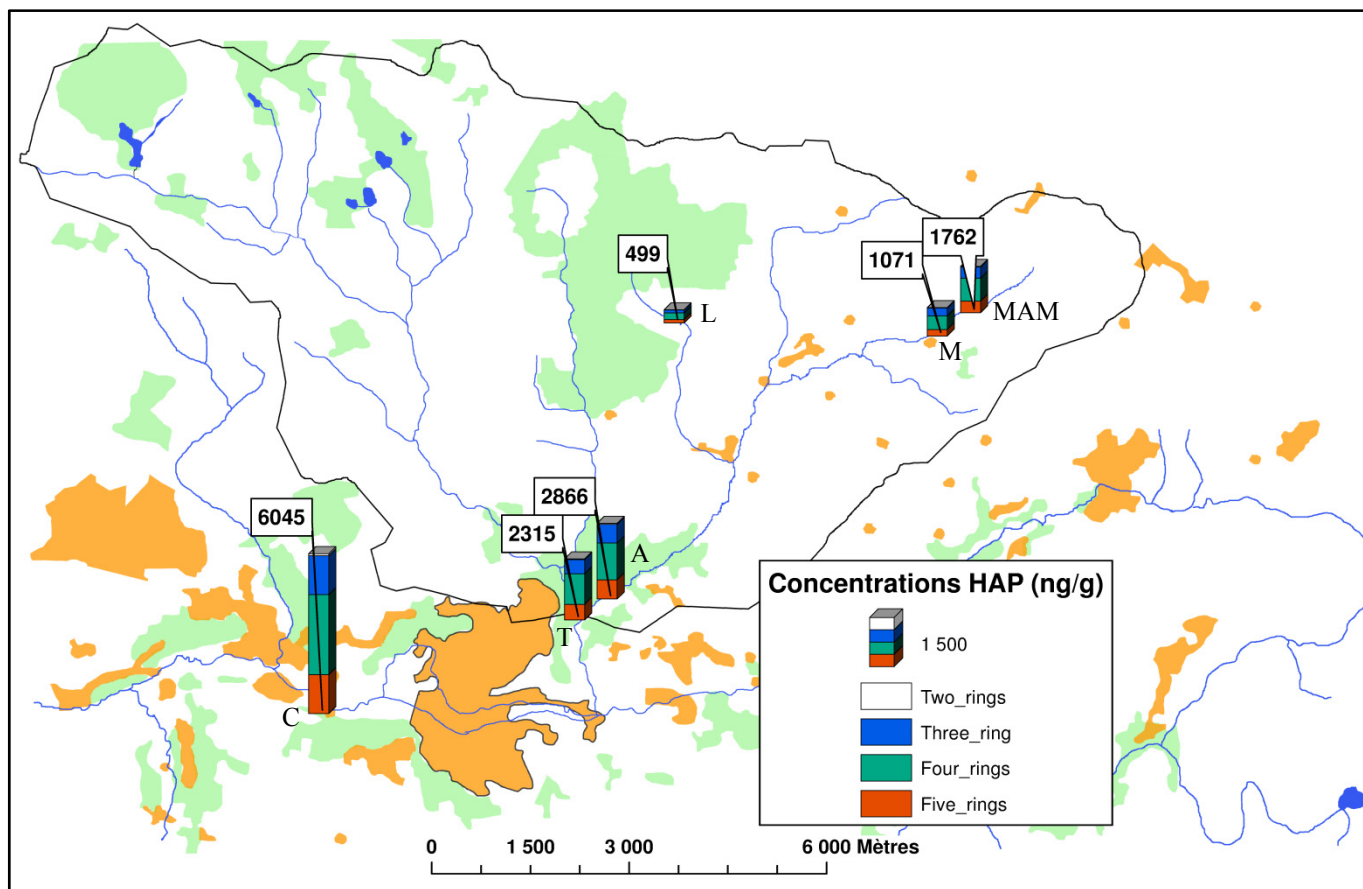


Figure 15 : Concentration en HAP (ng.g^{-1}) dans les MES du bassin de l'Orgeval

Les teneurs en HAP mesurées dans les MES sont environ 10 fois plus importantes que celles qui ont été observées dans les sols du bassin. Plusieurs explications peuvent être envisagées. D'une part, il est possible qu'il existe une contamination des particules au sein de la rivière. Ainsi, les HAP présents en phase aqueuse s'adsorbent sur les particules. Toutefois, les analyses de radionucléides effectuées sur les échantillons de matière en suspension conduisent à rejeter cette hypothèse. En effet, les mesures du ratio $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre les teneurs en HAP et temps passé par les sédiments dans la masse d'eau (cf. paragraphe 6.1 sur l'apport des radionucléides), ce qui tend à montrer que l'impact des échanges entre la phase dissoute et la phase particulaire est limité.

D'autre part, on peut supposer que l'éloignement spatial des parcelles échantillonnées ne permet pas une cartographie fine de la contamination des sols. Dans ce cas, il pourrait exister des sources très locales qui expliqueraient l'accroissement des teneurs en HAP dans les sédiments. Cette hypothèse est notamment envisageable pour les sites de prélèvements proches des zones urbaines. Néanmoins, ces différences de teneurs en HAP entre les sols et les sédiments ont été observées dans tous les sous-bassins y compris ceux éloignés des activités humaines ce qui rend cette hypothèse peu vraisemblable.

Enfin, la dernière hypothèse consisterait à ce qu'il y ait une érosion spécifique des particules contaminées. Les analyses de radionucléides permettent cette fois de confirmer cette hypothèse. Les mesures de ^{137}Cs permettent de discriminer l'origine (surface vs. profondeur) des particules exportées vers les masses d'eau (Ben Slimane et al., 2013). Les résultats (paragraphe 6.2) montrent que les MES provenant de la surface des sols (enrichies en ^{137}Cs)

présentent des concentrations en HAP plus importantes que celles provenant des sols profonds et des berges (pauvres en ^{137}Cs). Il existe donc un lien étroit entre les teneurs en HAP et l'origine des MES.

Les stations situées en tête de bassin, Mélarchez Amont, Melarchez et La Loge, drainant des surfaces respectives de 6, 7 et 10 km² dépourvues zones urbaines, présentent les concentrations en HAP dans les MES les plus faibles. La diminution des teneurs moyennes observée entre Mélarchez amont et Mélarchez est expliquée au paragraphe 6.2. Les concentrations augmentent ensuite aux Avenelles qui drainent 42 km² dont les zones urbaines de Doue et de St-Germain-sous-Doue qui compte 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 103 km² pour environ 2330 habitants (soit une densité de 22 hab.km⁻²). Les concentrations moyennes maximum ont été observées à Coubertin, station située directement à l'aval de la zone urbaine de Coulommiers, qui est la plus importante du secteur (densité supérieure à 37 hab.km⁻²).

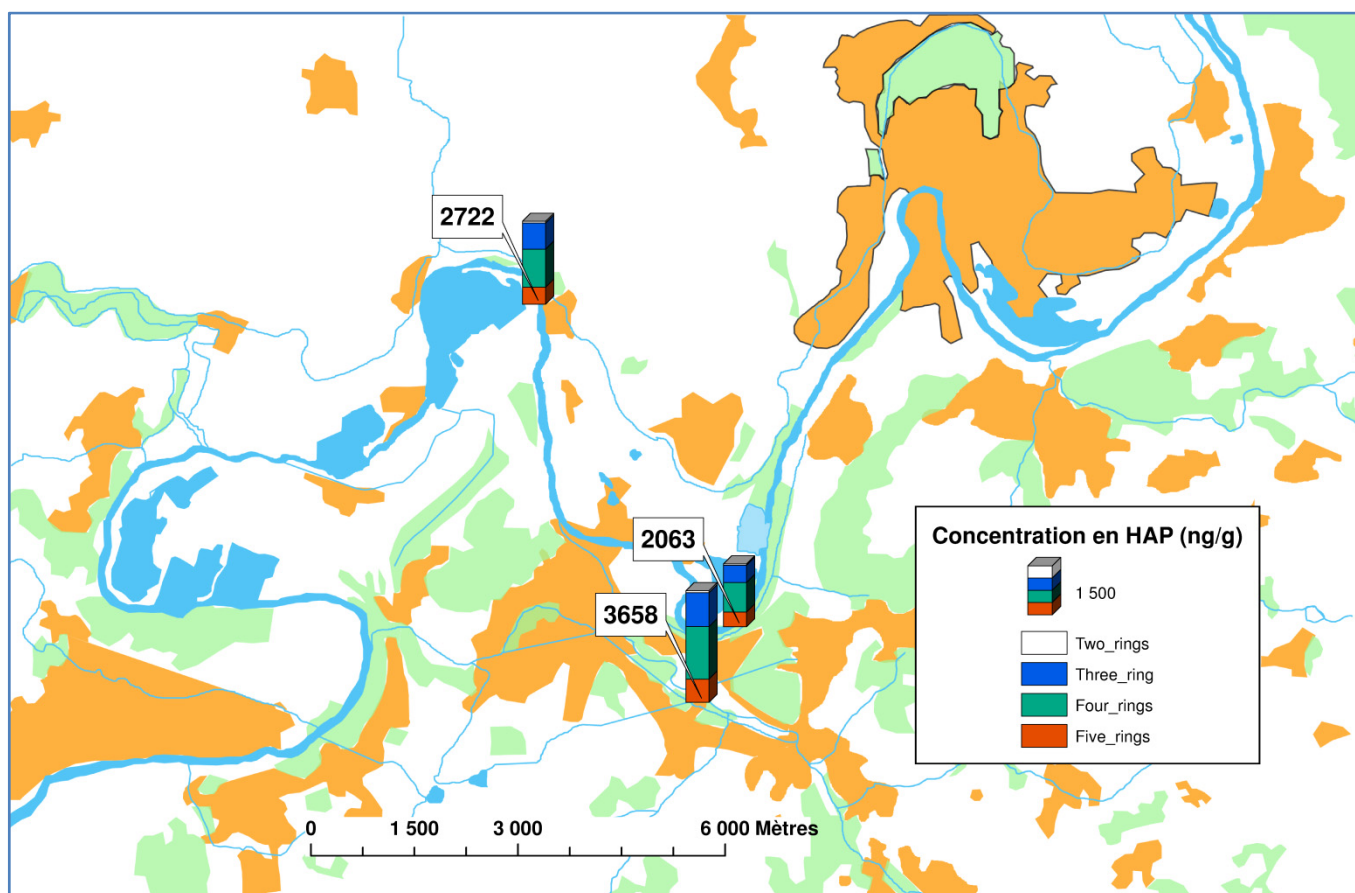


Figure 16 : Concentration en HAP dans les MES à la confluence de la Marne et du Grand Morin

A Condé-Ste-Libaire, les concentrations en HAP dans les MES avoisinent les 2 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Cet ordre de grandeur est cohérent avec les valeurs mesurées en Marne amont à Vitry-le-François (environ 1 $\mu\text{g.g}^{-1}$). A la confluence entre la Marne et le Grand Morin, les MES fortement contaminées provenant du bassin du Grand Morin ont un impact significatif sur les teneurs observées dans celles de la Marne. Encore une fois, le résultat est cohérent avec les observations faites sur le terrain qui tendent à montrer que le bassin du Grand Morin est un contributeur important de MES transitant dans la Marne à Trilbardou.

La figure 17 montre les abondances relatives des différents HAP dans les MES prélevées au niveau de cinq des stations étudiées (De l'amont vers l'aval : Mélarchez, Les Avenelles, Le Theil, Montry et Trilbardou). Pour pouvoir établir une comparaison, les spectres de contaminations ont été moyennés sur la période de l'étude (de mars 2011 à avril 2012).

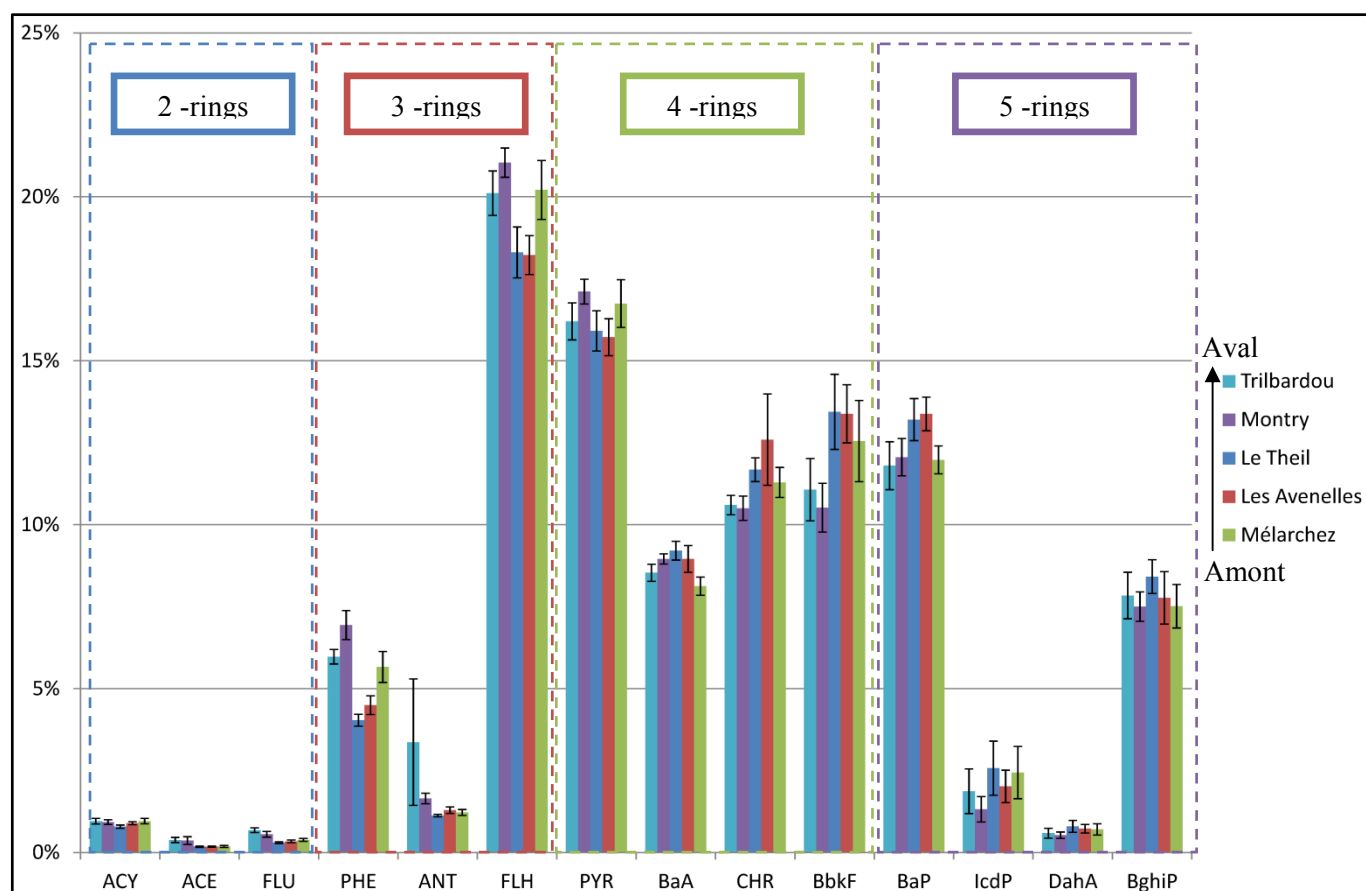


Figure 17 : Abondances relatives moyennes des différents HAP dans 5 stations de l'Orgeval

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 5 stations. Les contaminations en HAP étant liées à une multitude de sources, il n'est pas étonnant de ne pas voir de changement clair dans les signatures des pollutions. On note néanmoins une similitude plus forte entre les stations situées les plus à l'amont et à l'aval (Trilbardou, Montry et Mélarchez) par rapport aux stations intermédiaires (Le Theil, Les Avenelles) sur certains contaminants comme le Phénanthrène (PHE), le Fluoranthène (FLH) et le Benzo(a)Pyrène (BaP). Ceci tend à montrer que les pollutions liées aux zones urbaines ont un fort impact local et qu'une grande partie de la contamination à une plus grande échelle provient d'une source diffuse et homogène (en termes de signature) sur le bassin. Ce résultat est à prendre avec précaution puisque les valeurs données sont moyennées sur l'année sans tenir compte des variations du régime hydrologique. Une piste de réflexion plus détaillée est abordée au paragraphe suivant.

4 Changements des sources

4.1 Evolution temporelle des concentrations en HAP dans les MES

La figure 18 représente l'évolution temporelle des concentrations totales en HAP dans les MES de 4 stations du bassin de l'Orgeval.

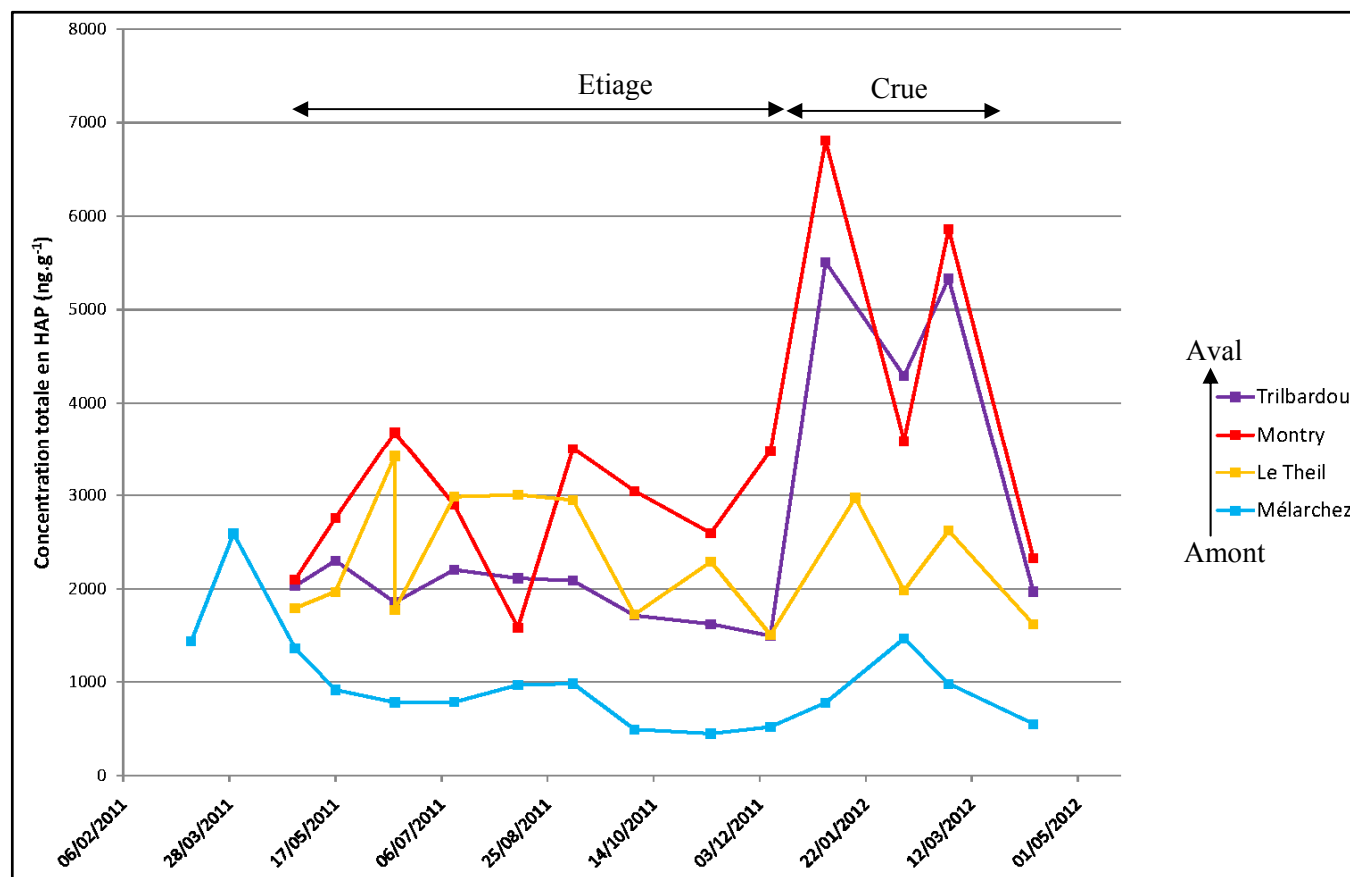


Figure 18 : Variation temporelle des concentrations en HAP dans les MES de 5 stations de l'Orgeval

Les résultats montrent une saisonnalité nette des teneurs en HAP dans les matières en suspension pour 3 des stations du bassin de l'Orgeval. En effet, pour Trilbardou, Montry et Mélarchez, les échantillons prélevés entre janvier et mars 2012 présentent des concentrations en HAP 2 à 3 fois supérieures à celles du reste de l'année. Au contraire, la variabilité et les ordres de grandeurs observés en période d'étiage dans la station du Theil est similaire à ceux de la période de crue. Ce résultat est similaire à celui du paragraphe précédent concernant les stations intermédiaires, à savoir qu'à cette échelle, les pollutions urbaines ont un impact local. En effet, les stations intermédiaires sont les premières stations à l'amont à drainer des zones urbaines. Les flux de MES étant moindres au niveau de ces points de prélèvements, l'impact des zones urbaines est majoré.

Au-delà des simples concentrations en HAP dans les MES, il est aussi important de considérer les flux de MES transitant au niveau des stations de mesures. Un exemple de ce calcul est fait dans le cadre du bilan des flux esquissé dans la partie suivante (paragraphe 5). Ces résultats mettent en avant l'importance de la période du pas de temps de l'échantillonnage sur le calcul des flux. En effet, il est nécessaire de collecter des échantillons pendant les périodes d'étiage et de crues afin d'assurer la représentativité de toute l'année hydrologique. Comme pour les eaux de surface, un échantillonnage à pas de temps court permettrait d'obtenir une meilleure représentativité de l'évolution de la contamination lors des crues et de leur impact sur les flux. Pour cela, deux méthodes sont envisageables. La première est l'échantillonnage automatisé et en continu qui permet d'obtenir une bonne représentativité de la contamination mais qui peut s'avérer onéreuse pour une étude à grande échelle spatiale. La

seconde est le couplage de capteurs passifs, intégrateurs de la pollution moyenne, et de prélèvements manuels, plus adaptés aux événements intenses.

4.2 Variation temporelle des ratios de HAP

Pour compléter cette étude sur la saisonnalité des sources, un travail portant sur des ratios de HAP a été mené en distinguant les signatures observées lors de régimes hydrologiques contrastés (étiage vs. crue). Ces résultats sont présentés à la figure 19.

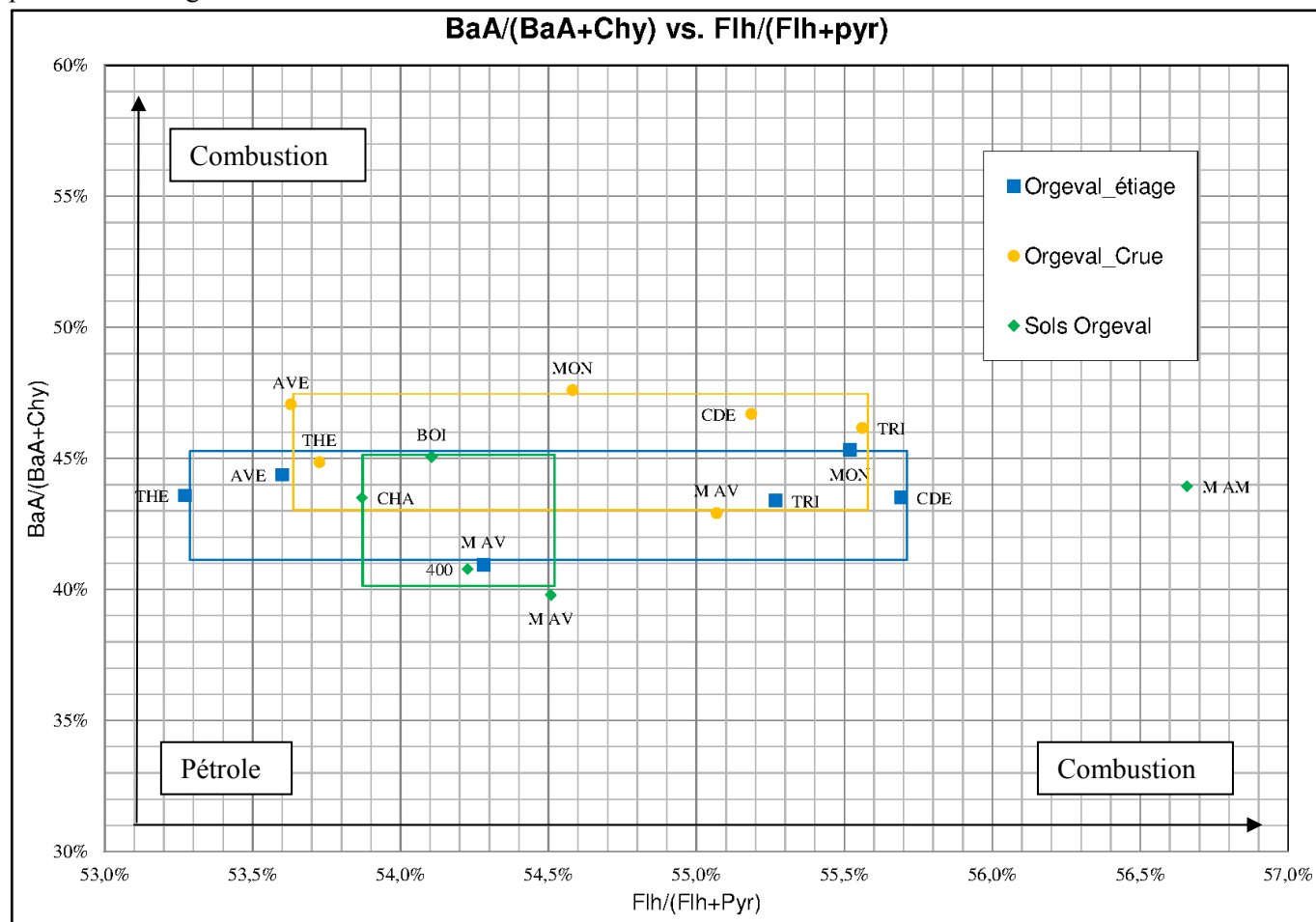


Figure 19 : Variations des ratios Benzo(a)Anthracène/Chrysène et Fluoranthène/Pyrène dans les MES et les sols

Yunker et al. (2002) montrent que l'utilisation de ratios de HAP de masse égale constitue une méthode efficace pour discriminer les sources des contaminations. Les résultats présentés ici sont à considérer avec précaution car seuls les ratios Benzo(a)Anthracène/Chrysène et Fluoranthène/Pyrène sont pris en compte. Pour limiter les risques d'erreur, la prise en compte d'autres ratios est nécessaire.

Pour les sols, mise à part la parcelle M AM (sous agriculture intensive), les points sont regroupés. Ce résultat conforte l'hypothèse d'une source de contamination similaire pour ces différents points d'échantillonnage. Le décalage des ratios mesurés dans les sols de la parcelle agricole laisse supposer l'existence d'une source distincte des retombées atmosphériques provenant de Boissy-le-Châtel.

Pendant la période d'étiage, les échantillons forment trois groupes distincts. Le premier est composé des stations les plus à l'aval (Trilbardou [TRI], Condé-Sainte-Libiaire [CDE] et Montry [MON]), le second est composé des stations intermédiaires (Le Theil [THE] et les Avenelles [AVE]) et enfin la station amont de Mélarchez (M AV) qui est isolée.

La station de Mélarchez présente la signature la plus proche de celle des sols tandis que le premier groupe montre un décalage vers les sources d'origine pyrolytique et le second groupe un décalage vers une source pétrogénique. Pendant la crue, seuls deux groupes sont discernables. Comme à la figure 17, on observe un comportement similaire pour les stations situées le plus à l'aval (TRI, CDE et MON) et celle qui se trouve le plus à l'amont (M AV) tandis que la tendance diffère pour les stations intermédiaires (THE et AVE). Les événements pluvieux intenses sont propices au mélange des sources, ce qui explique qu'il soit plus difficile de distinguer les différents échantillons.

La variabilité spatiale des ratios étant supérieure à la variabilité temporelle, l'accroissement des teneurs en HAP dans les MES pendant les périodes de crue semble indiquer que les sources sont les mêmes quel que soit le régime hydrologique. La période de crues impliquerait simplement un export plus important des contaminants.

5 Bilan des flux sur un sous-bassin amont de l'Orgeval

La figure 20 illustre les flux entrants et sortants de HAP à l'échelle du sous-bassin de Mélarchez (7 km²) à l'amont du bassin de l'Orgeval. Ce bilan constitue une première approximation qui ne prenant en compte ni les impacts locaux des zones urbaines puisqu'elles sont absentes du sous-bassin, ni l'unique route qui le traverse.

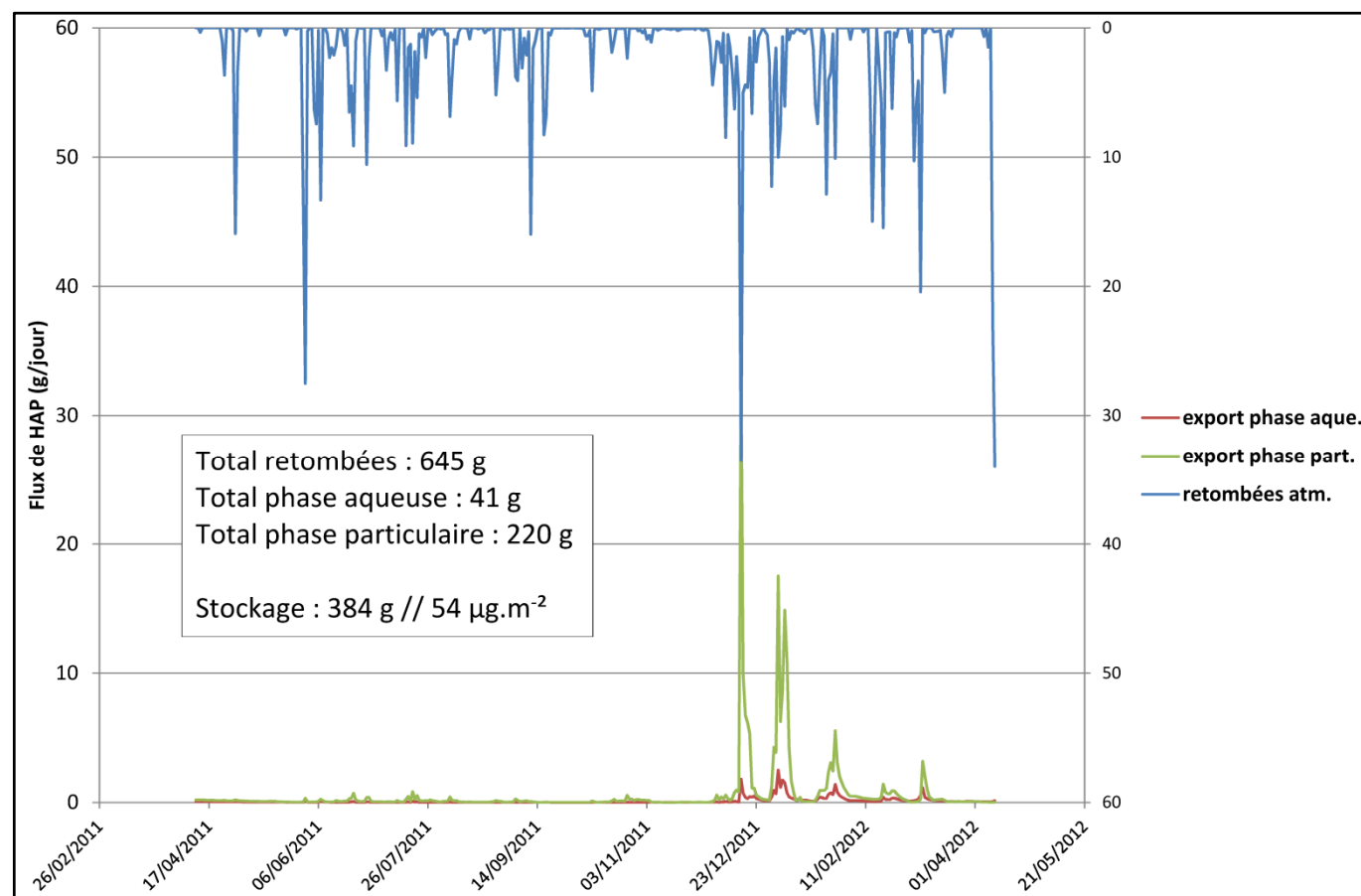


Figure 20 : Bilan des flux de HAP à l'échelle du bassin de Mélarchez (7 km²)

Bien que les retombées atmosphériques de HAP soient plus abondantes en hiver, il en existe un apport régulier tout au long de l'année. Au contraire, les exports de HAP dans la phase aqueuse et la phase particulaire, ne sont significatifs que pendant les périodes de crues.

Le bilan des flux montre que la dynamique des HAP à l'échelle du bassin versant de Mélarchez tend au stockage. Néanmoins, la période de l'étude ayant été marquée par un cumul pluviométrique inférieur à la moyenne à long terme (540 mm au lieu des 650 mm annuel moyen), ce bilan n'est représentatif que du comportement des HAP dans une année sèche. A titre d'illustration, le temps de retour de la plus grosse crue observée (début janvier) est de l'ordre de 7 mois. De plus, un tel bilan dépend fortement d'autres données collectées par ailleurs et si les incertitudes sur les mesures de pluies et de débit sont relativement faibles, elles sont plus importantes sur les flux de MES.

Enfin, ce bilan porte sur la somme de 15 HAP or, les HAP de masses moléculaires différentes varient aussi de par leur solubilité dans l'eau et leur affinité pour la matière organique. Dans ce contexte, il serait intéressant d'étudier ces flux non pas sur la totalité des HAP, mais molécule par molécule.

6 L'apport des radionucléides

6.1 Le pourcentage de sédiment récent

La méthode proposée par Matisoff et al. (2005) se basant sur les mesures de ^7Be et de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ permet de calculer un pourcentage de sédiment récent au sein de la matière prélevée dans la rivière. Le sédiment dit correspond à l'apport par les sols environnant le cours d'eau, marqués en ^7Be qui retombe avec les pluies et présente une demi-vie courte (53 jours). Au contraire, le sédiment ancien provient de la remobilisation des matières constitutives du lit de la rivière qui sont dépourvues en ^7Be , celui-ci ayant eu le temps de se désintégrer pendant le séjour des particules au fond du cours d'eau. La figure 21 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 toute la durée de l'étude.

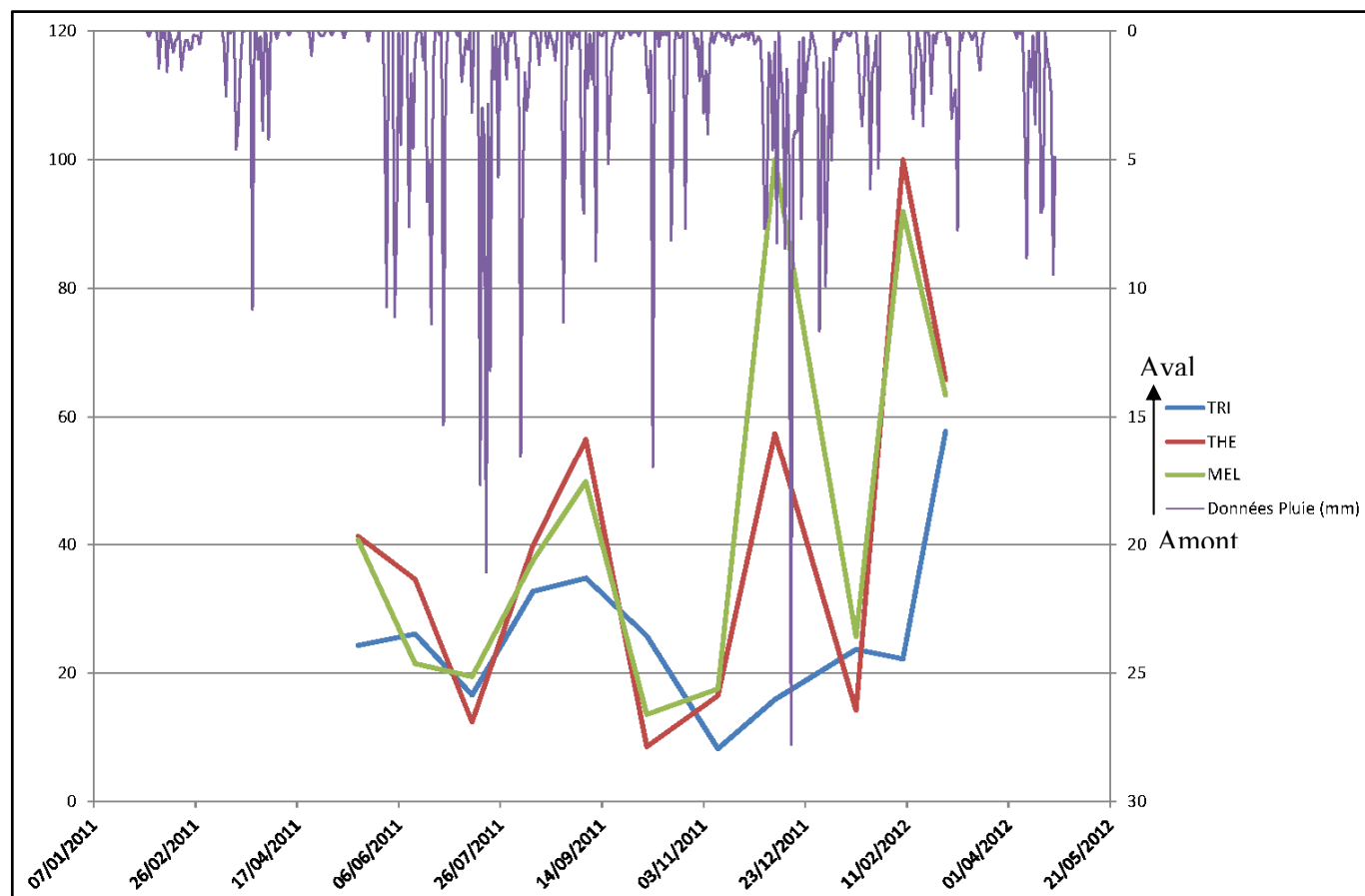


Figure 21 : Evolution temporelle du pourcentage de sédiment récent contenu dans les trappes de 3 stations de l'Orgeval

Les données de pluies correspondent à celles mesurées à dans le bassin de l'Orgeval, elles ne sont donc pas forcément représentatives de la pluie moyenne qui est tombées sur le bassin de la Marne à Trilbardou. Les résultats montrent une dilution de l'amont vers l'aval du sédiment frais cohérente avec l'augmentation des temps de transit nécessaires aux particules pour atteindre l'exutoire des bassins. Le graphique permet aussi d'estimer l'impact du Grand Morin sur la qualité des MES de la Marne en fonction du régime hydrologique de celle-ci. En effet, les événements orageux des mois d'août et de septembre, qui surviennent lorsque la Marne est à l'étiage, semblent avoir un impact significatif alors que les événements du mois de décembre, en début de période de crue pour la Marne, n'ont pas d'impact visible sur la qualité des sédiments de celle-ci. D'autre part, les résultats détaillés station par station montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre le pourcentage de sédiment frais et les teneurs en HAP des échantillons. Ceci laisse supposer qu'il n'y a pas ou peu d'accumulation de la contamination sur les particules une fois que celle-ci sont exportées vers les masses d'eau. En effet, par définition, le sédiment ancien est celui qui présente le plus long temps de séjour dans le cours d'eau. S'il y avait contamination *a posteriori* dans la rivière, ce sédiment ancien serait plus contaminé.

La dynamique des HAP dans le bassin de l'Orgeval

6.2 Origine des sédiments

Ben Slimane et al. (2013) montre que les mesures de ^{137}Cs dans les sédiments peuvent être utilisées pour discriminer les particules provenant de la surface des sols de celles issues des berges ou des sols profonds. En effet, les sols superficiels, exposés aux retombées atmosphériques, contiennent des teneurs en ^{137}Cs de l'ordre de 3-5 Bq.kg^{-1} tandis que ces valeurs pour les berges et les sols profonds sont inférieurs à 2 Bq.kg^{-1} . Un modèle de mélange simple permet alors d'estimer le pourcentage de sédiments provenant de chacun de ces compartiments. Ces calculs ont été effectués pour deux stations à l'amont du bassin de l'Orgeval, séparées d'une centaine de mètres. Les résultats sont présentés à la figure 22.

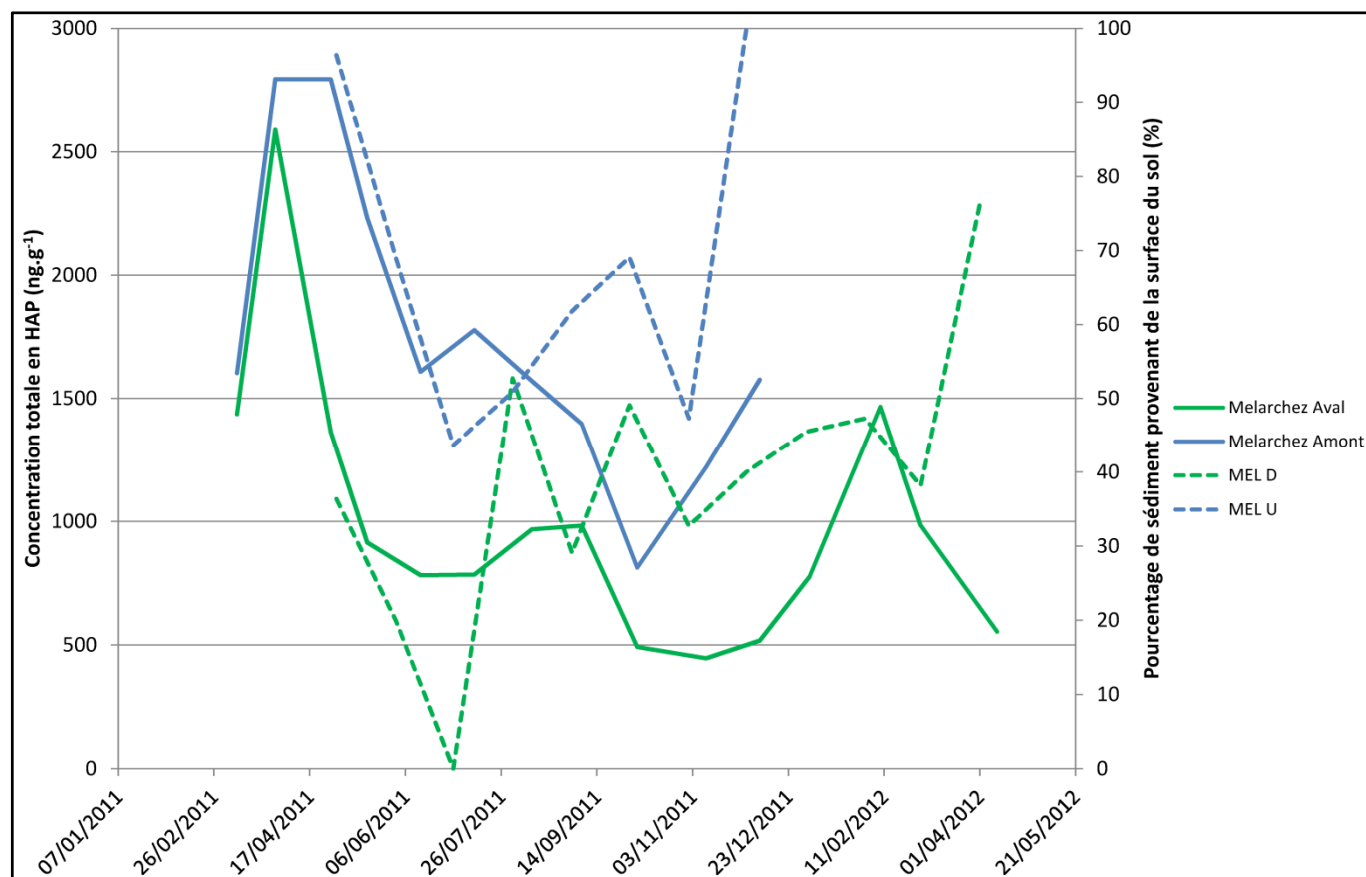


Figure 22 : Concentration totale en HAP (trait plein) et pourcentage de sédiments provenant de la surface (pointillés) mesurés dans deux stations à l'amont du bassin de l'Orgeval

L'observation faite au paragraphe XX ne nous permettait pas d'expliquer les différences de contamination en HAP constatées entre les stations. Le graphique montre que les teneurs en HAP et le pourcentage de sédiment provenant de la surface des sols sont inférieurs pour la station aval. Ce résultat corrobore les observations faites sur le terrain à savoir qu'entre les stations, le lit du cours d'eau se creuse, ce qui implique une érosion des berges plus importante. Il y a donc, entre les deux stations, une dilution des MES provenant des sols superficiels par des particules provenant des berges. Pour les teneurs en HAP, les observations sont similaires. La migration des HAP au sein des sols étant limitée par leur faible solubilité dans l'eau et leur adsorption rapide sur la matière organique, la couche superficielle du sol est la plus enrichie en HAP. Ces deux stations sont suffisamment proches pour faire l'hypothèse que les sources sont les mêmes. Malgré cela, les teneurs mesurées diffèrent car les particules collectées dans la trappe amont proviennent, en plus grande partie, de la surface des sols environnants. A l'échelle d'un bassin, cela implique que le type de processus érosif dominant (érosion de surface vs. érosion en profondeur) va jouer un rôle important sur les quantités de HAP exportées vers les masses d'eau. Ce résultat est à prendre en compte, en particulier si une étude est menée sur deux bassins très différents en termes de topographies ou de pratiques agricoles.

7 Conclusion et perspectives

La variabilité des sources, des stocks et des voies de transferts des HAP rend particulièrement complexe la compréhension de leur cycle dans l'environnement. Néanmoins, le couplage des analyses chimiques avec les mesures de radio-isotopes apporte de nombreuses informations sur le devenir de ces contaminants dans l'environnement.

Les résultats montrent que la dynamique des HAP au sein des sous-bassins dépend à la fois des pressions anthropiques qui s'y exercent et de leurs caractéristiques hydrologiques. Afin de mieux appréhender les transferts de contaminants organiques de l'amont vers l'aval, l'étude de sous-bassins versants emboîtés semble particulièrement judicieuse car elle permet de mettre en avant les différences de comportements qui existent entre les bassins.

L'analyse des échantillons prélevés pendant une période de 14 mois a mis en évidence la grande variabilité saisonnière des flux de HAP liée aux différents régimes hydrologiques (abondance des pluies, crues vs. étiage). Il apparaît ainsi que l'échelle de temps choisie pour mener une étude sur les transferts de contaminants à l'échelle des bassins versants joue un rôle prépondérant. Le pas de temps est aussi un facteur important à la bonne compréhension des cinétiques mises en jeu et des différents événements qui influencent les transferts. Ainsi, le choix d'un suivi sur une année hydrologique complète semble un bon compromis bien qu'il y ait un risque de ne pas pouvoir échantillonner une crue majeure qui peut avoir un impact important sur les transferts.

Les zones urbaines, qui émettent notamment des quantités importantes de HAP dans l'atmosphère, jouent un rôle majeur dans la dynamique de ces polluants dans l'environnement. Ainsi, une importante augmentation des retombées atmosphériques a été observée pendant l'hiver suite aux rejets liés au chauffage domestique. La signature de la contamination dans les sols recevant ces retombées semble dépendre de leur distance à la source. En effet, l'équilibre entre les états gazeux et particulaires des HAP se décale vers la particule pour les HAP les plus lourds. Il en résulte une sédimentation plus rapide de ces composés. Les sols les plus éloignés présentent donc des abondances relatives en HAP légers plus importantes.

Pour les sols, il semble que les concentrations en HAP dépendent de la distance aux sources d'émissions atmosphériques mais aussi de la présence de sources plus ponctuelles dans leur voisinage. Dans ce cadre, l'étude souligne la pollution majeure que semble générer le réseau routier dans ce type de bassin périurbain. En effet, les teneurs en HAP mesurées dans les fossés bordant deux routes de taille modeste sont 50 fois supérieures à celles observées par ailleurs dans les sols les plus contaminés. La portée de cette pollution reste cependant limitée puisqu'elle ne dépasse pas quelques dizaines de mètres. Pour les parcelles forestières, où la végétation haute et dense arrête les turbulences créées par la circulation des véhicules, cette portée est même réduite à une dizaine de mètres. Néanmoins, cette pollution ponctuelle devra désormais être prise en compte dans le cadre de toute étude visant à étudier les transferts de HAP à plus grande échelle.

La contamination des eaux de surface ne présente, quant à elles, pas de tendance claire, ni dans la saisonnalité des contaminations ni dans leur évolution selon un transect amont aval. Pour une étude plus précise, la mise en place de préleveurs automatiques ou le couplage de capteurs passifs et de prélèvements manuels sont à envisager pour une meilleure représentativité des résultats.

Pour les MES, on observe au contraire, à la fois une tendance saisonnière et une évolution selon le transect amont aval. Cette dernière est liée à l'augmentation de la part de zones urbanisées dans les surfaces drainées lorsque l'on se dirige vers l'aval. Les informations apportées par la mesure des radionucléides montrent qu'il n'y a pas d'évolution significative des contaminations des MES après que celles-ci ont été exportées dans les masses d'eau.

A l'échelle du bassin, les exports de HAP ne sont significatifs que lors des crues. La majeure partie de ce flux est liée aux matières en suspension transitant vers l'exutoire. L'ampleur de cette exportation dépend des sources d'érosion dominantes au sein du bassin. En effet, nos résultats montrent que ces flux de HAP exportés sont plus importants lorsque l'érosion décape les sols superficiels que lorsqu'elle affecte préférentiellement les berges ou les couches de sols profonds.

Enfin, notre étude montre que sur la période d'échantillonnage, il existe une dynamique de stockage des HAP dans la partie amont du bassin de l'Orgeval, le flux exporté durant les crues étant inférieur aux apports atmosphériques continus tout au long de l'année. Néanmoins, la période d'échantillonnage présente un important déficit hydrique en comparaison de la pluviométrie moyenne depuis 1962. La dynamique de stockage n'est donc sans doute représentative que des années sèches, et non de la tendance moyenne à long terme.

Bibliographie

Ayrault S., Lorgeoux C., Moilleron R., Lherm D., Gaspéri J., Tassin B., Bonté P., Roy-Barman M., Le Cloarec M.-F., Lefèvre I., Priadi C., Evrard O., Bordier L., Lestel L., Mouchel J.-M., Eurin J., Tamtam F., Dinh T., Chevreuil M., Boust B. and Vrel A (2010). Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans. Rapport d'activités du PIREN Seine 2010, Paris, 34 p.

Baek, S., Field, R., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., Perry, R. (1991). A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons - Sources, Fate and Behavior. *Water Air Soil Pollut.* 60, 279–300.

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.

CITEPA (2012). Inventaire des émissions de polluants dans l'atmosphère en France. Rapport SECTEN, Avril 2012.

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.

Ravindra K., Bencs L., Wauters E., de Hoog J., Deutsch F., Roekens E., Bleux N., Berghmans P., Van Grieken R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771-785.

Ravindra K., Sokhi R. and Van Grieken R. (2007). Atmospheric polycyclic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921.

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.

Yunker, M., Macdonald, R., Vingarzan, R., Mitchell, R., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33, 489–515.