

# Caractérisation des micropolluants, de la matière organique naturelle et leurs interactions dans l'Orge

Elodie Guigon<sup>1\*</sup>, Katell Quenea<sup>1\*</sup>, Alienor Allain<sup>1</sup>, Shang Yao Guo<sup>1</sup>, Fabrice Alliot<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Université, CNRS, EPHE, PSL Université, UMR METIS, F-75005, Paris

\* [Elodie.guigon@upmc.fr](mailto:Elodie.guigon@upmc.fr) / [Katell.Quenea@upmc.fr](mailto:Katell.Quenea@upmc.fr)

## **Résumé**

*Sur le bassin versant de l'Orge, la contamination en micropolluants est fonction des activités humaines. L'adsorption et la rétention de ces contaminants pouvant être liées à la matière organique, l'objectif de ce projet est d'étudier les interactions entre les micropolluants et la matière organique au niveau du sol, des sédiments et des banquettes et de l'eau de sites choisis selon un gradient d'urbanisation.*

*Quatre campagnes ont été réalisées en fonction des conditions hydrologiques et saisonnières. Les teneurs en divers micropolluants tels que les HAP, les phtalates et les PCB ont été déterminées ainsi que la caractérisation de la matière organique.*

*Les premières analyses permettent d'observer un gradient de contamination entre l'amont et l'aval du l'Orge. Ce gradient est plus marqué pour les matrices solides (sols, banquettes et sédiments) que pour l'eau de la rivière. Les phtalates et les HAP sont les micropolluants qui présentent les plus fortes concentrations et teneurs. Des pesticides interdits depuis de nombreuses années mais très persistants sont encore mesurés dans l'eau et les matrices solides comme le lindane et le produit de dégradation du DDT.*

*Les premières caractérisations de la matière organique montre une faible variation entre l'amont et l'aval. Ceci semble indiquer que la matière organique dans les sédiments et les banquettes ont une même origine.*

*L'analyse statistique des données acquises est en cours de réalisation et le croisement des résultats reste à effectuer afin de pouvoir déterminer les relations en matière organique et micropolluants.*

## **Points clefs**

- ✓ *Il existe un gradient de contamination en polluants entre l'amont et l'aval du l'Orge*
- ✓ *La matière organique dans les sédiments et les banquettes ont une même origine*

## Introduction

L'activité humaine génère une multitude de composés chimiques qui se dispersent dans les différents compartiments de l'environnement lors de leur cycle de vie. En effet, ces substances peuvent être émises lors de leur fabrication, leur utilisation et leur fin de vie dans différents milieux tels que l'eau, l'air ou les sols. En fonction des propriétés physico-chimiques de molécules, celles-ci se dispersent entre les différents compartiments de l'environnement, se dégradent (processus biotiques et/ou abiotiques) ou s'accumulent dans les sols par adsorption sur la matière organique ou l'argile.

La matière organique naturelle (MON) des rivières peut avoir des origines diverses : autochtones provenant du phyto ou zooplancton, des algues mais aussi des plantes aquatiques et des microorganismes; allochtones issues du lessivage et de l'érosion des sols ou des apports de plantes terrestres ou anthropiques. En conséquence la composition chimique de la MO varie d'une rivière à l'autre, spatialement (d'amont en aval) selon les sources contributives majoritaires, ou temporellement (saisonnalité).

La MON est fortement fonctionnalisée et présente une grande variété de fonctions chimiques (carboxylique, hydroxyles, méthoxyles, etc..) qui sont très réactives. Comme souligné par Minor et al. (2014), la réactivité de la MO vis-à-vis des contaminants organiques est conditionnée par sa polarité et son aromaticité et donc par la nature de la MON. En effet, la MON présente également des structures aliphatiques ou aromatiques qui lui confèrent une certaine hydrophobicité. Ainsi Moeckel et al., (2014) ont montré que les concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ayant des degrés d'aliphaticité plus élevés sont fortement corrélés avec la concentration en carbone organique dissous (DOC). Du fait de ces caractéristiques chimiques, et de cette hydrophobicité en particulier, la MO interagit fortement avec certains contaminants organiques hydrophobes d'origine anthropique, tels que les HAP ou les phtalates (Pan et al., 2007 ; Abdulla et al., 2009 ; Chefetz and Xing, 2009 ; Hur et al., 2009 ; Mei et al., 2009 ; Moeckel et al., 2014).

Du fait de la diversité de sources de la MON dans les systèmes aquatiques naturels, et donc de sa composition chimique, les interactions contaminants organiques-MON seront plus ou moins importantes du fait de la variation de réactivité. Cette réactivité influe ainsi le devenir de la MON elle-même, mais également celui des molécules qui peuvent y être associées (Pan et al., 2007 ; Hur et al., 2011, 2014). Cependant, au sein même de la rivière, la MON est progressivement biodégradée au cours du temps pour aboutir finalement à la production de CO<sub>2</sub>. Au cours de la biodégradation, sa composition chimique évolue, son degré d'oxydation augmente progressivement et sa réactivité est modifiée. Ainsi, lors de sa biodégradation, le rapport atomique O/C, l'aliphaticité et l'aromaticité augmentent progressivement. Ces modifications peuvent également conduire à une modification de la conformation spatiale de la MON. Cette évolution modifie la réactivité de la MO et l'affinité des contaminants organiques pour la MON. Lors de la mesure de la sorption du phénanthrène avec de la MO dissoute avant et après incubation, Hur et al. (2011) ont mesuré une plus grande affinité de la MO ayant subi une dégradation partielle. Cependant si la caractérisation de la MON peut être analysée par des techniques très diverses ainsi que l'a synthétisé Minor et al. (2014), elle est rarement caractérisée au niveau moléculaire. Or la composition moléculaire peut apporter des informations précises sur la source ou le degré de dégradation de la MO (Derrien et al., 2017). En effet, certaines familles de molécules peuvent constituer des biomarqueurs pertinents pour l'étude de la MON (Saiz-Jimenez and De Leeuw, 1986 ; Rieley et al., 1991 ; Meyers and Ishiwatari, 1993 ; Cotrim da Cunha et al., 2002 ; Otto and Simpson, 2005 ; Harwood, 2014 ; Derrien et al., 2017).

En conséquent, l'affinité des contaminants organiques pour la MO pourrait donc évoluer selon la source dominante de MO dans la rivière et selon son degré de dégradation en milieu naturel. Afin de tenter d'apporter des éléments de réponse, nous avons étudié conjointement les teneurs en HAP, phtalates et pesticides et la MO extraites de plusieurs matrices (eau, sols, sédiments et banquettes) prélevées dans le bassin versant de l'Orge en amont et en aval, deux fois par an, en hiver (hautes eaux) et en automne (basses eaux), pendant deux ans. Ce bassin versant est très contrasté avec une partie amont très agricole et une partie aval fortement anthropisée. Les contaminants organiques choisis pour cette étude présentent également des sources différentes. Les HAP dans le bassin versant de la Seine sont majoritairement d'origine anthropique (chauffage, production d'énergie...) et apportés par retombées atmosphériques ou lessivage des sols (Blanchard et al., 2007 ; Motelay-Massei et al., 2007, Gateuille et al., 2014 ; Gasperi et al., 2016). Les phtalates sont également des composés anthropiques, ce sont des produits de synthèse principalement utilisés pour leur propriété plastifiante. Les phtalates proviennent de sources diffuses, lors de l'utilisation ainsi que de la dégradation de matériaux (Teil et al., 2013 ; Teil et al., 2010) notamment contenant du PVC. Les teneurs en HAP et phtalates sont donc fortement liées à l'importance des activités anthropiques et à la densité

de population. Les pesticides en revanche ont pour origine un usage agricole, mais aussi urbain en fonction des molécules utilisées.

Les objectifs de cette étude sont i) de caractériser le niveau de contamination des points amont et aval en HAP, phtalates et pesticides, ii) de caractériser la MO de ces mêmes points afin d'estimer la part de MON autochtones *vs* allochtone et l'évolution de sa composition d'amont en aval, iii) identifier des relations statistiques entre types de MON et présence de contaminants.

## **1. Matériels et Méthodes**

Le site d'étude et les protocoles sont identiques à ceux présentés dans le rapport « PIREN-Seine phase VII - rapport 2017 – Micropolluants et matière organique » (Moreau-Guigon et al, 2017). Nous les représentons brièvement.

### **1.1. Site d'étude**

Le bassin étudié est un sous bassin du bassin versant de la Seine, le bassin versant de l'Orge (Sud Ouest de Paris).

Les prélèvements ont été réalisés en trois lieux distants d'environ 50Km : un site agricole en amont, au gué d'Orge (St Martin de Bréthencourt), deux sites à l'aval en zone urbaine, à Morsang sur Orge et à Juvisy sur Orge. En amont, le site du Gué d'Orge, la densité de population est de 200 habitants par km<sup>2</sup>. En aval, à Morsang sur Orge, la densité de population est de 4881 hab/km<sup>2</sup> et l'urbanisation est de 95 %, et à Juvisy sur Orge, la densité de population de 7214 hab/km<sup>2</sup>. Le site de prélèvement de Juvisy n'a été prélevé qu'en 2016.

### **1.2. Protocoles expérimentaux**

A chaque site, quatre prélèvements ont été réalisés : l'eau, les sédiments et la banquette (sédiments exondés) de la rivière et le sol proche du cours d'eau.

Les prélèvements (2016 et 2017) étaient biannuels et réalisés à l'automne (octobre) en période de basses eaux et en hiver (février) en période de hautes eaux.

L'ensemble du protocole a été détaillé dans le rapport « PIREN-Seine phase VII - rapport 2017 – Micropolluants et matière organique » (Moreau-Guigon et al., 2017).

Brièvement, après le prélèvement, les échantillons solides sont lyophilisés, extraits et analysés par chromatographie liquide ou gazeuse suivant différentes méthodes :

- pour les contaminants organiques (Sánchez-Avila et al., 2011 ; Alliot et al. 2014 ; Chen et al. 2019) (Tableau 1).
- pour la matière organique (Quénéa et al., 2012)

Tous les échantillons ont été analysés mais certains nécessitent un approfondissement des résultats analytiques.

Tableau 1. Composés organiques étudiés.

Familles	Liste des composés et abréviations
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 15 composés	acénaphthylène (ACY), acénaphène (ACE), Fluorène (FLU), phénanthrène (PHE), anthracène (A), fluoranthène (FTH), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), indéno(cd)pyrène (IcdP), dibenzo(ah)anthracène (DahA), benzo(ghi)perylène (BghiP)
Phthalates (PAE) 9 composés	di-méthyl phthalate (DMP), di-ethyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), di-n-butyl phthalate (DnBP), butyl-benzyl phthalate (BBP), di-ethyl-hexyl phthalate (DEHP), di-n-octyl phthalate (DnOP) <i>Di-iso-décylo-phthalate (DIDP), Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)</i>
Polychlorobiphényles (PCB) 7 congénères	PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180
Polybromodiphényléthers (PBDE) 6 congénères	BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154,
Composés organochlorés	DEET, PeCB, HCB, Lindane, 44'-DDE Glyphosate, AMPA
Pyrethrinoides	Bifenthrin, Permethrin, Phenothrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Fenvalerate, Deltamethrin

## 2. Résultat et discussion

### 2.1. La matière organique

L'analyse élémentaire a permis de calculer le rapport C/N des différents échantillons. Le rapport C/N diffère selon i) la composition chimique des organismes source de la MO et ii) selon le degré de dégradation de la MON source, les molécules azotées étant plus vite dégradées. Bien que ce rapport ne soit pas suffisant pour indiquer la source de la MON, il peut donner une indication sur une modification de la source contributive principale. Un C/N de 5 à 8 est considéré comme ayant pour origine le plancton, de 8 à 15 la MO des sols, et de 10 à 30 des macrophytes (Kendall et al., 2001). Le rapport isotopique du  $^{13}\text{C}$  peut également donner des informations que cela soit sur la source de MO ou son degré de dégradation.

Les rapports C/N de la MO des sédiments étaient en moyenne de 14. Celui de la MO des sols prélevés à proximité de l'Orge était de 9. Le C/N de la MO des sédiments étant légèrement supérieure à celle des sols, elle avait pour source de la MO à la fois allochtone et autochtone. Cependant, les résultats obtenus pour le C/N ou le rapport isotopique ne permettaient pas d'identifier un effet de la saison sur la source de MO ou une modification de la composition en C et N de la MO entre l'amont et l'aval (Figure 1).

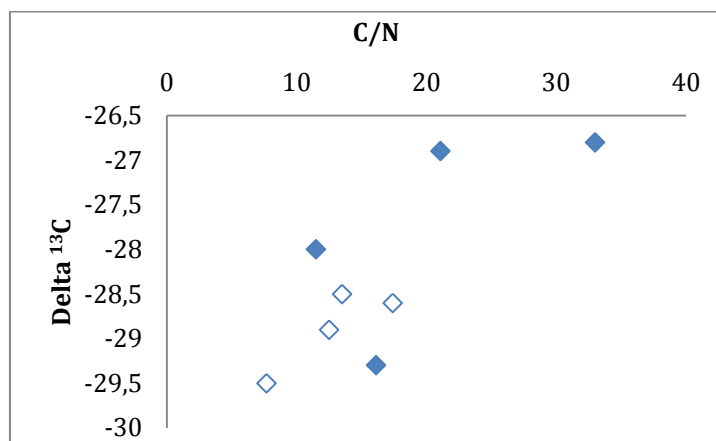


Figure 1. Rapport C/N et rapport isotopique ( $\delta^{13}C$ ) des échantillons de sédiments prélevés au Gué d'Orge (◇), Morsang sur Orge (◆).

Les lipides représentaient en moyenne 0.3% de la masse de l'échantillon et 11% du carbone. Aucune évolution temporelle ou spatiale de la teneur en lipide n'a été observée.

La caractérisation moléculaire des échantillons était réalisée d'une part sur les lipides et d'autre part sur la MO totale. Les acides gras, les alcools et les alcanes présents dans la MO présentent des distributions caractéristiques des sources de MO. L'abondance relative des composés ayant des longueurs de chaîne carbonée différentes diffère selon les organismes sources. Ces familles de molécules constituent ainsi des biomarqueurs de la MO d'origine et ils permettent d'attribuer une origine plutôt terrestre, aquatique voir pétrogénique, ou encore allochtone vs autochtone. De nombreux indices ont été établis dans ce but et synthétisés par Derrien et al. (2017). Les indices fréquemment utilisés sont par exemple l'indice de carbone préférentiel (CPI), défini par Bray et Evans (1961), ou la longueur de chaîne moyenne (ACL) (Fang et al., 2014). En effet, dans les bactéries, les algues et le plancton, les alcanes dont la longueur de chaîne est inférieure à 20 carbones prédominent (Cranwell, 1981 ; Meyers and Ishiwatari, 1993; Pisani et al., 2013 ; Poerschmann et al., 2017) alors que dans les plantes supérieures ce sont les chaînes carbonées de 25 à 35 carbones. De la même façon la distribution entre les chaînes carbonées à nombre paire ou impaire de carbone indique également un degré d'altération de la MO (Meyers and Ishiwatari, 1993) et sa source (Rieley et al., 1991). En effet les végétaux terrestres biosynthétisent préférentiellement des *n*-alcanes à chaîne carbonée impaire, alors que les alcanes constitutifs des bactéries et des organismes aquatiques sont majoritairement à chaînes carbonées courtes (<20 carbones) et sans prédominance impaire (Han and Calvin, 1969).

Nous avons d'ores et déjà observé une distribution similaire des *n*-alcanes, acides gras et *n*-alcools en amont et en aval de l'Orge (Tableau 2). Une contribution importante de plantes terrestres est donc suggérée dans les échantillons de sédiment et de banquette. Le calcul des indices CPI, ACL permettront d'affiner ce résultat mais également d'évaluer le degré d'altération de la MO.

L'analyse de la MO totale par py-GC/MS permet de caractériser l'ensemble des molécules présentes dans la MO (Derenne and Quenea, 2015) et a déjà été utilisée pour la caractérisation de MO en rivière (Cotrim da Cunha et al., 2000, 2001; Jeanneau et al., 2014). Nous nous sommes concentrés sur l'analyse des composés issus de la lignine (Clifford et al., 1995; Hatcher et al., 1995). Or les processus de biodégradation de ces composés de la lignine sont connus (Saiz-Jimenez and De Leeuw, 1984, 1986 ; Hedges et al., 1988 ; Benner et al., 1990 ; Filley et al., 2002 ; Lallier-Vergès et al., 2008) et permettent en particulier d'évaluer le degré d'altération de la MO. Ces molécules étant fonctionnalisées et comportant des fonctions alcools et méthoxyl qui influent sur la polarité de la MO, elles peuvent jouer un rôle sur les interactions entre MO et contaminants.

Tableau 2. Distribution des acides gras et n-alcools des différents échantillons- Intervalles pour le ratio paire/impair : (« - » = valeur < 1, « +/- » = valeur de +1 à 5, « + » = valeur de +5 à 10, « ++ » = valeur de 10 à 15, « +++ » = valeur supérieur à 15). Intervalle pour le ratio ACL : (« - » = valeur inférieure à 0.5, « +/- » = valeurs de 0.5 à 1, « + » de 1 à 1.5, « ++ » de 1.5 à 8 « +++ » > à 8).

	distribution	distribution	inance paire/	ACL
acide	gué d'orge sol octobre	C8-C32	+/-	+
	gué d'orge sol février	C6-C32	+	+
	gué d'orge banquette octobre	C12-C32	+++	++
	gué d'orge banquette février	C12-C32	+++	++
	gué d'orge sédiment février	C8-C32	+	+
	gué d'orge sédiment octobre	C8-C32	+	+
	Morsang sol février	C8-C32	+	++
	Morsang sol octobre	C8-C32	-	++
	Morsang banquette février	C12-C30	+	+/-
	Morsang Banquette octobre	C12-C30	+	+/-
	Morsang Sédiment février	C8-C32	++	+/-
	Morsang sédiment octobre	C8-C32	++	+
	Juvisy sol février	C8-C33	+	+
	Juvisy sol octobre	C8-C33	+	++
	juvisy banquette février	C14-C32	+/-	+++
	juvisy banquette octobre	C14-C32	+/-	+++
	juvisy sédiment février	C16-C32	+	+/-
juvisy sédiment octobre	C16-C32	+	+	

	distribution	distribution	inance paire/	ACL
alcool	gué d'orge sol octobre	C20-C32	+	+++
	gué d'orge sol février	C20-C32	+	+++
	gué d'orge banquette octobre	C18-C32	+	+++
	gué d'orge banquette février	C18-C32	+	+++
	gué d'orge sédiment février	C16-C32	++	+++
	gué d'orge sédiment octobre	C16-C32	+++	+++
	Morsang sol février	C20-C32	+++	+++
	Morsang sol octobre	C20-C32	+++	+++
	Morsang banquette février	C20-C30	+++	+++
	Morsang Banquette octobre	C20-C30	+++	+++
	Morsang Sédiment février	C16-C30	+++	+++
	Morsang sédiment octobre	C16-C30	+++	+++
	Juvisy sol février	C20-C32	++	+++
	Juvisy sol octobre	C20-C32	++	+++
	juvis y banquette février	C20-C32	+++	+++
	juvis y banquette octobre	C20-C30	+++	+++
	juvis y sédiment février	C16-032	+++	+++
juvis y sédiment octobre	C16-C32	+++	+++	

## 2.2. Les micropolluants

### 2.2.1. Dans l'eau de la rivière

La contamination de l'eau de l'Orge apparaît dès l'amont du bassin versant avec la présence principalement de phtalates, d'HAP et dans une moindre mesure de PCB, de pesticides organochlorés et d'éthers de polybromés. Cette contamination augmente entre l'amont et l'aval du bassin, mais l'augmentation est significative uniquement pour les phtalates et le DEET (Figure 2). Les pesticides de la famille des pyrèthrinoides, le glyphosate et des composés organochlorés tels que le pp'DDE (produit de dégradation du DDT), l'HCB et le PeCB ne sont pas décelés en quantité quantifiable.

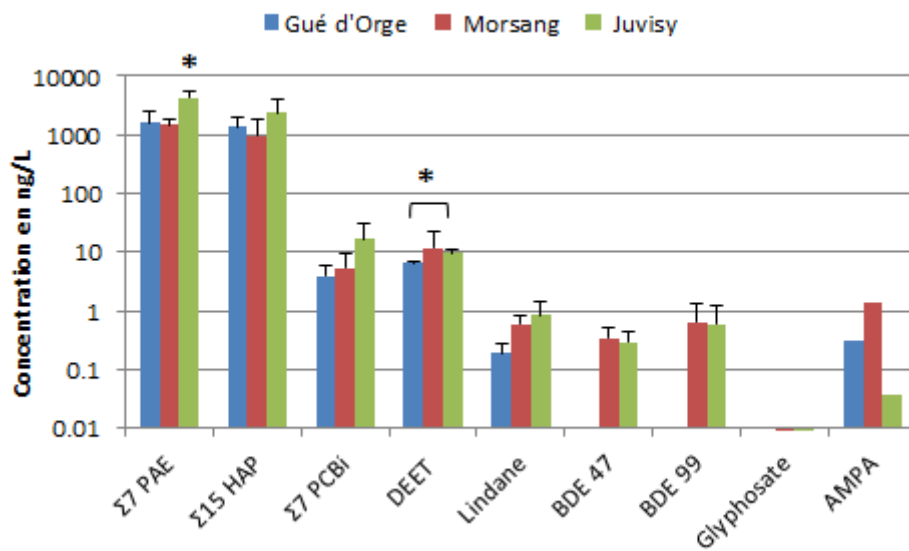


Figure 2. Concentrations (ng/L) en micropolluants dans l'eau de l'Orge (phase dissoute et particulaire), Glyphosate et AMPA (phase dissoute) (\* différence significative,  $p < 0,05$ ).

Les phtalates (PAE) sont les composés quantifiés en plus grande concentration avec  $2434 \pm 1547$  ng/L en moyenne sur l'ensemble des sites. Aucune variation saisonnière n'est actuellement observée. Les composés majoritaires sont le DiBP, le DnBP, le DEP et le DEHP; ils sont présents principalement sur la phase particulaire de l'eau entre 50 et 83 % en fonction des sites.

Les HAP sont la deuxième famille de micropolluants quantifiés dans l'Orge (moyenne :  $1554 \pm 1213$  ng/L). Une variation saisonnière des concentrations est observée avec des concentrations plus élevées en octobre par rapport à février, mais celle-ci n'est pas significative. Comme les phtalates, les concentrations en HAP semblent augmenter avec le gradient d'urbanisation, surtout en aval du bassin. Néanmoins, les très fortes concentrations mesurées sur le site de Juvisy peuvent s'expliquer par de très fortes teneurs en HAP dans les sols avoisinants. Les HAP sont présents très majoritairement sur la phase particulaire de l'eau à plus de 95%. Les composés les plus concentrés sont le phénanthène, le pyrène, le fluoranthène et l'antracène.

Avec des concentrations plus faibles d'un facteur 200 par rapport au HAP (moyenne :  $8,7 \pm 9,9$  ng/L), les PCB sont décelés dès l'amont du bassin versant et leurs concentrations augmentent vers l'aval. Ils sont majoritairement contenus dans la phase particulaire et une variation saisonnière est observée avec des concentrations plus élevées en octobre.

Parmi les pesticides, seuls deux ont été quantifiés : le DEET qui est un répulsif à insectes et le lindane, un insecticide. Le DEET est une molécule recherchée depuis peu et décelée régulièrement dans les rivières au USA (Pochodylo et Helbling, 2016) et en Chine (Yang et al., 2017). Les concentrations dans l'Orge sont plus faibles ( $9,3 \pm 5,7$  ng/L) que celles mesurées dans les rivières (20-200 ng/L) aux alentours de Pékin. Bien qu'interdit depuis 1998, le lindane est décelé dans l'Orge à une concentration moyenne de  $0,5 \pm 0,4$  ng/L, valeur très inférieure à la NQE est de 20 ng/L. Le glyphosate n'est pas décelé en quantité quantifiable, en revanche son produit de dégradation l'AMPA est quantifié lors de la campagne de février 2016 avec des valeurs pouvant atteindre  $2,77$  µg/L à Morsang sur Orge. Il faut noter que cette molécule ne provient pas uniquement de la dégradation du glyphosate, mais aussi de celle des détergents (Botta et al., 2009).

Enfin, les PBDE sont la dernière classe de molécules décélées. Celles-ci ne sont pas mesurables à l'amont du bassin versant mais les deux composés retardateurs principaux, le BDE47 et BDE 99, sont quantifiés à partir de Morsang sur Orge, il y a donc également un gradient de concentrations pour cette famille de composés. Ces 2 composés étaient observés en 2009, les concentrations en BDE 47 n'ont pas évolué alors que celle en BDE99 semble avoir augmenté.

## 2.2.2 Dans les sédiments, les banquettes et les sols

Dans les matrices solides, le nombre de molécules quantifiées est supérieur à celui de la matrice eau et un gradient amont-aval est également observé. Au site du Gué d'Orge, les pyréthriinoïdes (excepté la deltaméthrine et la perméthrine), les PBDE, les PCB (sauf le 153) et les pesticides organochlorés (sauf le pp'DDE) ne sont pas quantifiables (Figure 3). Le glyphosate et l'AMPA n'ont pas été analysés sur les matrices solides.

Les HAP présentent les plus fortes teneurs pour les trois matrices sur les trois sites, avec une moyenne globale de  $5069 \pm 6677$  ng/g. Les trois sites se distinguent nettement les uns des autres avec un fort gradient des teneurs entre l'amont et l'aval. Ce gradient est confirmé puisque qu'il existe une différence statistique pour le site de Gué d'Orge par rapport aux deux sites aval mais pas de différence entre Morsang sur Orge et Juvisy sur Orge. Ce dernier présente pourtant les plus fortes teneurs en HAP totaux pouvant atteindre 24  $\mu\text{g/g}$  dans les banquettes. Nous supposons une contamination accidentelle du site car ces teneurs sont peu fréquemment mesurées. De plus, les travaux de réaménagement des berges de ce sites ont complètement remanié les sédiments et banquettes à partir de février 2017. L'étude de ce site n'a pas pu être maintenue. Pour chaque site, il n'y a pas de différences significatives des teneurs entre les 3 matrices ( $p > 0,5$ ). Une fois toutes les données acquises, des tests statistiques seront effectués pour le confirmer. En écartant ce site, les teneurs en HAP à Morsang sont supérieures d'un facteur 10 à celles mesurées à l'aval de l'Orge en 2007 (Labadie et al., 2008). Le profil moléculaire reste similaire entre les matrices et entre les sites avec la prédominance de fluoranthène, de pyrène et de benzo-b-fluoranthène qui sont des HAP de plus de 3 cycles aromatiques.

Les teneurs dans les matrices solides prélevées sur le BV de l'Orge sont dans le même ordre de grandeur que celles des sols de la région Ile de France, allant de 228-18944 ng/g (Gaspéri et al., 2016).

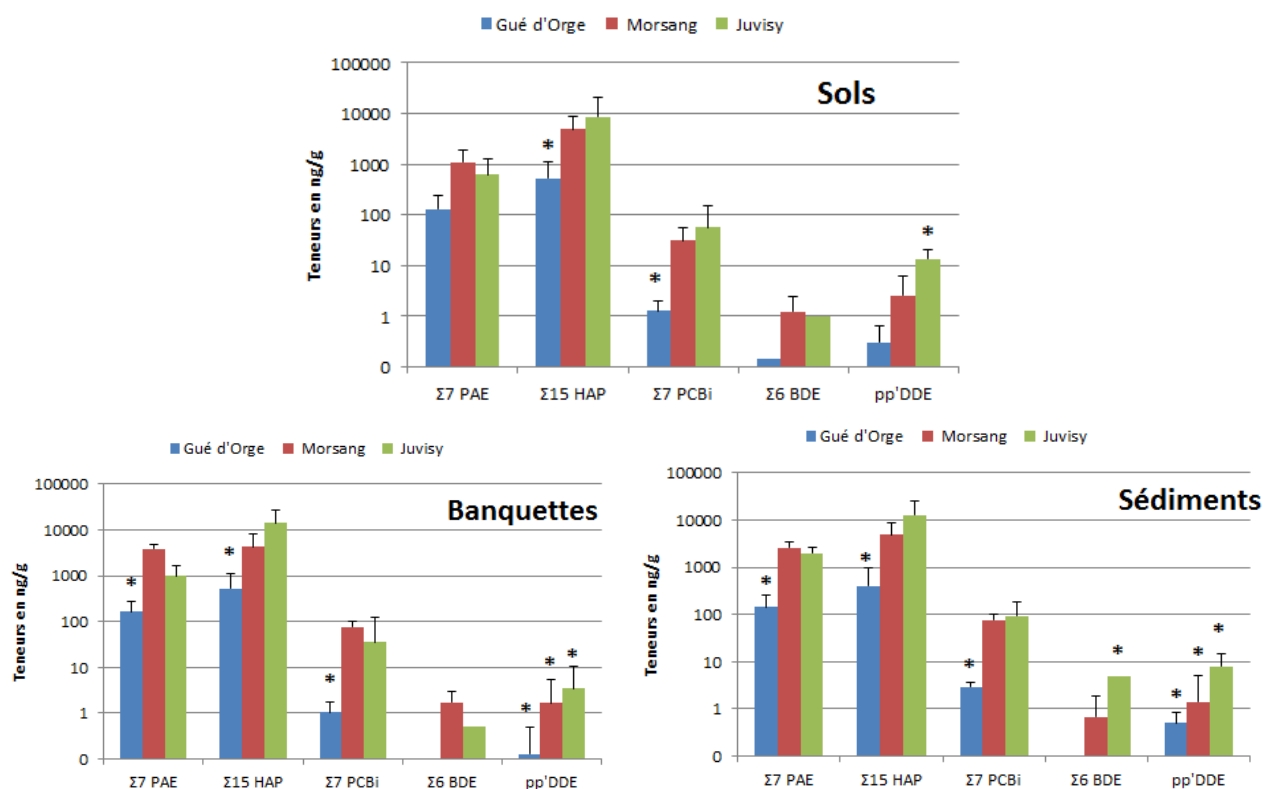


Figure 3. Teneurs (ng/g) en micropolluants dans les sols, les banquettes et les sédiments de l'Orge (\* différence significative,  $p < 0,05$ )



La deuxième famille de micropolluants la plus abondante est celles des phtalates, avec  $1278 \pm 1833$  ng/g en moyenne. Le profil des composés est variable en fonction des sites et des matrices : à l'aval, le DEHP et ses deux composés de remplacement (DiNP et DiDP) sont les molécules dominantes.

En France, la teneur en DEHP dans les sols varie entre 35-411 ng/g (Gaspéri et al., 2016) ; alors que dans des sols urbains en Chine elle peut varier entre 20 et 264 000 ng/g (Zeng et al., 2009). De plus le DEHP est le plus abondant des phtalates dans les sols urbains puisqu'il contribue environ 46,5 – 93,1% à la somme de phtalates (Zeng et al., 2009).

Les teneurs les plus faibles en phtalates sont observées dans le sol du site du Gué d'Orge. La présence de ces micropolluants dans cette zone rurale peut s'expliquer par la contamination par voie atmosphérique provenant de sources distantes (urbaines). En revanche, la teneur la plus élevée se trouve souvent dans la banquette de Morsang sur Orge en zone urbaine et située à l'aval de la confluence avec l'Yvette dont une partie du bassin versant est industrielle et donc une source potentielle de phtalates. En effet, les concentrations de DEP, DEHP et DiNP présentent souvent des teneurs élevées dans la banquette et sédiments de Morsang sur Orge. La zone de Morsang sur Orge étant en réseau séparatif, les hautes teneurs de ces molécules pourraient résulter de l'accumulation de ces molécules via la zone industrielle et du ruissèlement des eaux de pluies sur les toits et les chaussées jusqu'à la rivière. En effet, les teneurs élevées de micropolluants sont souvent présentes dans les sols proches des axes de transports : autoroute, aéroport et chemin de fer (Zeng et al., 2009 ; Gaspéri et al., 2016).

Les PCB sont encore bien présents sur cette rivière, leurs teneurs augmentent avec le gradient d'urbanisation habituellement observé pour ces composés. Les PCB118 et 138 sont les molécules majoritaires.

Les polybromés ne sont pas décelés en amont du bassin versant, excepté dans le sol. L'origine provient cette contamination provient certainement des retombées atmosphériques. Les teneurs augmentent vers l'aval et sont dominés par les BDE 47, 99 et 100. Ce sont les principaux congénères du mélange commercial de penta-BDE (Su et al., 2007). Les teneurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en 2007 sur le bassin versant.

Il est à noter que des pesticides organochlorés interdits depuis de nombreuses années, restent encore observés dans les 3 matrices tels que le pp' DDE qui est le produit de dégradation du DDT dont les teneurs sont équivalentes à celles des PBDE. Enfin, le DEET est présent à une teneur moyenne de  $14,9 \pm 3,1$  ng/g uniquement sur le site de Morsang.

### 3. Conclusion

Dans le milieu naturel, les contaminants sont majoritairement adsorbés sur les matières en suspension et sédimentent dans les cours d'eau (Karickhoff et al., 1979; Montuori et al., 2014; Prokeš et al., 2014; Sun et al., 2017). Or la MO est également impliquée dans ces interactions (Ollivon et al., 1995; Moeckel et al., 2014). Une évolution de la source de MO et de son degré d'altération d'amont en aval peut en conséquence avoir une forte influence sur le devenir des contaminants hydrophobes. Countway et al. (2003) ont ainsi montré une interaction importante des HAP volatiles pour la MO autochtone alors que les HAP les plus hydrophobes étaient associés à la MO allochtone, potentiellement lié à la façon dont les HAP entrent dans le milieu aquatique. Par ailleurs, une expérimentation basée sur les interactions entre contaminants et MO dans des sols a permis de démontrer que les interactions dépendaient fortement de la composition de la MO (Ahmed et al., 2015).

Maintenant que l'ensemble des données a été acquis, l'analyse statistique des données est en cours de réalisation. Ce travail permettra d'aboutir à des relations potentielles entre les molécules et de mettre en évidence l'interaction entre la MON et les contaminants. En particulier, il sera intéressant de comprendre pourquoi les PBDE sont présents uniquement dans les sols en amont du bassin versant. Bien que les teneurs soient très faibles, nous chercherons si il existe une relation entre la MON et les PBDE, expliquant la conservation de ces molécules dans les sols alors qu'elles sont dégradées ou non adsorbées dans les sédiments et banquettes.

## Bibliographie

- Abdulla, H.A.N., Dias, R.F., Minor, E.C. (2009). Understanding the enhanced aqueous solubility of styrene by terrestrial dissolved organic matter using stable isotope mass balance and FTIR. *Organic Geochemistry* 40, 547–552.
- Ahmed, A.A., Thiele-Bruhn, S., Aziz, S.G., Hilal, R.H., Elroby, S.A., Al-Youbi, A.O., Leinweber, P., Kühn, O. (2015). Interaction of polar and nonpolar organic pollutants with soil organic matter: Sorption experiments and molecular dynamics simulation. *Science of The Total Environment* 508, 276–287.
- Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Bourges, C., Desportes, A., Teil, M.-J., Blanchard, M., Chevreuil, M. (2014). A multi-residue method for characterization of endocrine disruptors in gaseous and particulate phases of ambient air. *Atmospheric Environment* 92, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.044>
- Benner, R., Welily, K., Hedges, J.I. (1990). Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Molecular-level analyses of neutral sugars and lignin-derived phenols. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1991–2001.
- Blanchard, M., Teil, M.-J., Guigon, E., Larcher-Tiphagne, K., Ollivon, D., Garban, B., Chevreuil, M. (2007). Persistent toxic substance inputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban sludge application. *Science of The Total Environment, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed Seine Special Issue* 375, 232–243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.012>
- Botta, F., Lavison, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Fauchon, N., Guery, B., Chevreuil, M., Blanchoud, H. (2009). Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere* 77, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.008>
- Bray, E.E., Evans, E.D. (1961). Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2–15.
- Chefetz, B., Xing, B. (2009). Relative Role of Aliphatic and Aromatic Moieties as Sorption Domains for Organic Compounds: A Review. *Environmental Science & Technology* 43, 1680–1688.
- Chen, N., Valdes, D., Marlin, C., Blanchoud, H., Guerin, R., Rouelle, M., Ribstein, P. (2019). Water, nitrate and atrazine transfer through the unsaturated zone of the Chalk aquifer in northern France. *Science of The Total Environment* 652, 927–938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.286>
- Clifford, D.J., Carson, D.M., McKinney, D. e., Bortiatynski, J.M., Hatcher, P.G. (1995). A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetraethylammonium hydroxide (TMAH). *organic geochemistry* 23, 169–175.
- Cotrim da Cunha, L., Serve, L., Blazi, J.-L. (2002). Neutral sugars as biomarkers in the particulate organic matter of a French Mediterranean river. *Organic Geochemistry* 33, 953–964.
- Cotrim da Cunha, L., Serve, L., Gadel, F., Blazi, J.-L. (2000). Characterisation of riverine particulate organic matter by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *The Science of the Total Environment* 256, 191–204.
- Cotrim da Cunha, L., Serve, L., Gadel, F., Blazi, J.-L. (2001). Lignin-derived phenolic compounds in the particulate organic matter of a french Mediterranean river: seasonal and spatial variations. *Organic Geochemistry* 32, 305–320.
- Countway, R.E., Dickhut, R.M., Canuel, E.A. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. *Organic Geochemistry* 34, 209–224.

- Cranwell, P.A. (1981). Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Organic Geochemistry* 3, 79–89.
- Derenne, S., Quenea, K. (2015). Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 111.
- Derrien, M., Yang, L., Hur, J. (2017). Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. *Water Research* 112, 58–71.
- Fang, J., Wu, F., Xiong, Y., Li, F., Du, X., An, D., Wang, L. (2014). Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of n-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. *Science of The Total Environment* 473–474, 410–421.
- Filley, T.R., Cody, G.D., Goodell, B., Jellison, J., Noser, C., Ostrofsky, A. (2002). Lignin demethylation and polysaccharide decomposition in spruce sapwood degraded by brown rot fungi. *organic geochemistry* 33, 111–124.
- Gaspéri, J., Ayrault, S., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Labadie, P., Budzinski, H., Blanchard, M., Muresan, B., Caupos, E., Cladière, M., Gateuille, D., Tassin, B., Bordier, L., Teil, M.-J., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M., Moilleron, R. (2016). Contamination of soils by metals and organic micropollutants: case study of the Parisian conurbation. *Environ Sci Pollut Res* 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8005-2>
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M. (2014). Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments. *Environmental Pollution* 189, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.029>
- Han, J., Calvin, M. (1969). Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proceeding of national academy of science* 64, 436–443.
- Harwood, J.J. (2014). Molecular markers for identifying municipal, domestic and agricultural sources of organic matter in natural waters. *Chemosphere* 95, 3–8.
- Hatcher, P.G., Nanny, M.A., Minard, R.D., Dible, S.D., Carson, D.M. (1995). Comparison of two thermochemolytic methods for the analysis of lignin in decomposing gymnosperm wood: the CuO oxidation method and the method of thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxyde (TMAH). *Organic Geochemistry* 23, 881–888.
- Hedges, J.I., Blanchette, R.A., Weliky, K., Devol, A.H. (1988). Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2717–2726.
- Hur, J., Lee, B.-M., Shin, H.-S. (2011). Microbial degradation of dissolved organic matter (DOM) and its influence on phenanthrene–DOM interactions. *Chemosphere* 85, 1360–1367.
- Hur, J., Lee, B.-M., Shin, K.-H. (2014). Spectroscopic characterization of dissolved organic matter isolates from sediments and the association with phenanthrene binding affinity. *Chemosphere* 111, 450–457.
- Hur, J., Lee, D.-H., Shin, H.-S. (2009). Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments. *Organic Geochemistry* 40, 1091–1099.
- Jeanneau, L., Jaffrezic, A., Pierson-Wickmann, A.-C., Gruau, G., Lambert, T., Petitjean, P. (2014). Constraints on the Sources and Production Mechanisms of Dissolved Organic Matter in Soils from Molecular Biomarkers. *Vadose Zone Journal* 13. doi:10.2136/vzj2014.02.0015
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13, 241–248.

- Kendall, C., Silva, S.R., Kelly, V.J. (2001). Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrological Processes* 15, 1301–1346.
- Labadie P., Moreau-Guigon E., Dagnat C., Teil M.J., Blanchard M., Desportes A., Bourges C. et Chevreuil M. (2008), Caractérisation de la contamination de l'Orge et de la Seine par les retardateurs de flamme, les plastifiants et les hydrocarbures aromatiques polycycliques, Rapport d'activité 2007, PIREN-Seine, 16 p.
- Lallier-Vergès, E., Marchand, C., Disnar, J.-R., Lottier, N. (2008). Origin and diagenesis of lignin and carbohydrates in mangrove sediments of Guadeloupe (French West Indies): evidence for a two-step evolution of organic deposits. *Chemical Geology* 255, 388–398.
- Mei, Y., Wu, F., Wang, L., Bai, Y., Li, W., Liao, H. (2009). Binding characteristics of perylene, phenanthrene and anthracene to different DOM fractions from lake water. *Journal of Environmental Sciences* 21, 414–423.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R. (1993). Lacustrine Organic Geochemistry- an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867–900.
- Minor, E.C., Swenson, M.M., Mattson, B.M., Oyler, A.R., 2014. Structural characterization of dissolved organic matter: a review of current techniques for isolation and analysis. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16, 2064–2079.
- Moeckel, C., Monteith, D.T., Llewellyn, N.R., Henrys, P.A., Pereira, M.G. (2014). Relationship between the Concentrations of Dissolved Organic Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Typical U.K. Upland Stream. *Environmental Science & Technology* 48, 130–138.
- Montuori, P., Cirillo, T., Fasano, E., Nardone, A., Esposito, F., Triassi, M. (2014). Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide in water and sediment from Sarno River and Estuary, Southern Italy. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 5023–5035.
- Moreau-Guigon, E., Quenea, K., Allain, A., Guo, S.Y., Alliot, F. (2017). Caractérisation des micropolluants et de la matière organique naturelle dans l'Orge. Rapport PIREN Seine.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Zimmerlin, I., Chevreuil, M. (2007). PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere* 67, 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.074>
- Ollivon, D., Garban, B., Chesterikoff, A. (1995). Analysis of the distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the River Seine (France). *Water, Air, and Soil Pollution* 81, 135–152.
- Otto, A., Simpson, M. (2005). Degradation and preservation of vascular plant-derived biomarkers in grassland and forest soils from Western Canada. *Biogeochemistry* 74, 377–409.
- Pan, B., Ghosh, S., Xing, B. (2007). Nonideal Binding between Dissolved Humic Acids and Polyaromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 41, 6472–6478.
- Pisani, O., Louda, J.W., Jaffé, R. (2013). Biomarker assessment of spatial and temporal changes in the composition of flocculent material (floc) in the subtropical wetland of the Florida Coastal Everglades. *Environmental Chemistry* 10, 424–436.
- Pochodylo A. et Helbling D. (2016), Target screening for micropollutants in the Hudson river estuary during the 2015 recreational season, NYS Water Resources Institute.
- Poerschmann, J., Koschorreck, M., Górecki, T. (2017). Organic matter in sediment layers of an acidic mining lake as assessed by lipid analysis. Part II: Neutral lipids. *Science of The Total Environment* 578, 219–227.

Prokeš, R., Vrana, B., Komprdová, K., Klánová, J. (2014). Annual dynamics of persistent organic pollutants in various aquatic matrices: a case study in the Morava River in Zlín district, Czech Republic. *Journal of Soils and Sediments* 14, 1738–1752.

Quénéa, K., Mathieu, J., Derenne, S. (2012). Soil lipids from accelerated solvent extraction: Influence of temperature and solvent on extract composition. *Organic Geochemistry* 44, 45–52.

Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G. (1991). The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I. source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901–912.

Saiz-Jimenez, C., De Leeuw, J.W. (1984). Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of isolated, synthetic and degraded lignins. *organic geochemistry* 6, 417–422.

Saiz-Jimenez, C., De Leeuw, J.W. (1986). Lignin pyrolysis products: Their structures and their significance as biomarkers. *Advances in organic geochemistry* 10, 869–876.

Sánchez-Avila J., Fernandez-Sanjuan M., Vicente J. et Lacorte S. (2011). Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography–tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 23 septembre 2011, pp. 6799–6811.

Sánchez-Avila, J., Fernandez-Sanjuan, M., Vicente, J., Lacorte, S. (2011). Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1218, 6799–6811.

Su Y., Hung H., Sverko E., Fellin P. et Li H. (2007). Multi-year measurements of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Arctic atmosphere, *Atmospheric Environment*, 1 décembre 2007, pp. 8725–8735.

Sun, C., Zhang, J., Ma, Q., Chen, Y., Ju, H. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin: sediment–water partitioning, source identification and environmental health risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health* 39, 63–74.

Teil, M.J., Alliot, F., Blanchard, M., Bourges, C., Cladiere, M., Desportes, A., Gasperi, J., Labadie, P., Lorgeoux, C., Moreau-Guigon, E., Tlili, K., Chevreuil, M. (2010). Transfert de composés perturbateurs endocriniens par le réseau d’assainissement et le réseau hydrographique à l’exutoire du bassin versant de l’Orge (Rapport d’activité 2009). PIREN-Seine.

Teil, M.-J., Blanchard, M., Moreau-Guigon, E., Dargnat, C., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M. (2013). Phthalate Fate in the Hydrographic Network of the River Seine Basin (France) Under Contrasted Hydrological Conditions. *Water Air Soil Pollut* 224, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1592-3>

Yang L., He J.-T., Su S.-H., Cui Y.-F., Huang D.-L. et Wang G.-C. (2017). Occurrence, distribution, and attenuation of pharmaceuticals and personal care products in the riverside groundwater of the Beiyun River of Beijing, China, *Environmental Science and Pollution Research*, 1 juin 2017, pp. 15838–15851.

Zeng F., Cui K., Xie Z., Wu L., Luo D., Chen L., Lin Y., Liu M. et Sun G. (2009). Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China, *Journal of Hazardous Materials*, 30 mai 2009, pp. 1171–1178