

Archives sédimentaires, témoignages de l'histoire du développement du bassin

Sophie Ayrault ^{*1}, Irène Lefèvre¹, Philippe Bonté¹, Cindy Priadi¹, Laurence Lestel², Jean-Marie Mouchel², Catherine Lorgeoux^{*3}, Régis Moilleron^{*3}, Irina Djouarev³, Johnny Gaspéri³, Bruno Tassin³

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

² UMR Sisyphe, UPMC, Paris

³ LEESU (Ex-Cereve), Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech

* sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr

* moilleron@u-pec.fr

* lorgeoux@u-pec.fr

1 Introduction

Les archives sédimentaires, que nous appelons « carottes » sont d'incalculables témoignages de l'histoire du bassin de la Seine, pouvant remonter sur un siècle. Leur utilité est reconnue mais très peu d'études d'archives sédimentaires représentatives de l'état d'une rivière (et non de son estuaire) ont été réalisées. D'autres types d'archives ont permis de reconstituer l'histoire de la contamination historique comme les glaces, les lacs boréaux et la tourbe, mais il s'agit là de reconstruction de la pollution atmosphérique régionale (Shotyk et Krachler, 2004; Grahn *et al.*, 2006) ou globale (Krachler *et al.*, 2008). La raison principale du peu d'études d'archives sédimentaires en rivière relatant l'histoire de la contamination d'un bassin versant anthropisé au cours des derniers 100 ans est la difficulté de trouver des carottes à sédimentation régulière sur plusieurs décennies, dans les rivières du Bassin de la Seine comme probablement dans toute rivière fortement anthropisée. En effet, les perturbations apportées par l'homme sont nombreuses (recalibrages, dragages, navigation). Le soutien pérenne du PIREN-Seine, et une bonne connaissance du bassin, alliée à une maîtrise des techniques de datation ont permis de produire des carottes sédimentaires dont la datation est précise en différents sites du bassin.

De nombreuses carottes ont été prélevées dans le bassin de la Seine. Les sites potentiels sont identifiés d'abord sur carte, puis par inspection du site. Des informations sont recherchées auprès des acteurs du site (propriétaires, surveillants de rivière, gestionnaires de bassin) pour appréhender l'histoire du site. Sur chaque site potentiel, trois à cinq carottes ont été prélevées, découpées et datées. Quatre sites se sont révélés présenter des sédimentations non perturbées intégrant 50 à 100 ans d'histoire des sédiments de la Seine. Ces sites sont Bouafles et Muids (Seine aval), Troyes (Seine amont) et Chauny (Oise). Ces quatre sites ont fait l'objet d'études sur l'historique des métaux lourds (Meybeck *et al.*, 2007, Le Cloarec, 2009), en particulier l'historique des sources de plomb en Seine (Ayrault *et al.*, 2009).

Ensuite, le potentiel de ces archives a été développé par une étude préliminaire des polluants organiques persistants, et par une étude complète et très originale de l'imprégnation du bassin de la Seine par les antibiotiques (Ayrault *et al.*, 2009). Pour ces études, en raison du risque de mauvaise conservation du signal de ces pollutions dans les archives existantes, de nouvelles carottes ont été prélevées sur le site Bouafles, qui récupère 96 % du drainage du bassin de la Seine. Ce site est en outre d'un accès facile. Échantillonné à de nombreuses reprises, le site de Bouafles a toujours délivré des carottes à sédimentation non perturbées. Les sous-échantillons ont été prélevés dès le retour au laboratoire dans les indications strictes d'échantillonnage et de conservation pour les polluants organiques persistants et les antibiotiques (Ayrault *et al.* 2009).

La poursuite de ces études de reconstruction des pressions anthropiques s'est traduite dans deux

directions au cours de l'année 2009 :

- (1) La datation de nouvelles archives, acquises en octobre 2008 sur le Lac de Pannecière, l'un des grands lac-réservoirs de Seine. Ce lac situé très en amont du bassin peut fournir potentiellement des archives de 1950 à ce jour. Le présent rapport détaille ces archives et leur datation. Ces archives pourraient contenir une signature de la pollution diffuse. Essentiellement constitué des prairies et de forêts, le bassin versant est un exemple de bassin agricole, qui pourrait être mis à profit notamment pour les antibiotiques vétérinaires.
- (2) Des études dédiées à des « nouveaux polluants » comme les polybromo diphenyl ethers (PBDE), les alkylphénols polyéthoxylés (APEO), mais aussi dédiées aux polluants organiques connus mais sur lesquels peu de données historiques sont accessibles (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorobiphényles (PCB)). L'analyse des quatre familles de polluants dans la carotte de Bouafles-11, à partir du début des années 1950 jusqu'à 2004 (derniers dépôts) et avec une résolution de 2 ans (soit une cinquantaine d'échantillons), constitue un gros effort analytique. Les données obtenues sont très originales, dans la mesure où peu (voire pas) de profils historiques existent pour ces polluants dans des sédiments de rivière sous pression anthropique. Dans la mesure du possible, les profils obtenus en Seine ont été comparés aux données existantes sur d'autres sites français (notamment Rhône et Lac du Bourget) et dans le monde.

2 Les archives sédimentaires du Lac de Pannecièrè

2.1. Présentation du site et échantillonnage

2.1.1. Le Lac de Pannecièrè

A la suite de grandes inondations sur la Seine de 1910 et 1924, et d'épisodes de sécheresse des années 1920, il a paru nécessaire de construire des réservoirs sur les affluents de la rivière pour en contrôler les crues et soutenir les débits d'étiage. Avec 80 millions de m³ de stockage, le lac de Pannecièrè est le plus petit des quatre lacs-réservoirs de la Seine (Fig. 1.) gérés par l'Institution Interdépartementale des Barrages-Réservoirs du Bassin de la Seine (IIBRBS) aussi appelée " Les Grands Lacs de Seine " qui regroupe les quatre départements de Paris, des Hauts-de-Seine, de la Seine-Saint-Denis et du Val-de-Marne.

Situé très en amont du bassin, le lac de Pannecièrè est le plus grand lac du Parc Naturel Régional du Morvan (520 ha). D'une longueur maximale de 13 km, il s'étend sur quatre communes Chaumard, Corancy, Montigny-en-Morvan et Ouroux en Morvan, à 5 km au Nord de Château-Chinon.

Les travaux du barrage de Pannecièrè ont été entrepris en 1939, ils ont été interrompus à deux reprises par la guerre et se sont achevés en 1949. Le barrage est établi au fil de l'Yonne sur les granits du Morvan qui lui donnent son étanchéité. Il est de type à " voûtes multiples et contreforts ". Sa hauteur est de 49 m pour une longueur totale de 352 m. Une usine hydroélectrique exploitée par E.D.F.a été mise en service en 1950.

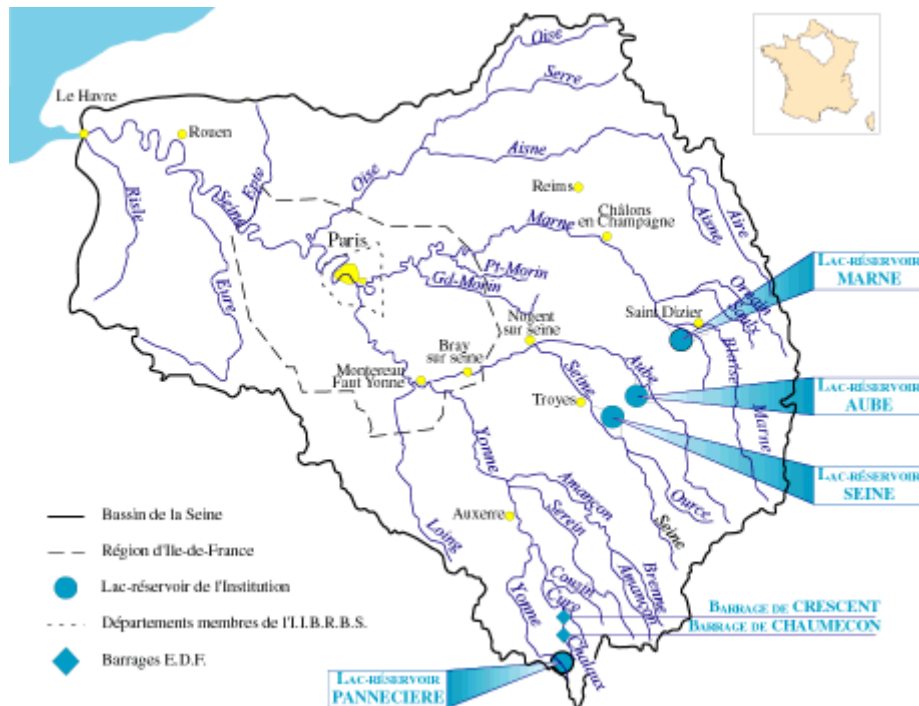


Figure. 1. Les quatre lacs-réservoirs régulant les débits de la Seine (crédit IIBRBS).

Les eaux du lac-réservoir sont stockées de novembre à juin, période où les crues sont les plus fortes et probables. Elles sont ensuite redistribuées de juillet à octobre en aval du barrage pour alimenter les différents usagers. Le lac est donc à son niveau le plus haut à la fin juin et à son niveau le plus bas fin octobre. Entre ses deux périodes, la différence de niveau est de 25 m.

Dans son extension maximale, au début de l'été, le lac fait 50 mètres de profondeur, 13 km de long et 2,5 km de large (Fig. 2).



Figure 2. Images du barrage et du lac de Pannecière, en phase de remplissage (Crédits : www.panneciere.free.fr).

Lors de sa mise en eau, le réservoir a englouti deux hameaux : Pélus (intégralement) et Blaisy (partiellement). Lors de la vidange partielle annuelle (durant l'été), les sédiments déposés sont progressivement dégagés et on aperçoit les traces des ponts et des routes correspondant à ces hameaux (Fig. 3).



Figure 3 Vue du lac de Pannecière, le 20 octobre 2008 (crédit. S. Ayrault).

L'échantillonnage a eu lieu le 20 octobre 2008, au moment où le lac était à son plus bas niveau. Les zones les plus périphériques exondées au début de l'été se sont peu à peu couvertes d'herbes. Dans la zone la plus amont du lac, l'Yonne serpente dans une plaine de sédiments séchés.

Le lac de Pannecière est alimenté (principalement) par trois cours d'eau : l'Yonne, l'Oussière et le Mignage (Fig. 4).

La carotte PAN1 a été prélevée dans une vasière située dans la zone aval du lac (Fig. 5). Les sédiments de cette vasière sont susceptibles d'être un mélange de l'ensemble des sédiments reçus par le lac. Prélevée à l'aide d'un tube en polycarbonate, la carotte mesure 30 centimètres et est constituée de sédiments très meubles.

Les carottes suivantes ont été prélevées à l'aide d'un carottier métallique motorisé.

La carotte PAN2 est située au niveau de l'Oussière (Fig. 6).

Les carottes PAN3, PAN4 et PAN 5 ont été prélevées dans la zone amont du lac, dans le secteur de l'Yonne. PAN3 a été prélevée dans une zone de sédiments séchés (Fig. 7), tandis que PAN4 et PAN5 ont été prélevées à 3 et 7 mètres respectivement de la berge de l'Yonne (Fig. 8).

Les caractéristiques de chaque carotte, en termes de surface drainée, de géologie et d'occupation des sols sont données dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Surface et type de géologie drainés pour les cinq carottes du Lac de Pannecièrre.

Référence des carottes	PAN1	PAN2	PAN3, PAN4, PAN5
Surface drainée	210 km ²	63.4 km ²	109 km ²
Géologie			
Sédimentaire	4,6%	9,0%	3,6%
tufs et rhyolites	25,6%	6,9%	36,9%
Volcanique	3,2%	5,6%	2,9%
Microgranite	43,3%	33,2%	1,4%
granite à biotite	23,3%	45,3%	55,1%

Tableau 2 : Occupation des sols (Corine Land Cover 2000) pour les cinq carottes du Lac de Pannecièrre (code CLC : code utilisé par Corine Land Cover).

	code CLC	PAN1	PAN2	PAN3, PAN4, PAN5
Tissu urbain discontinu	112	0,7%	0,8%	1,0%
Prairies	231	26,3%	14,3%	51,1%
Agriculture	242, 243	5,3%	3,7%	6,6%
Forêt	311, 312, 313, 314	66,1%	81,2%	41,2%
Plan d'eau	512	1,5%	0,0%	0,1%

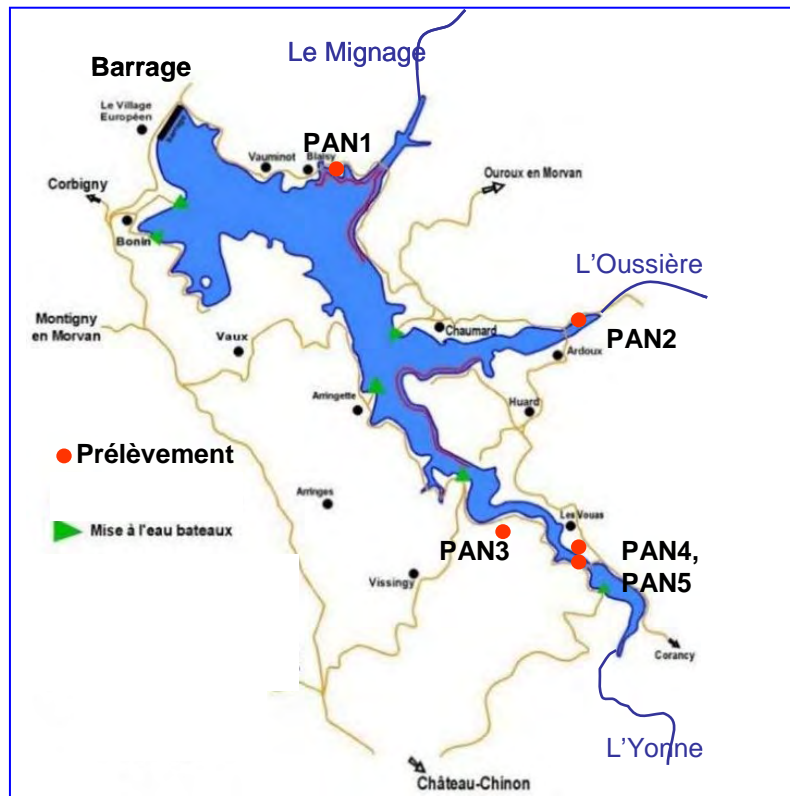


Figure 4. Situation des carottes PAN1 à PAN5 échantillonnées le 20 octobre 2008 sur la lac de Pannecière (crédit carte www.colinmaire.net).



Figure 5 Site de prélèvement de la carotte PAN1 dans une vasière de la partie aval du Lac de Pannecière (crédit S. Ayrault).



Figure 6. Prélèvement de la carotte PAN2 au bord de l'Oussière (crédit S. Ayrault).



Figure 7 Site de prélèvement de la carotte PAN3 dans une zone de dépôt au bord de l'Yonne (crédit S. Ayrault).



Figure 8. Prélèvement de la carotte PAN4 au bord de l'Yonne (crédit P. Bonté).

2.2. Datation des carottes du Lac de Pannecière

2.2.1. Rappels sur les outils de datation des sédiments

Pour distinguer un horizon ancien d'un autre plus récent, il faut soit y reconnaître un vieillissement (information continue dans le temps), soit y détecter la présence d'un marqueur qui a disparu (information événementielle). L'analyse par spectrométrie gamma de quelques dizaines de grammes de sédiment des horizons successifs d'une carotte nous permet ces deux approches.

Cinq détecteurs (cristal de germanium hyper pur) à très bas bruit de fond sont couramment utilisés. Les spectres obtenus permettent la détection de tous les émetteurs gamma, dans la zone d'énergies comprises entre 40 et 1800 keV, ayant des activités allant de 0.5 à plus de 100 Bq/kg suivant les isotopes. Les rendements sont établis à partir de standards internationaux (AIEA375, AIEA-RGU-1, AIEA-RGTh-1, AIEA-CU-2006-03), avec contrôle hebdomadaire des rendements ou des bruits de fond.

* Le ^{137}Cs , marqueur événementiel.

Le césium-137 (^{137}Cs) est un radio-isotope artificiel créé lors de fissions d'atomes d'uranium-235 ou de plutonium-239, que ces fissions résultent de l'explosion d'une bombe nucléaire ou de l'exploitation d'un réacteur nucléaire. Sa présence se reconnaît facilement sur un spectre gamma par un pic à 661 keV, région du spectre sans interférence avec d'autres radioéléments.

En domaine continental, la fixation du ^{137}Cs sur les particules de sols les plus fines (ayant la plus grande surface d'adsorption spécifique et qui sont aussi les plus nombreuses) est rapide et très robuste.

Les sédiments de rivière, constitués en majeure partie de particules des couches les plus superficielles des sols érodés par le ruissellement, ont enregistré les variations des retombées atmosphériques. Dans le cas d'une sédimentation régulière, on est donc en droit de rechercher le « calendrier » des retombées, sachant que la période radioactive du ^{137}Cs étant de 30.17 ans, ce radio-isotope est encore très présent sur Terre, même s'il date des premiers essais, il y a 50 ans. Le calendrier de référence a été établi à partir de relevés réguliers en Angleterre (Cambray *et al.*, 1989), qui est en accord avec la compilation des données mondiales réunies par l'UNSCEAR (UNSCEAR 2000).

Une deuxième source atmosphérique de ^{137}Cs est, dans le bassin de la Seine, l'accident de Tchernobyl qui a dispersé de manière très hétérogène une quantité importante de ^{137}Cs sur l'Europe pendant le mois de mai 1986. Cet apport a été brutal, comparativement à celui découlant des essais de bombes, car la contamination n'ayant pas atteint la stratosphère, les retombées se sont produites très rapidement, entraînées par les précipitations du printemps (Fig. 9).

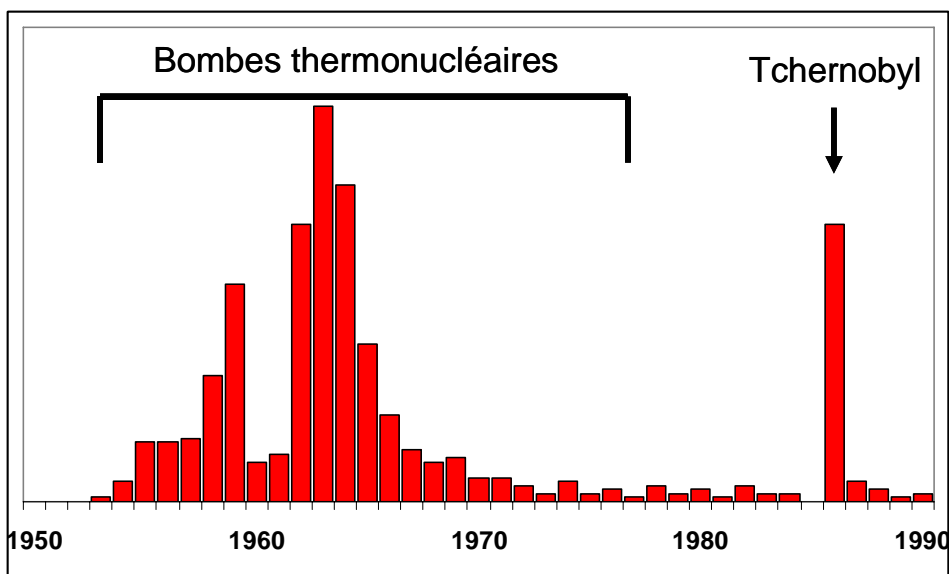


Figure 9 : Retombées ^{137}Cs sur le bassin de la Seine

L'analyse du ^{137}Cs doit permettre d'obtenir au moins trois dates précises : 1954 (premières retombées conséquentes), 1963 (maximum des retombées) et 1986 (retombées de Tchernobyl).

* **Le ^{210}Pb , indicateur de vitesse de sédimentation (Fig. 10).**

Tout échantillon de sédiment est naturellement radioactif car il contient, entre autres éléments traces, de l'uranium et du thorium (quelques mg/kg). Ces deux éléments sont donc instables (avec de très longues périodes, c'est pourquoi ils sont encore présents alors qu'ils ont été formés il y a 4,5 milliards d'années) mais leurs produits de désintégration sont eux-mêmes radioactifs, formant des familles d'éléments aux propriétés chimiques et aux périodes radioactives variées. Avant d'arriver enfin à un isotope stable (isotopes 206, 207 et 208 du plomb), l'uranium ou le thorium initiaux se sont transformés en radon, un gaz rare, qui ne se combinera avec aucun autre élément chimique. Si le radon formé à partir du thorium a une durée de vie très courte (^{220}Rn , $T_{1/2} = 55$ s), celui qui provient de l'uranium 238 a une période de 3,82 jours, assez longue pour qu'une quantité mesurable s'échappe des sols et envahisse l'atmosphère (teneur très variable, de l'ordre de 10 Bq/m^3). Ce ^{222}Rn se désintègre ensuite en une suite de radioéléments de très courtes périodes jusqu'au ^{210}Pb qui, avec ses 22,3 ans de période, a largement le temps d'être entraîné vers les sols par les précipitations avant de se désintégrer.

Très réactif vis-à-vis des particules fines et de la matière organique, ce ^{210}Pb va marquer les particules superficielles des sols de la même façon que le ^{137}Cs , avec cette différence majeure que le marquage est continu dans le temps (la teneur de ^{222}Rn de l'atmosphère à un endroit donné n'a pas de raison de changer de manière importante au cours du temps, elle dépend essentiellement des surfaces balayées par les vents : continentales ou océaniques). Le ^{210}Pb présent dans les particules exposées aux retombées atmosphériques a ainsi deux origines : une fraction est intrinsèque aux particules et en équilibre séculaire avec des parents de très longues périodes, elle ne nous donne pas d'information temporelle, et une seconde fraction, provenant du ^{222}Rn atmosphérique, qui va « vieillir » dès que les particules ne seront plus en contact avec l'atmosphère.

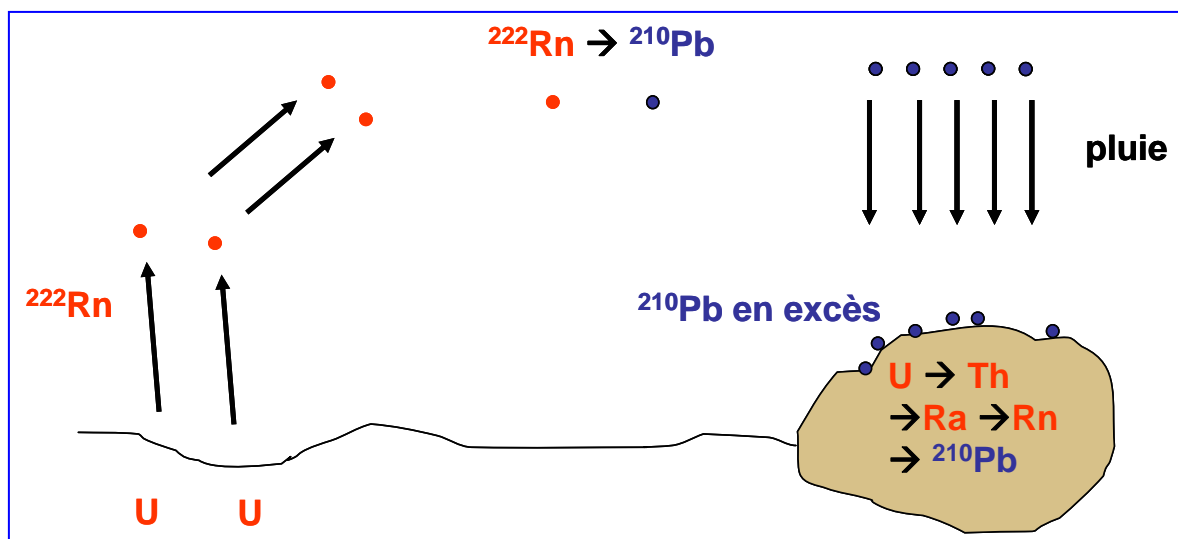


Figure 10 : Cycle du ^{210}Pb atmosphérique

Ces atomes de ^{210}Pb , des « orphelins » qui ne seront pas remplacés après leur désintégration, constituent ce qu'on appelle l'excès de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$). On l'estime par différence entre les activités de ^{210}Pb mesuré (intrinsèque + excès) et celles de ^{226}Ra , supposé représenter l'activité de toute la famille de l'uranium présente dans l'échantillon. C'est donc la décroissance d'une différence entre deux valeurs mesurées, dont l'une est « supposée » représenter la fraction intrinsèque du ^{210}Pb , qu'on va suivre en descendant en profondeur dans la colonne sédimentaire. Les erreurs sont alors nettement plus conséquentes que dans le cas du ^{137}Cs , où la mesure est directe.

Avec ce marqueur temporel très classique dans les études en lacs et rivières (Appleby *et al.*, 1986 par exemple), on aura donc une estimation de la vitesse de sédimentation, mais on ne pourra remonter assez loin dans le temps (plus de 50 ans) que si la fraction de ^{210}Pb intrinsèque est assez faible par rapport aux retombées atmosphériques.

2.2.2. Résultats des analyses de spectrométrie gamma

Toutes les carottes sont découpées en tranches de 2 cm d'épaisseur, chaque prélèvement est ensuite séché à 40°C , pesé pour avoir la masse totale sèche de chaque niveau, tamisé à 2 mm et repesé, puis une aliquote est prélevée et conditionnée dans une boîte étanche ($\varnothing = 70 \text{ mm}$ x $h = 15 \text{ mm}$) pour un comptage de 24 heures en moyenne par spectrométrie gamma.

Seuls les niveaux inférieurs à 20 cm de la carotte Pan-3 présentent une fraction grossière (plus de 2 mm de diamètre) importante.

Les profils en profondeur en ^{137}Cs sont présentés en Fig. 11. La carotte Pan-1, prise en aval, est la plus courte (35cm) et a la plus forte concentration en ^{137}Cs (140 Bq/kg à 28 cm de profondeur). La présence de ^{241}Am pour ce pic de ^{137}Cs confirme l'enregistrement des bombes nucléaires, donc une date de 1963 à 28 cm de profondeur. En supposant la sédimentation régulière, le pic de Tchernobyl correspondrait bien au 2^{ème} maximum relevé sur la courbe, soit 71 Bq/kg à 14 cm.

Le $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ décroît rapidement, en passant de 180 Bq/kg en surface au quart (45 Bq/kg) à 28 cm de profondeur.

La carotte Pan-2, prélevée au niveau de l'Oussière, mesure 62 cm, elle présente également 2 pics pour le ^{137}Cs , à 19 et 37 cm, donnant des concentrations respectivement de 44 et 61 Bq/kg, le taux de sédimentation est évalué à près de 1 cm/an (0,95 cm/an).

La carotte Pan-3 est très grossière, il n'y a pratiquement plus de sédiment en deçà de 20 cm. On observe un pic à 10 cm, avec une concentration de 53 Bq/kg en ^{137}Cs . La présence de ^{241}Am pour ce niveau semble indiquer qu'il s'agit du pic des bombes, cependant, il n'est pas possible d'estimer l'âge des niveaux inférieurs, le taux de sédimentation étant très faible (environ 0,23 cm /an), les risques de bio-perturbation sont élevés.

La carotte Pan-4, longue de un mètre, présente un beau pic de ^{137}Cs à 56 cm (87 Bq/kg), le pic de Tchernobyl est nettement moins marqué, mais l'extrapolation des âges entre la surface (2008) et le pic des bombes (1963) permet de confirmer le pic de 1986 à 28 cm.

Seule la 1^{ère} section de la carotte Pan-5 a été analysée, les niveaux inférieurs à 44 cm n'ayant plus de ^{137}Cs ni de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. Le pic de ^{137}Cs est trouvé à 32 cm de profondeur, la présence de ^{241}Am confirme le pic de 1963 ; le 2^{ème} pic est moins marqué, mais, tout comme pour la carotte Pan-4, l'extrapolation des âges, en prenant la surface et le pic des bombes comme références (respectivement 2008 et 1963), permet de situer la date de 1986 (Tchernobyl) à une profondeur de 16 cm.

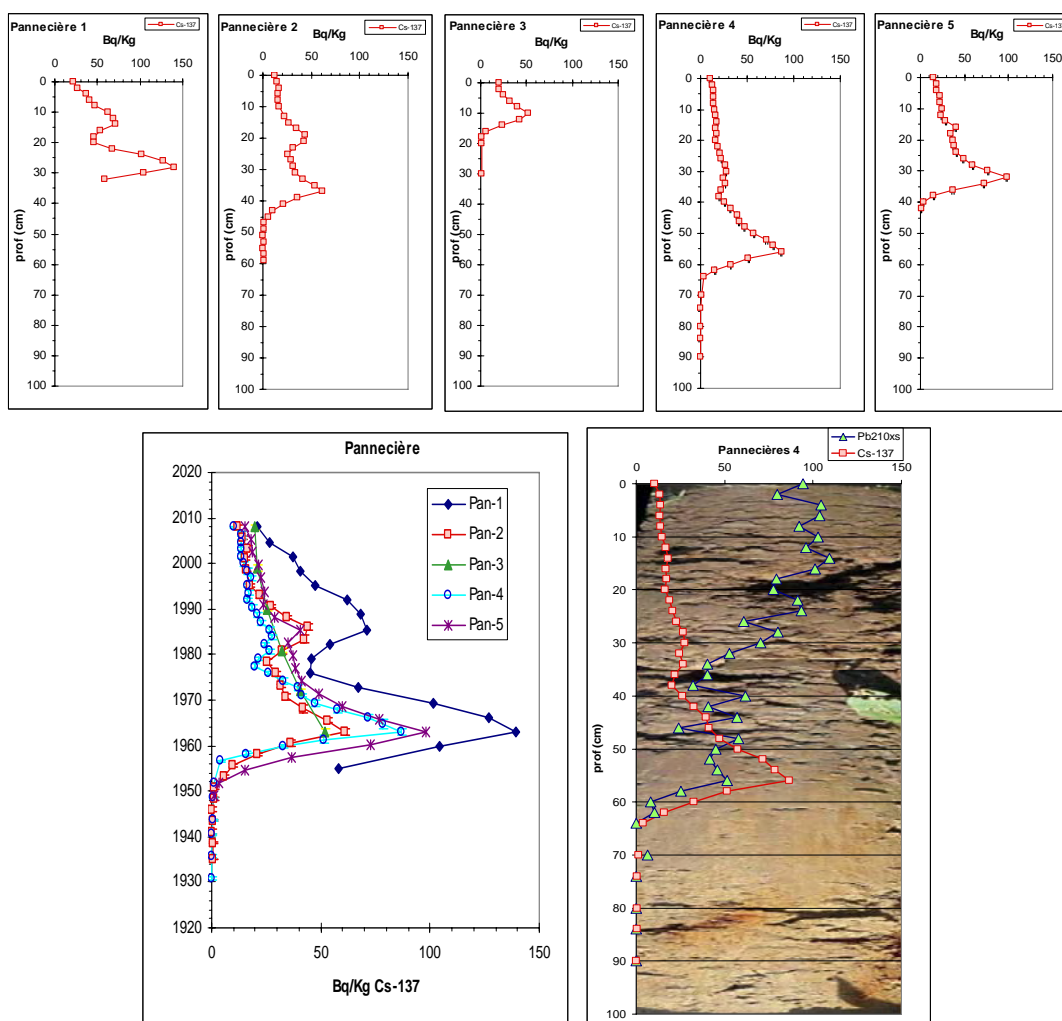


Figure 11 : Profils des activités de ^{137}Cs dans les 5 carottes de Pannecièrre et superposition des profils après calage temporel – Vue et profils de la carotte Pan-4

Les profils de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ obtenus semblent indiquer une sédimentation plutôt régulière dans le temps (Fig. 12), l'estimation des âges faite à partir de la décroissance de ce $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ est cohérente avec celle déterminée par le ^{137}Cs .

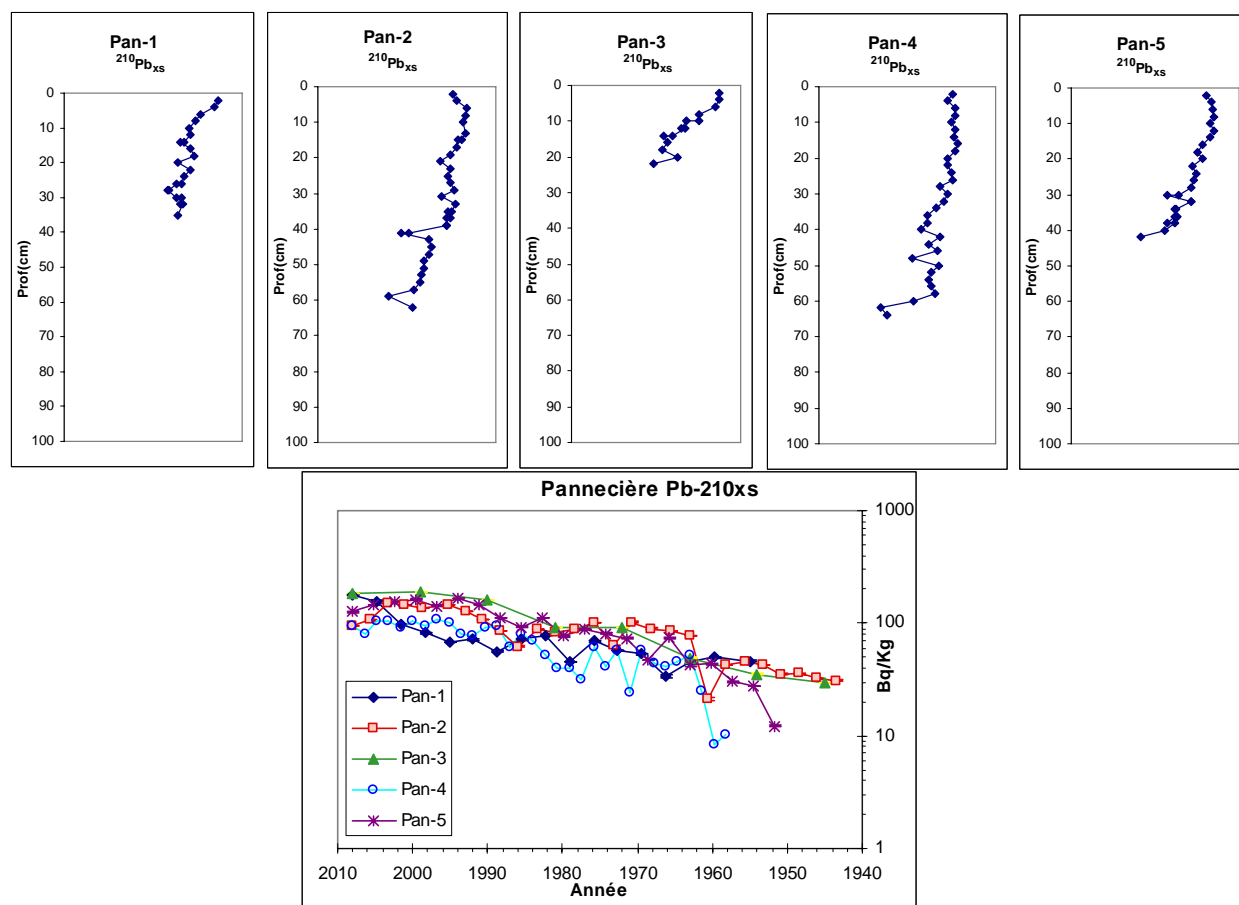


Figure 12 : Profils des activités de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans les 5 carottes de Pannecièrre et superposition des profils après calage temporel.

Déséquilibre entre ^{234}Th et ^{226}Ra

On constate un très fort déséquilibre entre les activités du ^{234}Th et du ^{226}Ra pour la carotte Pan-3, un net déséquilibre pour la carotte Pan-2, dans une moindre mesure pour les carottes Pan-4 et Pan-5 mais pas de déséquilibre pour la carotte Pan-1.

Ces carottes ayant été prélevées en milieu granitique, il est probable que de l'uranium « libre » se trouve en solution dans l'eau et soit partiellement piégé par la matière organique des particules fines. On a donc un excès d'uranium présent sur ces particules fines. La période de 75200 ans du ^{230}Th (descendant de l'uranium), ne permet donc pas l'équilibre des éléments de la famille de l'uranium-238. Les changements de matrice, liés au fait que le dépôt n'a pas commencé aux mêmes dates sur l'ensemble de la surface du lac, compliquent encore l'interprétation des profils isotopiques (Fig. 13).



Figure 13 : Photo de la carotte PAN-3. Le changement de couleur marque un changement de matrice.

2.3 Teneurs élémentaires dans la carotte PAN4

2.3.1 Analyses élémentaires

Les teneurs en 20 éléments ont été déterminées par activation neutronique (INAA) suivant le protocole défini dans Le Cloarec *et al.* (2009), pour 5 niveaux de la carotte Pan-4, choisie parce qu'elle présentait la sédimentation la plus intéressante. Les teneurs en K, U et Th ont été déterminées à partir des analyses par spectrométrie gamma. Dans le cas de Pannecière, du fait des concentrations naturelles importantes en uranium, la teneur en U a été déterminée à partir du Th-234 et non pas du Ra-226.

2.3.2. Résultats

Tableau 3 : Teneurs (mg kg^{-1}) dans la carotte PAN4 mesurées par analyse par activation neutronique (en % pour Na, K et Fe,).

Haut	Bas	Date	Na	K	Sc	Cr	Co	As	Rb	Ba	Cs
4	6	2005	0.71	2.79	9.9	51	10.0	37.7	200	668	26.8
20	22	1992	0.70	2.75	10.6	63	8.8	17.2	175	776	30.2
40	42	1976	0.83	2.95	9.7	45	7.2	17.5	196	989	27.9
58	60	1961	0.72	3.15	9.5	72	8.1	21.3	219	982	29.4
70	72	1952	0.99	4.17	6.1	25	4.8	22.9	216	915	16.6

Haut	Bas	Date	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Fe	Zn
4	6	2005	41	99	7.8	1.01	1.4	3.2	0.46	6.7	5.6	2.68	257
20	22	1992	47	117	8.5	1.03	1.2	3.1	0.53	6.0	3.5	2.36	228
40	42	1976	45	102	7.8	0.98	1.3	2.5	0.44	6.6	3.4	2.06	259
58	60	1961	41	93	8.0	0.92	1.4	2.2	0.36	4.4	3.0	2.26	358
70	72	1952	36	68	6.0	0.65	0.7	2.1	0.33	8.6	3.2	1.64	127

Le nombre d'échantillons est très largement insuffisant pour déterminer des tendances temporelles. Cependant, on peut noter que le niveau 70-72 cm, daté de 1952, présente des

teneurs très différentes des niveaux supérieurs. En cohérence avec les analyses de datation, on peut estimer que ce niveau se situe dans le sol, avant les dépôts de sédiment. A partir du profil de K (beaucoup plus détaillé car déterminé par spectrométrie gamma donc pour la quasi-totalité des niveaux), la transition sol – sédiment se situe entre 64 et 70 cm. Les premiers dépôts dateraient du début des années 50, ce qui est cohérent avec la date de fermeture du barrage (1949).

La transition sol – sédiment se traduit par une augmentation des teneurs en Cr, Co, Fe et surtout Zn, souvent portés par les argiles, fines, et en un appauvrissement en Hf, souvent porté par les zircons, minéraux denses. Le « sol » se différencie également du « sédiment » par des teneurs plus faibles en Sc, Cs, terres rares, et une plus forte teneur en Na et K (Fig. 14).

2.3.3. Comparaison avec les autres carottes et les matières en suspension du bassin de la Seine

Sur les Fig. 15 et 16, les teneurs relevées dans la carotte PAN4 ont été comparées aux teneurs relevées dans différentes carottes du bassin de la Seine (Bonte *et al.*, 2004 ; 2005 ; Le Cloarec *et al.* 2005). On remarque le comportement fortement atypique des échantillons de Pannecière. Si les teneurs en Zn dans PAN4 sont largement supérieures au bruit de fond de la Seine (Meybeck *et al.*, 2007), la normalisation au Sc (normalisation aux argiles, i.e. normalisation granulométrique) fait apparaître que les échantillons de Pannecière sont au contraire appauvris en Zn par comparaison avec les autres archives du bassin, toutes situées plus en aval que Pannecière. Les considérations sont identiques pour Cr et Co. A l’opposé, Pannecière est marqué par un enrichissement en de nombreux éléments, notamment U, Th, Ba, Cs et As.

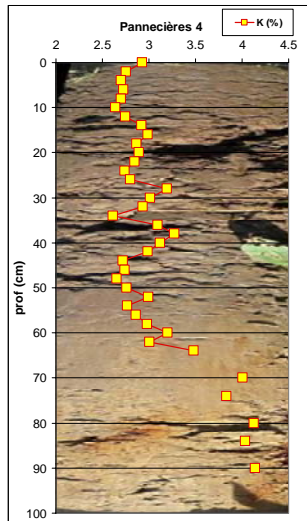


Figure 14. Profil de teneur en potassium (K) en % dans la carotte PAN4.

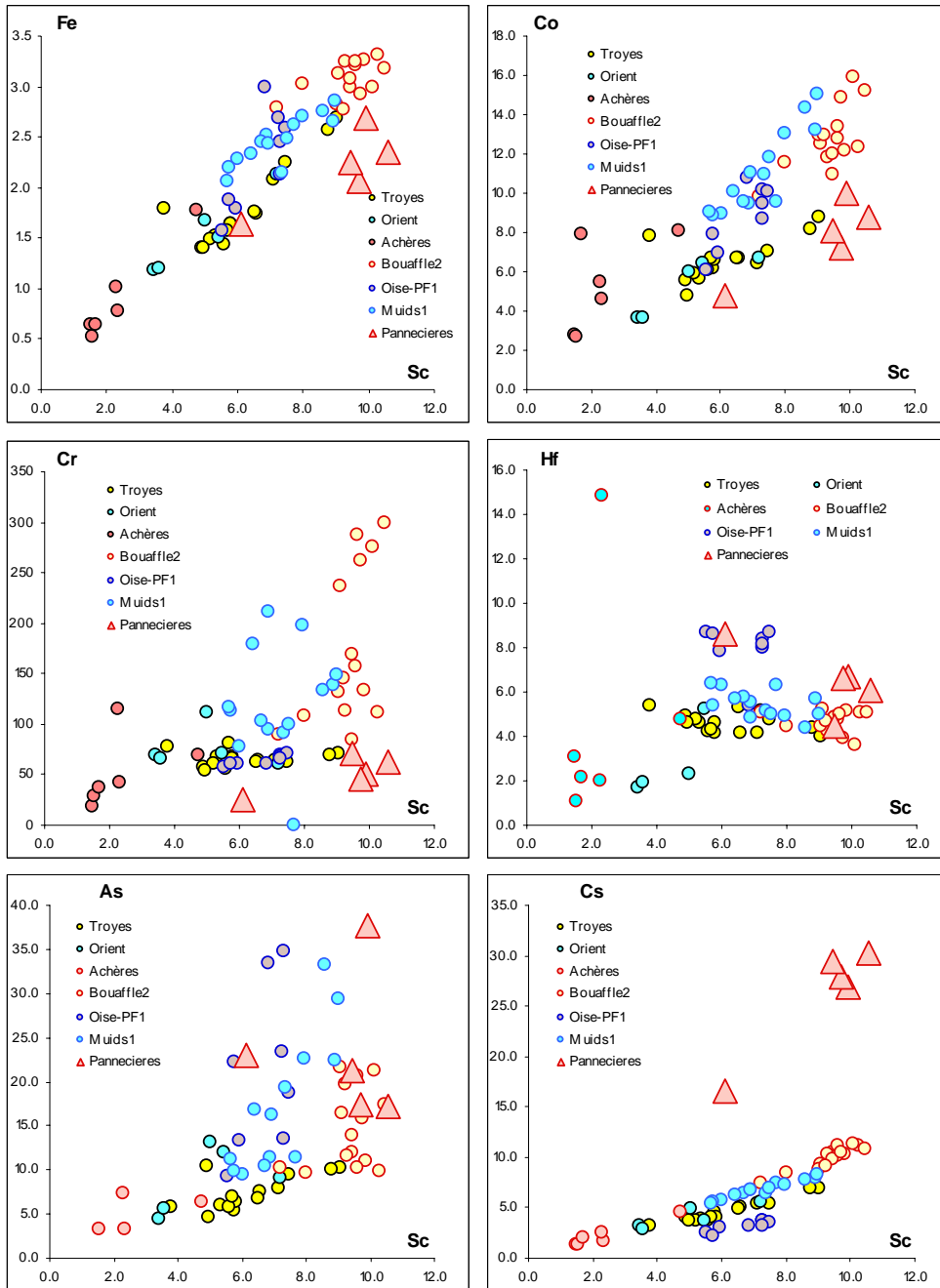


Figure. 15. Comparaison des teneurs (mg kg^{-1}) (en % pour Fe) dans la carotte PAN4 avec les teneurs enregistrées dans des archives sédimentaires du bassin de la Seine (Bonte et al., 2004 ; 2005 ; Le Cloarec et al. 2005).

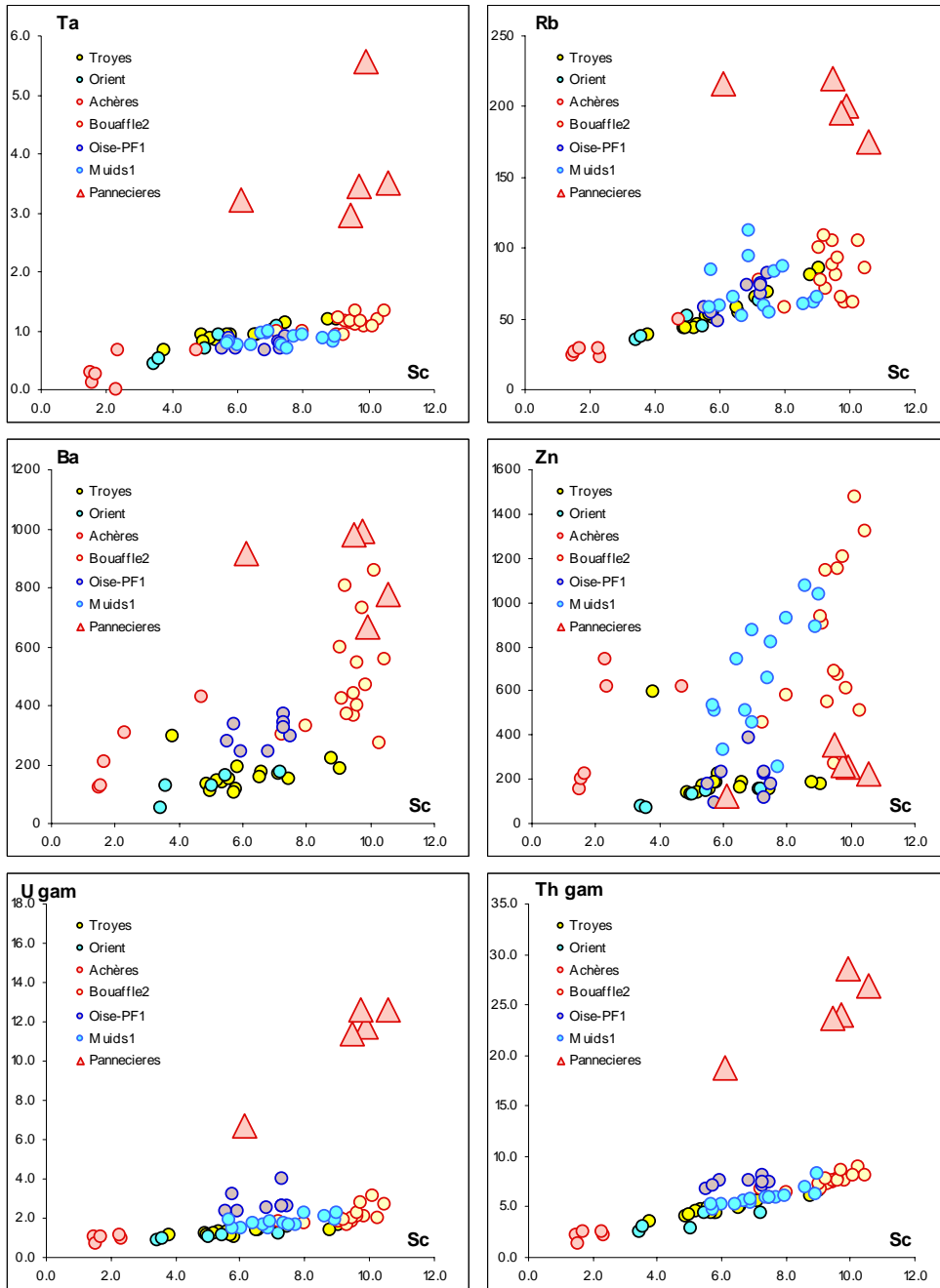


Figure 16. Comparaison des teneurs (mg kg^{-1}) dans la carotte PAN4 avec les teneurs enregistrées dans des archives sédimentaires du bassin de la Seine (Bonte *et al.*, 2004 ; 2005 ; Le Cloarec *et al.* 2005).

Les teneurs enregistrées dans les sédiments de PAN4 sont nettement différentes des MES du bassin de la Seine (Fig. 17). Les MES de l'Yonne à Courlon (Tessier, 2003) présentent des teneurs similaires à PAN4 pour Cs et As. Les valeurs moyennes mesurées dans la carotte PAN4 pour les strates postérieures à 1957 sont cohérentes avec les concentrations mesurées dans les sédiments en suspension dans l'Yonne à Montereau (1994-1995, Horowitz *et al.*, 1999) pour Cr et Co, mais sensiblement supérieures pour Zn.

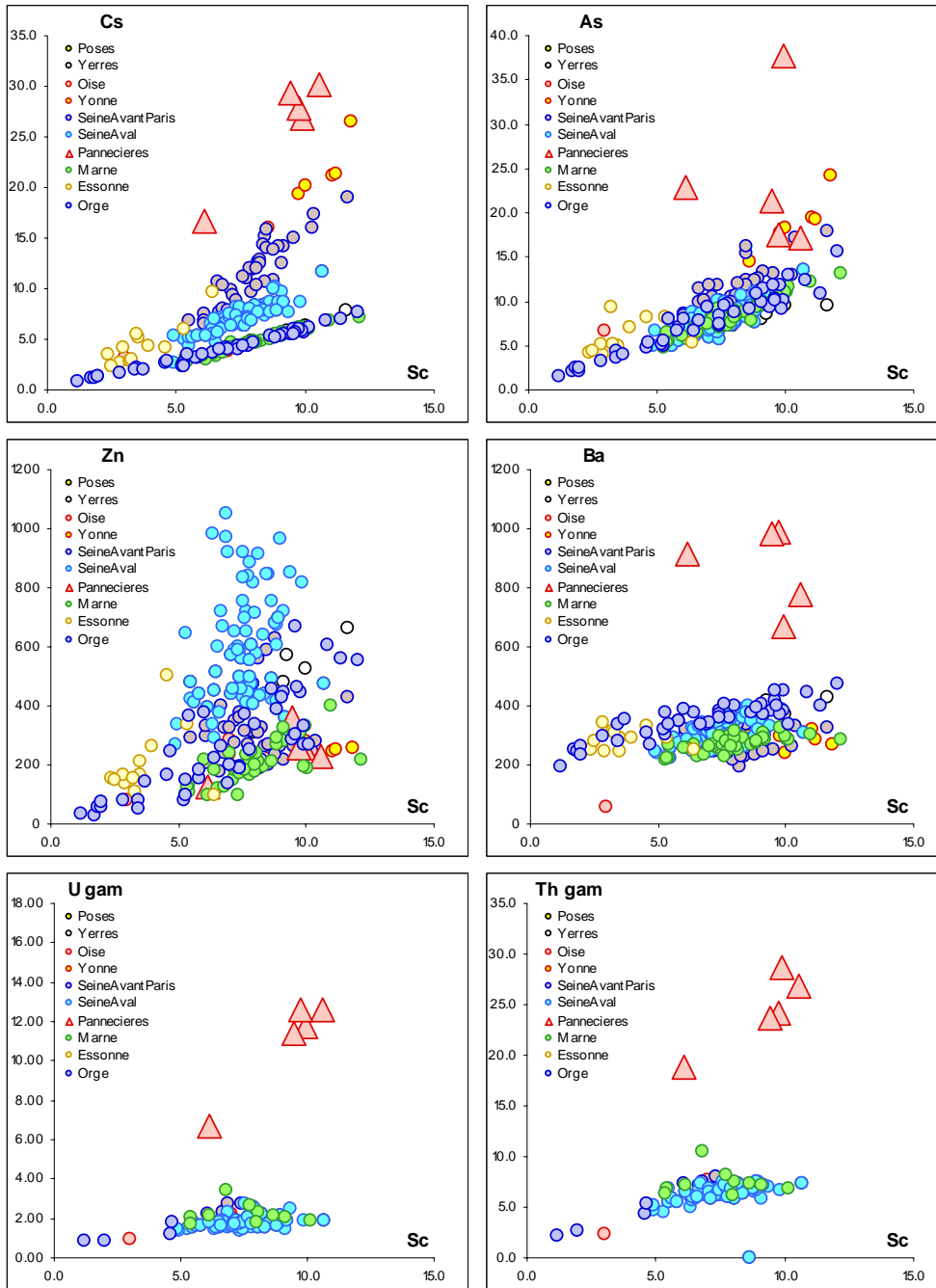


Fig. 17. Comparaison des teneurs (mg kg^{-1}) dans la carotte PAN4 avec les teneurs enregistrées dans des matières en suspension (MES) (1999-2001) piégées dans des trappes à sédiments (Tessier, 2003). Les MES de l'Yonne ont été échantillonnées à Courlon (points jaunes cerclés de rouge).

2.3.4. Conclusions

On peut relever que les concentrations relevées dans PAN4 sont très significativement différentes des valeurs du fond géochimique des sédiments de Seine utilisés pour calculer les facteurs d'enrichissement (Meybeck *et al.*, 2007 ; Le Cloarec *et al.* 2009). Elles sont notablement plus élevées pour As et Zn.

Si la normalisation au Sc gomme cet enrichissement en Zn, l'enrichissement en As est conservé. On peut considérer que l'Yonne est une source d'As particulière pour les sédiments de la Seine. Il est en de même pour d'autres éléments, tels U, Th, Cs, Rb, Ba ...

Comme attendu, les sédiments de l'Yonne ont un marquage particulier dû à la géologie granitique du Morvan. Ces résultats viennent confirmer l'hypothèse formulée par Laure Tessier (Tessier et Bonte, 2002 ; Tessier, 2003 ; Tessier *et al.*, 2003) sur le rapport Cs/Sc (en moyenne 3 dans PAN4) qui marque durablement les sédiments issus de l'Yonne jusqu'à l'estuaire.

Ces premiers résultats doivent être complétés tant pour le nombre de niveaux analysés que pour la gamme d'éléments analysés (Pb, Cd, Cu etc...). Des analyses granulométriques et minéralogiques sont nécessaires, ainsi que la mesure du carbone organique particulaire, pour caractériser ces sédiments en vue de l'analyse et interprétation des profils de métaux, antibiotiques et POPs prévues en 2010.

3 Les polluants organiques persistants¹

Catherine Lorgeoux*, Régis Moilleron, Irina Djouarev, Johnny Garpéri, Bruno Tassin

LEESU (Ex-Cereve), Université Paris-Est, UMR-MA102 –AgroParisTech

* lorgeoux@u-pec.fr

Pour cette étude une carotte a été analysée pour 4 familles de polluants : les HAP, les PCB, les PBDE et les alkylphénols et éthoxylés. La carotte considérée est celle de Bouafles, située en aval de Paris juste avant le barrage de Poses et échantillonnée spécialement pour les polluants organiques en 2008, dont la situation et la datation ont été précédemment détaillées (Ayrault *et al.*, 2008).

3.1 Analyse des POP

Les sédiments sont extraits par micro-ondes en bombes fermées (Multiwave 3000, Anton Paar) à 100°C sous pression pendant 15 min dans un mélange dichlorométhane / méthanol (90/10, v/v). La prise d'essai est de 100 à 500 mg.ms (poids sec) selon l'échantillon. L'analyse des 4 familles de polluant nécessite deux extractions. La première est destinée au dosage des PCB, HAP, alkylphénols et alkylphénols éthoxylés (APEO) et la deuxième à celui des PBDE. Pour l'analyse des HAP, PCB et PBDE au minimum deux étalons internes sont ajoutés avant extraction et servent à la quantification. Pour les APEO, des traceurs sont ajoutés à deux moments différents de la procédure analytique : des étalons d'extraction juste avant l'extraction et des étalons d'injection, servant d'étalons internes, juste avant l'analyse afin de suivre les effets matrices. Les composés quantifiés pour chaque famille ainsi que les étalons internes utilisés sont listés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composés analysés pour chacune des 4 familles et étalons internes utilisés

<i>PCB</i>	<i>HAP</i>	<i>APEO</i>	<i>PBDE</i>
<i>PCB 31</i>	<i>Fluorène</i>	<i>4-nonylphénols ramifiés (NP)</i>	<i>BDE 28</i>
<i>PCB 28</i>	<i>Phénanthrène</i>	<i>4-nonylphénol-mono-éthoxylé (NP1EO)</i>	<i>BDE 47</i>
<i>PCB 20</i>	<i>Anthracène</i>	<i>4-nonylphénol-di-éthoxylé (NP2EO)</i>	<i>BDE 100</i>
<i>PCB 52</i>	<i>Fluoranthène</i>	<i>4-tert-octylphénol (OP)</i>	<i>BDE 99</i>
<i>PCB 44</i>	<i>Pyrène</i>	<i>4-tert-octylphénol-mono-éthoxylé (OP1EO)</i>	<i>BDE 154</i>
<i>PCB 101</i>	<i>Benzo[a]anthracène</i>	<i>4-tert-octylphénol-di-éthoxylé (OP2EO)</i>	<i>BDE 153</i>
<i>PCB 149</i>	<i>Chrysène</i>		<i>BDE 183</i>
<i>PCB 118</i>	<i>Benzo[b]fluoranthène</i>		<i>BDE 209</i>
<i>PCB 105</i>	<i>Benzo[k]fluoranthène</i>		
<i>PCB 138</i>	<i>Benzo[a]pyrène</i>		
<i>PCB 180</i>	<i>Indéno[123-cd]pyrène</i>		
<i>PCB 170</i>	<i>Dibenzo[ah]anthracène</i>		
<i>PCB 194</i>	<i>Benzo[ghi]pérylène</i>		
<i>Etalons internes</i>			
<i>PCB 36</i>	<i>Phénanthrène-D10</i>	<i>Octylphénol-D17</i>	<i>BDE 77</i>
<i>PCB 112</i>	<i>Pyrène-D12</i>	<i>NP1EO-D2</i>	<i>BDE 181</i>
<i>PCB 209</i>	<i>Chrysène-D12</i>	<i>Etalons d'injection</i>	
	<i>PérylèneD12</i>	<i>NP linéaire</i>	
		<i>NP1EO linéaire</i>	

Afin d'éliminer les interférents mais aussi, dans le cadre de la première extraction, de séparer

¹ La numérotation des figures et tableaux est réinitialisée pour ce chapitre.

les familles avant analyse, les extraits sont purifiés sur colonne de silice après évaporation à sec et reprise dans l'heptane. Pour le premier extrait, les PCB sont récupérés avec de l'heptane avant purification sur cuivre activé afin d'éliminer le soufre. Les HAP sont élués dans une fraction heptane / dichlorométhane (80/20, v/v). Finalement, les APEO sont récupérés avec un mélange heptane / acétate d'éthyle (80/20, v/v) puis dichlorométhane / acétate d'éthyle (80/20, v/v). Pour le deuxième extrait, les PBDE sont élués dans un mélange heptane / dichlorométhane (98/2, v/v) puis sont purifiés sur cuivre activé.

Les PCB, HAP et PBDE sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS, Focus DSQ, ThermoFisherScientific). L'ionisation se fait par impact électronique, l'analyseur est un simple quadripôle et les acquisitions analytiques sont réalisées en mode SIM (Selected Ion Monitoring). La colonne capillaire est une RTX5SIL-MS (60 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm ef, Restek) pour les HAP et PCB et une RTX5-MS (15 m, 0,25 mm ID, 0,1 µm ef, Restek). Le gaz vecteur est de l'hélium. Les APEO sont analysés en chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (LC/MS/MS, UPLC/TQD, Waters). L'ionisation se fait par électrospray en mode négatif pour le nonyl- et octylphénol et positif pour les APEO grâce à la formation d'adduits NH_4^+ . L'analyseur est un triple quadripôle et les acquisitions se font en MRM (Multiple Reaction Monitoring) avec deux transitions par composé. La colonne utilisée est une UPLC BEH C18 (100 mm x 2,1 mm ID, 1,7 µm, Waters) avec un gradient d'éluion sur un mélange eau / méthanol contenant 0,1 % de NH_4OH .

Quelle que soit la famille de composés, la quantification est réalisée par étalonnage interne. Deux droites d'étalonnage sont tracées, en utilisant des solutions commerciales : une pour les concentrations faibles et une pour les concentrations fortes. Pour l'ensemble des composés, les droites d'étalonnage présentent un coefficient de détermination $> 0,99$. La limite de quantification est déterminée selon la norme AFNOR XPT90-210. Les étalons internes étant intégrés dès le début du protocole, chaque concentration est corrigée des éventuelles pertes pouvant avoir lieu lors des manipulations (transfert, évaporation...) et des éventuels effets matrices pouvant se produire notamment lors de l'ionisation par électrospray. Un contrôle d'étalonnage pour chaque domaine est injecté tous les 10 échantillons. L'ensemble du protocole analytique a été validé en utilisant un matériau certifié (SRM 1941a, Sédiment marin, NIST) pour les HAPs, les PCB et les PBDE. Pour ces derniers le matériau Broc2 (Van Leeuwen *et al.*, 2006) a été également utilisé. Pour les APEO, aucun sédiment de référence n'étant actuellement recensé, une comparaison interne entre la quantification des APEO sur le SRM 1941a en chromatographie gazeuse et liquide a été réalisée et des suivis de ce matériau sont effectués régulièrement.

3.2 Suivi temporel de la contamination en HAP

3.2.1 Quelques données bibliographiques

Caractéristiques et origines des HAP

Les HAP sont présents dans tous les compartiments de l'environnement. Ils sont composés de carbone et d'hydrogène. Ils constituent une vaste famille de composés chimiques constitués de plusieurs cycles aromatiques condensés allant de 2 à 7 selon la température de formation du composé. Les HAP de faible poids moléculaire ou légers (de 2 à 3 cycles) présentent des propriétés physico-chimiques et toxicologiques différents des HAP lourds (de 4 à 7 cycles). De manière générale, les HAP, ayant des poids moléculaires variant de 128 à 278 g/mol, sont peu solubles (de 30 mg/L à 0,3 ng/L), hydrophobes (log Kow de 3,45 à 6,9) et persistants dans l'environnement. De part leur hydrophobicité, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matières en suspension et à s'accumuler aussi bien dans les sédiments que dans les

organismes aquatiques. La toxicité des HAP est reconnue, ils sont classés comme composés cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (Union Européenne, Agence Internationale de la Recherche sur le Cancer (AIRC) et Agence Américaine de Protection de l'Environnement, US-EPA).

Les HAP sont formés en mélange et trois origines principales sont généralement distinguées :

- pyrolytique : combustion incomplète de la matière organique dont l'origine peut-être naturelle comme les feux de forêts ou anthropique comme la production d'énergie (centrale électrique, chauffage urbain et domestique) ou l'incinération des déchets ;
- pétrogénique : introduction dans l'environnement à partir des produits pétroliers et dérivés (essence, diesel, huile...) ;
- diagénétique : processus naturels de la diagénèse précoce ou de la biosynthèse.

Contrairement aux autres familles de POP analysées dans cette étude (PCB, PBDE, APEO), les HAP ont peu d'usage industriel direct, à l'exception des composés de faible poids moléculaire, comme le naphthalène, qui intervient comme intermédiaire de fabrication dans de nombreux secteurs de l'industrie chimique. Une autre source considérée concerne des agents de traitement du bois : les crésotes qui sont obtenus par distillation de la houille peuvent contenir jusqu'à 85 % de HAP (Brignon, 2006). Le site de Santé Canada mentionne des études portant sur les lieux de stockage ou de traitement du bois. Les auteurs montrent que, sur ces sites, les sols et sédiments peuvent présenter des teneurs de plusieurs dizaines de g/kg.ms de HAP.

Bien qu'une partie des origines des HAP soit naturelle, il est montré aujourd'hui que la majorité des HAP dans l'environnement proviennent de sources anthropiques (Gasperi, 2006, Blanchard *et al.*, 2001) et principalement d'origine pyrolytique. Le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) mentionne en 2007 que 70 % des émissions en HAP sont dues au chauffage résidentiel et 20 % au trafic routier.

Identification des sources de HAP

De nombreuses études ont souligné la spécificité des sources de contamination en hydrocarbures à travers l'étude de leur distribution. La répartition globale des HAP constitue donc un outil efficace pour la discrimination des sources d'hydrocarbures. Ainsi, pour des échantillons d'origine pyrolytique, le profil est dominé par des HAP lourds (fluoranthène (Fluo), pyrène (Pyr), benzo[a]anthracène (BaA), chrysène (Chry), benzo[b]fluoranthène (BbF), benzo[k]fluoranthène (BkF), benzo[a]pyrène (BaP), indéno[123-cd]pyrène (IP), dibenzo[ah]anthracène (DahA), benzo[ghi]pérylène (Bper)), tandis que celle des échantillons pétroliers est dominée par des HAP légers (fluorène (F), phénanthrène (Phé), anthracène (Ant)).

Bien que l'identification des sources de HAP puisse se baser dans un premier temps sur la présence ou l'importance relative de certains composés, les matrices environnementales en milieu urbain présentent des contaminations multiples (trafic automobile, usine d'incinération, chauffage urbain...). Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des outils plus élaborés combinant plusieurs HAP, tels que les ratios caractéristiques ou la corrélation entre deux ratios, pour identifier les sources.

Les ratios sont principalement utilisés pour différencier les sources pyrolytiques et pétrolières, le principe étant que la valeur de ces ratios va dépendre de la température de formation des différents composés. Cette température est élevée pour des sources pyrolytiques et plus faibles pour des sources pétrolières. Les ratios se font entre composés ayant les mêmes masses molaires ce qui permet de minimiser les différences de volatilité, de solubilité dans l'eau, ou d'affinité avec le carbone organique. Les ratios les plus fréquemment utilisés dans la

littérature sont :

- [Phé/(Phé+Ant)], si ce ratio est $< 0,90$ alors que l'origine est pétrolière, sinon l'origine est principalement pyrolytique (Yunker *et al.*, 2002 ; Zeng et Vista, 1997).
- [Fluo/(Fluo+Pyr)] une valeur $< 0,4$ est le témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur $> 0,5$ serait la conséquence d'une contamination pyrolytique (Yunker *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 1999).
- [BaA/(BaA+Chry)] est plus faible pour des échantillons d'origine pétrolière que pour ceux d'origine pyrolytique (Zeng et Vista, 1997 ; Colombo *et al.*, 1989).

La combinaison de ces ratios, appelée double ratio, permet d'éviter les interprétations erronées. Il faut cependant utiliser ces ratios avec précaution. En effet, en utilisant les ratios caractéristiques, nous comparons les valeurs obtenues dans l'environnement à celles obtenues à un instant t pour différentes sources en faisant l'hypothèse que la distribution des HAP reste la même entre la source d'émission et le milieu récepteur. Toutefois, plusieurs études montrent que les ratios peuvent évoluer dans l'atmosphère, par rapport à la source d'émission, certains HAP étant plus réactifs. Ainsi, le benzo[a]pyrène et le benzo[a]anthracène ont tendance à se photodégrader plus rapidement que leurs isomères. De même, le phénanthrène se photodégrade plus rapidement que l'anthracène (Zhang *et al.*, 2008). Par contre, le fluoranthène et le pyrène, et d'autre part, l'indéno[123-cd]pyrène et le benzo[ghi]pérylène se dégradent à des vitesses comparables, leurs ratios sont donc conservés lors du transport.

Dégradation des HAP

Les HAP sont photo-sensibles, plusieurs études portant plus particulièrement sur les particules atmosphériques ont montré que ces phénomènes étaient fonction de la nature de la particule et du HAP considéré. Le niveau de protection du HAP dépend de la taille de la particule, de sa couleur (plus sensible à la photodégradation sur une particule claire) et du degré « d'attache » à la particule (un HAP « encapsulé » dans la particule sera plus protégé que s'il est simplement adsorbé à sa surface). Des HAP encapsulés dans des particules de suie, bitume, pneus, asphalte, charbon etc. seront ainsi moins sensibles à la dégradation. Sur les particules carbonées utilisées par Kamens *et al.* (1988), la vitesse de photodégradation varie d'un facteur cinq entre les HAP les plus réactifs et les moins réactifs.

D'autre part les HAP sont très peu dégradés par l'action microbienne. Cette stabilité est fonction de l'arrangement des cycles, les HAP angulaires étant les plus stables et les linéaires les moins stables (Bouchez *et al.* 1996). Dans des sédiments de rivières (Quantin *et al.*, 2005) ont observé que sous conditions anaérobies la dégradation des HAP est très lente et concerne surtout les composés légers (de 3 cycles). En conditions aérobies, la dégradation varie selon le poids moléculaire des HAP : au bout de 180 jours, environ 90 % des HAP légers (3 cycles) ont été dégradés alors que les composés de 5 - 6 cycles ne sont pas affectés. Le suivi cinétique de la biodégradation (en microcosmes et en respirométrie) mené sur des sols de cokerie montre peu ou pas de dégradation des HAP à 5 et 6 cycles malgré la présence en abondance de microflore et de nutriments (Belkessam, 2004).

La contamination en HAP dans les archives sédimentaires

A l'échelle mondiale, une augmentation des apports en HAP dans l'environnement a été observée parallèlement au développement de l'industrialisation et de l'utilisation massive du charbon comme principale source d'énergie. Avec la mise en place des réglementations sur les émissions atmosphériques et le passage à d'autres sources d'énergie, les émissions en HAP ont progressivement diminué. Toutefois, si les profils de HAP sont semblables dans beaucoup de régions du monde, les dates diffèrent : en Europe le pic de la contamination en HAP a lieu vers 1920 -1930 alors qu'aux Etats-Unis on l'observe plutôt entre 1940 et 1960.

Après avoir noté une décroissance des apports de HAP après le pic de contamination, plusieurs études notent au cours des dernières décennies une remontée des apports en HAP liés au trafic automobile (Lima *et al.*, 2003 ; VanMetre et Malher, 2005). Le Tableau 2 rend compte des teneurs des sédiments dans des rivières urbanisées et des estuaires à l'échelle nationale et internationale.

Tableau 2 : Contamination historique, quelques références

<i>Site</i>	<i>Profondeur (cm)</i>	<i>Année</i>	Σ <i>HAP (mg/kg.ms)</i>	<i>Références</i>
<i>Marne</i>	0,5		33,13	
<i>Seine Amont</i>	1		16,18	<i>Ollivon et al., 2002</i>
<i>Seine Aval</i>	2		3,25	
<i>Sédiments dragage Seine</i>		1996-2002	84	<i>Carpentier et al., 2002</i>
<i>Étang de Thau</i>	20-21	1955-1960	29,73	<i>Léauté, 2008</i>
<i>Estuaire Mersey Royaume-Uni</i>	Surface		3,2	<i>Vane et al., 2007</i>
<i>Baie de Tokyo</i>	0-2	1993-1995	0,36	
<i>Japon</i>	12-14	1981-1983	2,01	<i>Yamashita et al., 2000</i>
<i>Richardson Bay, USA</i>	0-10 70-80	Avant 1980	3,59 5,31	
	100-110	Avant 1910	0,36	<i>Pereira et al., 1999</i>
<i>San Pablo Bay</i>	0-10		0,82	

A notre connaissance seules quelques études portant sur le suivi des HAP dans les archives sédimentaires sont recensées en France (Jung, 2009 ; Léauté, 2008 ; VanMetre *et al.*, 2008) et aucune sur des laisses de crues. Sur les 3 sites étudiés (Bourget pour Jung (2009), étang de Thau pour Léauté (2008) et Marais Vernier pour VanMetre *et al.* (2008)), les évolutions de la contamination semblent site-dépendant et vont fortement dépendre du contexte socio-économique, des activités et des pratiques du site d'étude. A titre d'exemple, la Fig. 1 compare des profils obtenus entre 1830 et 1970 pour le lac du Bourget et l'étang de Thau. La différence d'évolution des teneurs s'explique principalement par un contexte socio-économique différent. Alors que les teneurs en HAP ne cessent d'augmenter sur l'étang de Thau, une baisse est observée sur le lac du Bourget suite à la substitution progressive des centrales thermiques au charbon par l'énergie hydroélectrique (95,6 % de la production électrique de la région entre 1951 et 1963 selon Jung, 2009).

La compréhension des profils de contamination nécessite donc la prise en compte du contexte socio-économique mais aussi du développement de l'urbanisation et de l'industrialisation sur le bassin versant considéré. A titre d'exemple, une étude menée en Allemagne (Gocht *et al.*, 2001) sur des laisses de crues du Rhin intègre l'extension de Lille et de sa banlieue dans l'interprétation des résultats.

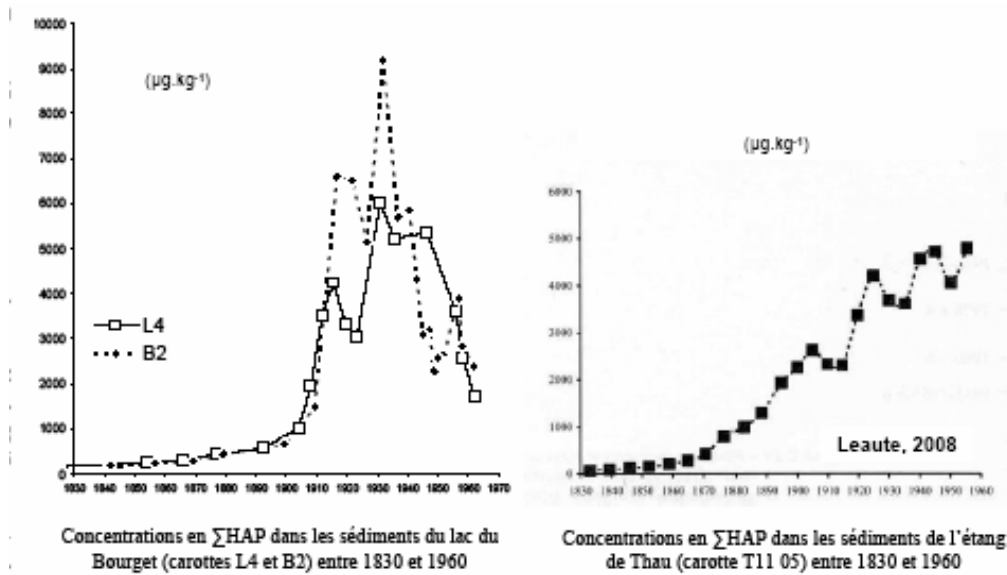


Fig. 1. Comparaison entre les profils de HAP mesurés dans des archives sédimentaires françaises lac du Bourget (Jung, 2009) et étang de Thau (Léauté, 2008).

3.2.2 Evolution de la contamination en HAP sur le bassin de la Seine

Le suivi temporel en HAP

Les HAP ont été analysés sur les 50 sous-échantillons de la carotte soit de 1951 à 2004. La Fig. 2A montre l'évolution des teneurs totales (somme des 13 HAP) au cours du temps. Les horizons les plus anciens présentent des teneurs importantes. Un maximum est observé à 90 mg/kg.ms en 1956. Après ce pic, une légère décroissance jusqu'en 1962 est notée. Cette décroissance s'accélère entre 1962 et 1965, période pour laquelle les teneurs diminuent d'un facteur 10.

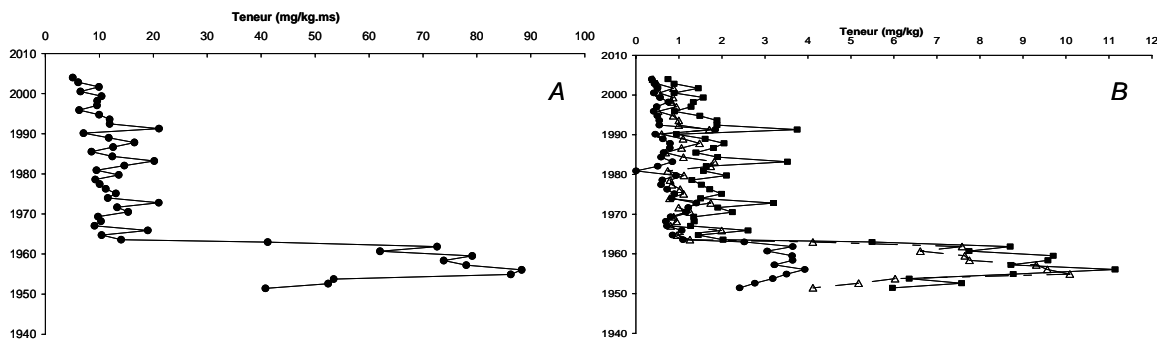


Fig. 2. A) Evolution historique de la teneur en Σ 13HAP 11 et B) Evolution de la teneur en phénanthrène (cercle), fluoranthène (carré) et benzo[a]pyrène (triangle) dans la carotte de Bouafles

Le profil et les teneurs en HAP obtenus au cours de cette étude sont relativement proches des résultats reportés sur Rhode Islands dans l'estuaire de Pettaquamscutt River par Lima *et al.* (2003). Cependant, si les auteurs observent une décroissance très rapide pour les composés légers et plus lente pour les composés plus lourds, notre étude met en avant une décroissance très rapide pour tous les composés (Fig. 2B). Une comparaison de ce profil avec la production et la consommation de charbon en France montre une bonne corrélation (Fig. 3), en particulier pour les années 1950 – 1960 représentatives des teneurs maximales. La décroissance importante des teneurs en HAP au début des années 1960 suggère une modification profonde

des apports en HAP sur le bassin de la Seine. Cette modification pourrait être liée soit à des changements énergétiques (remplacement des centrales à charbon par des centrales à gaz) soit à une amélioration de l'épuration des eaux urbaines sur le bassin parisien. Cette modification pourrait être également reliée plus localement à l'arrêt d'une activité industrielle aux alentours de Bouafles comme par exemple une activité de traitement du bois. En effet, comme mentionné dans l'étude bibliographique, ces dernières entraînent une importante pollution locale (Site Santé Canada).

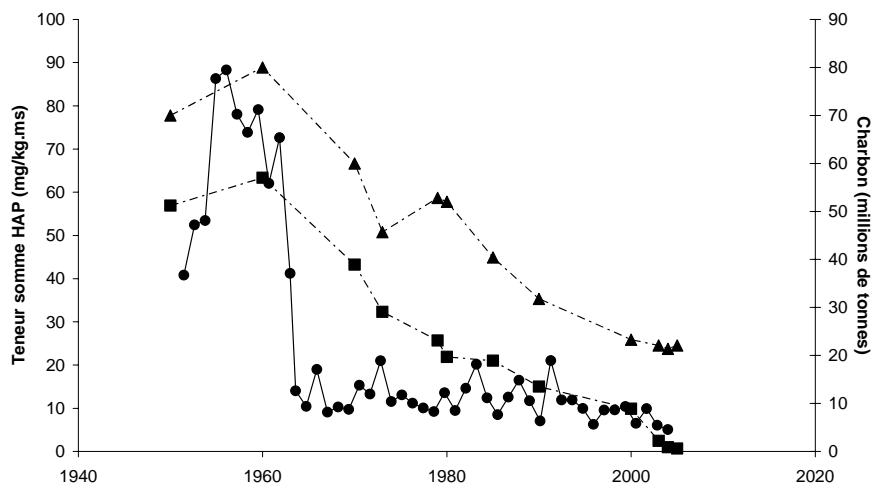


Fig. 3. Comparaison de l'évolution des teneurs en HAP dans la carotte (cercle) avec la production (carré) et la consommation (triangle) charbonnière française entre 1950 et 2000

Les résultats obtenus à la surface de la carotte, de l'ordre de 5 mg/kg.ms, sont cohérents avec les teneurs observées sur les MES collectées à Andrésy à l'aval de Paris (entre 5 et 10 mg/kg.ms, campagnes PIREN-Seine 2003, Cereve, données non publiées). Ces résultats sont aussi cohérents avec certaines études en France et à l'étranger (Tableau 2).

Une comparaison des résultats entre la carotte de Bouafles et celle de Muids (relativement proche du site d'étude) analysée en 2008 par le LEESU (Ayrault *et al.*, 2008) montre également une bonne cohérence des profils notamment concernant la chute des teneurs au début des années 1960.

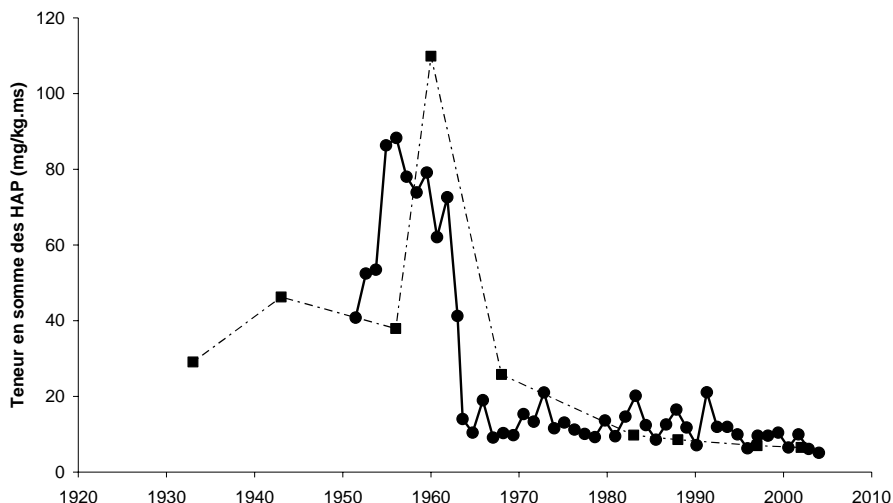


Fig. 4. Comparaison des teneurs en HAP dans la carotte de Bouafles (cercle à celles obtenues dans la carotte de Muids (carré)

Origine de la contamination

Etude des distributions

Une classification ascendante hiérarchique (agrégation selon la méthode de Ward, basée sur les distances euclidiennes) des distributions relatives des 13 HAP permet de discriminer les échantillons de 1951 à 1971 de ceux de 1972 à 2004. Cette discrimination indique que les distributions des HAP sont significativement différentes à partir de 1971. Afin de visualiser cette différence, la Fig. 5A reporte la distribution des HAP pour 4 années (2004, 1980, 1960 et 1951). De manière générale, la forte contribution des HAP lourds suggère plutôt une source pyrolytique. Les distributions se distinguent par une contribution plus importante des HAP très lourds (5 à 6 cycles) avant 1971 et une augmentation de la contribution en anthracène après 1971. Nous observons que les teneurs en phénanthrène diminuent alors que celles en anthracène restent stables. Ainsi le rapport Phé/Anth passe en moyenne, de 3 avant 1971 à 1,1 après 1971 (Fig. 5B).

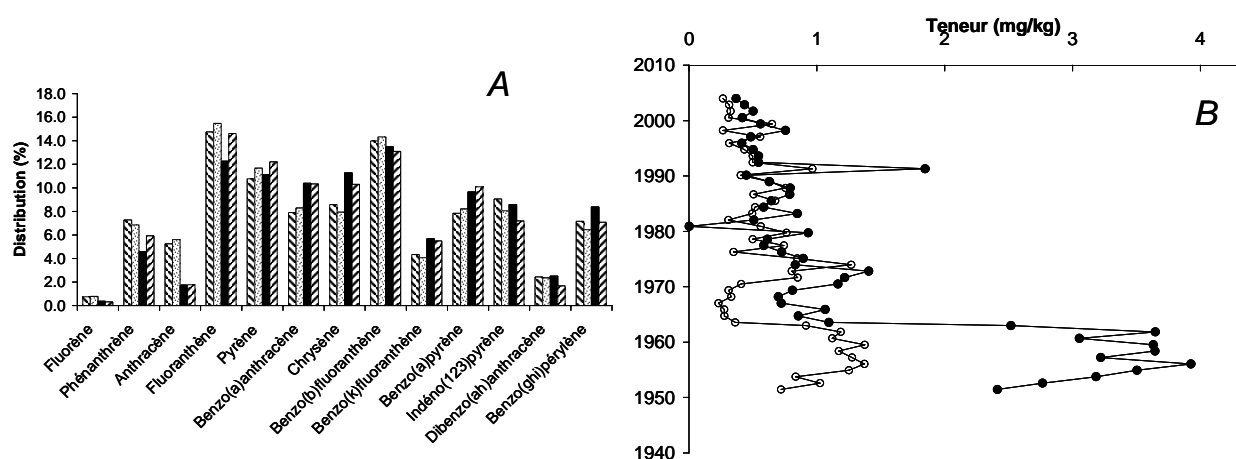


Fig. 5. A) Distributions des HAP en 2004, 1980, 1960 et 1951 (de gauche à droite). B) Evolution des teneurs en phénanthrène (cercle ouvert) et en anthracène (cercle fermée) sur la carotte de Bouafles

Etude des sources

L'utilisation des ratios peut nous permettre d'attribuer aux différentes signatures une source de contamination. Cette contamination peut être d'origine pyrolytique (suite à la combustion de matières organiques, de charbon ou de pétrole), pétrogénique ou encore mixte (pétrolier et pyrolytique). Les résultats obtenus dans la littérature montrent que les signatures ont tendance à montrer une source mixte et plutôt pétrolière pour les sédiments de surface (Jung, 2009 ; Charriau, 2009).

Plusieurs doubles ratios ont été utilisés pour identifier les sources de contamination des sédiments de la carotte de Bouafles en comparaison avec les signatures des MES de la Seine (Fig. 7). La signature des MES actuelles montrerait que les HAP proviennent d'une source mixte tendant à confirmer la source pétrogénique, suggérant donc une augmentation de la contribution du trafic automobile à l'apport en HAP du milieu (Lima *et al.*, 2003 ; VanMetre et Malher, 2005). Contrairement aux MES actuelles, les sédiments de la carotte de Bouafles reflètent une signature en HAP homogène tendant vers une source pyrolytique plutôt due à la combustion de matières organiques et de charbon. Le nuage de points ne semble pas tendre vers une signature plus pétrolière.

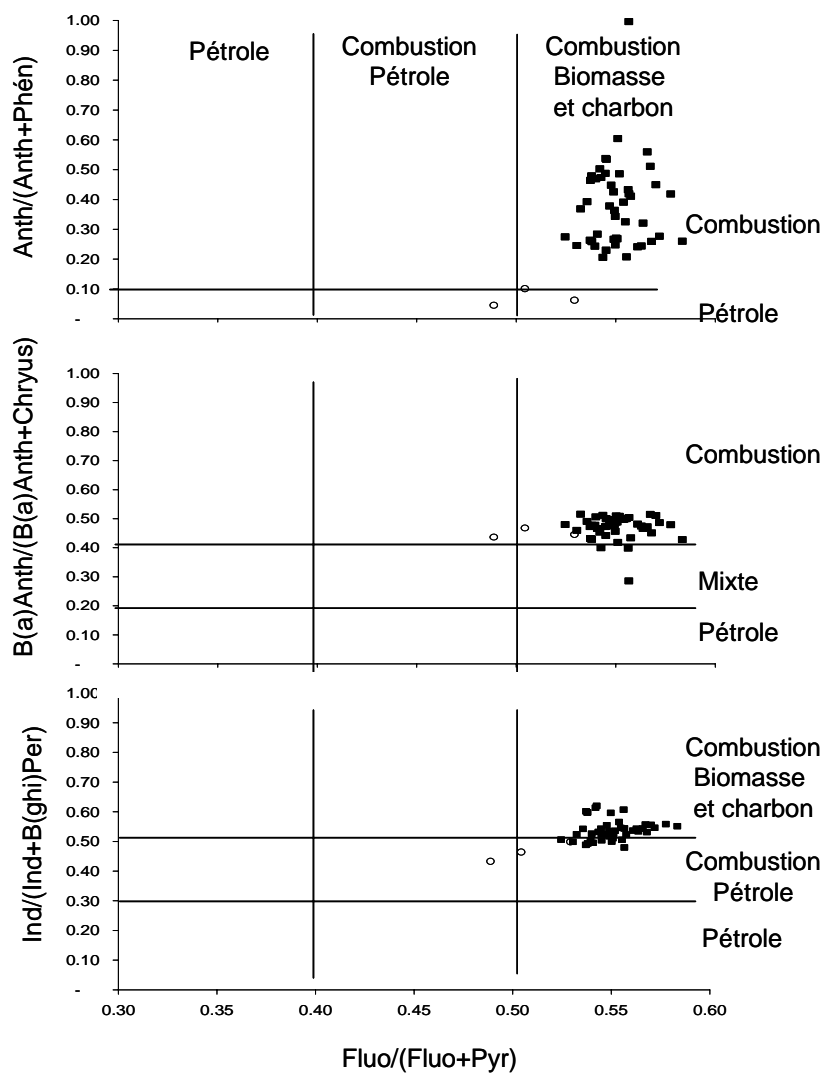


Fig. 6. Différents doubles ratios appliqués sur l'ensemble des échantillons de la carotte de Bouafles (carré) et sur les MES de la Seine (cercle ouvert)

Afin de distinguer les signatures avant et après 1971 dans la carotte, une étude plus précise des sources pour chacune de ces périodes est représentée sur la Fig. 7. Contrairement à nos attentes, la signature des sédiments en surface tend à s'éloigner de la signature des MES récemment collectés dans la Seine. Le nuage de points s'oriente alors plus vers une contamination pyrolytique liée à la combustion de matières organiques et de charbon dans les années récentes. Cette tendance avait également été observée sur la carotte de Muids (Ayrault *et al.*, 2008). Actuellement deux hypothèses peuvent être avancées :

- l'exposition plus ou moins longue des sédiments à la lumière entre deux crues aurait pu entraîner une modification de ce ratio, puisque que les vitesses de photo-dégradation peuvent différer selon les composés (cf. Etude bibliographique) ;
- la présence d'usines d'incinération de déchets à proximité du site de prélèvement.

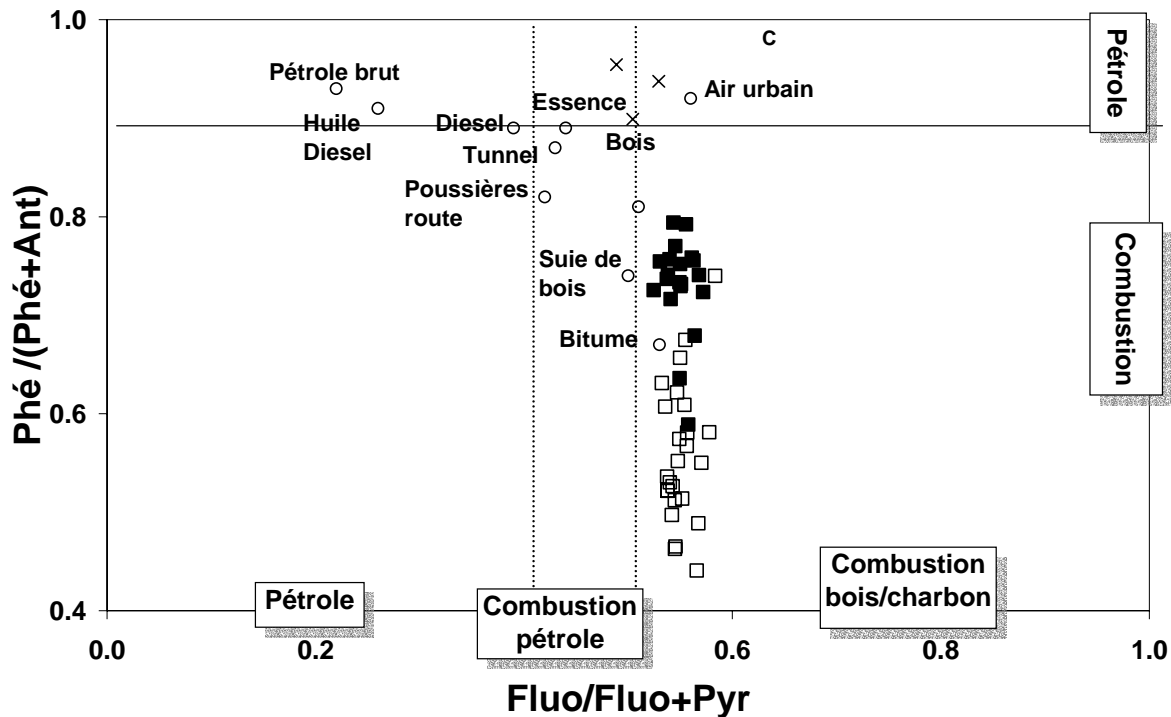


Fig. 7. Identification des sources de contamination pour la carotte de Bouafles avant 1971 (carré fermé) et après 1971 (carré ouvert) et dans les MES actuelles (croix) au moyen de différentes sources (cercle ouvert), données issues de Yunker *et al.* (2002)

Les résultats obtenus sur la carotte de Bouafles permettent de confirmer les profils et les signatures observées pour la carotte de Muids. Comparativement à d'autres études et ce quelle que soit la date considérée, la carotte de Bouafles s'avèrent 10 fois plus contaminée. La date de contamination maximale correspond bien à l'époque d'utilisation maximale du charbon avec cependant une décroissance des teneurs beaucoup plus rapide que la décroissance d'utilisation du charbon. Afin de comprendre la dynamique de contamination il serait nécessaire de disposer de plus amples informations sur l'occupation du bassin et de la région (industrie, usine à charbon, incinérateur, évolution de l'assainissement...) et de déterminer des flux de contaminants.

3.3 Suivi temporel de la contamination en PCB

3.3.1 Quelques données bibliographiques

Caractéristiques et origines des PCB

Les PCB sont des composés formés d'un squelette biphenyle sur lequel sont substitués 1 à 10 atomes de chlore en position variable (Fig. 8). La famille compte 209 congénères, rassemblés en 10 homologues disposant du même nombre d'atome de chlore.

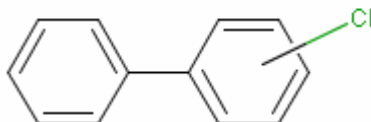


Fig. 8. Formule semi développée des PCB

Les PCB ont une masse moléculaire qui varie de 188 uma² pour un monochlorobiphényle à 494 uma pour le décachlorobiphényle. Ils sont très peu solubles dans l'eau (solubilité de 1,0 mg/l à 0,0001 mg/l), hydrophobes (log K_{ow} de 4,3 (2-monoCB) à 8,3 (décaCB)) et semi-volatils. L'ensemble de ces propriétés est fonction du nombre de chlore mais aussi de leur position sur les cycles.

Les PCB ont en commun une grande stabilité chimique et physique et une faible biodégradabilité, ils sont donc persistants dans l'environnement. De part leurs caractéristiques, ils seront adsorbés sur les MES et accumulés aussi bien dans les sédiments que dans les organismes aquatiques avec une concentration le long de la chaîne alimentaire (bioconcentration). Plus les PCB sont chlorés moins ils seront métabolisés par les organismes. En termes de toxicologie, les PCB présentent notamment des effets génotoxiques, neurotoxiques et neurocomportementaux. Ils sont classés comme mutagènes et cancérigènes probables.

L'intérêt porté aux PCB sur le plan environnemental date de la fin des années 1960. En 1966, Jensen qui recherchait des pesticides chlorés (Jensen *et al.*, 1969) a découvert la présence de PCB dans des organismes vivants tels que des aigles et des poissons et encore d'autres échantillons environnementaux provenant de Suède. Aujourd'hui, on sait que la contamination aux PCB touche tous les compartiments de l'environnement du fait de leur production à grande échelle entre 1930 et 1980. Les PCB n'étant plus produits industriellement, les sources actuelles dans l'environnement sont les fuites issues de systèmes encore en service, les rejets illicites et le transfert d'un compartiment environnemental à un autre (par exemple remise en circulation des PCB issus d'un site historiquement contaminé).

Dégradation des PCB dans l'environnement

Dans l'atmosphère, la principale voie de dégradation des PCB est la réaction avec les hydroxyles radicalaires (Brubaker et Hites, 1998). Le temps de vie des PCB dans l'atmosphère augmente avec le nombre d'atomes de chlore. D'après Atkinson *et al.* (1996), dans la troposphère les temps de vie des PCB varient de 5-11 jours pour les mono-CB à 60-120 jours pour les penta-CB.

Des tests en laboratoire ont mis en évidence la déchloration des congénères en position méta- et para- par la population microbienne avec une augmentation des proportions de mono- et dichlorobiphényles de 9 % à 98 % (Borja *et al.*, 2005). Cette biodégradation en milieu

² uma = unité de masse atomique

1 uma = $1/(N_A)$ g avec $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

anaérobie conduit, dans les sédiments, à un enrichissement en composés peu chlorés (mono- et di-) et un appauvrissement en composés fortement chlorés (tri- à deca). Les PCB peu chlorés résultant de la déchloration de congénères fortement chlorés peuvent ensuite servir de substrat aux bactéries aérobies et être minéralisés (Field et Sierra-Alvarez, 2008).

Historique et usage des PCB

Les éléments repris dans cette synthèse historique sont repris principalement de (Breivik et al., 2002), (De Voogt et Brinkman, 1989). Peu d'informations sont disponibles sur l'histoire des PCB en France. (Breivik et al., 2002) se basent sur (De Voogt et Brinkman, 1989), qui basent eux même beaucoup de leurs informations sur (Prodelec, 1972), (OECD, 1974), (OECD, 1982).

La synthèse industrielle des PCB a démarré aux USA en 1929 à la Swan Chemical Company, rachetée en 1935 par Monsanto Industrial Chemicals Co. La production a ensuite été confinée à une dizaine de pays, majoritairement de l'OCDE (Allemagne, Espagne, France, Italie, Royaume Uni, USA, Japon) et de l'ex-Europe de l'Est (URSS, Pologne, Ex-Tchécoslovaquie, Allemagne de l'Est).

La synthèse industrielle des PCB est basée sur la chloration de biphényles suivie d'une phase de séparation et de purification des fractions de biphényles chlorés souhaités. Elle aboutit à la production de mélanges de PCB connus par leur nom commercial (Tableau 3). Ces mélanges de PCB peuvent être vendus mélangés à d'autres composés. C'est par exemple le cas de l'Askarel (35 % de trichlorobenzène et 65 % de PCBs) ou du pyralène 1460 (PCB et polychlorobenzène).

Tableau 3 : Sélection de noms de marque utilisés par les producteurs de mélanges de PCB (de Voogt et Brinkman, 1989). Ce tableau est très loin d'être exhaustif et la liste des noms commerciaux des PCB produite dans le cadre du plan français de décontamination, elle-même non exhaustive, compte plus de 100 appellations. (Ministère de l'écologie et du développement durable - Ademe, 2003).

<i>Producteur</i>	<i>Pays</i>	<i>Nom commercial</i>
<i>Monsanto</i>	<i>USA</i>	<i>Aroclor, Pyroclor</i>
<i>Monsanto</i>	<i>UK</i>	<i>Pyroclor</i>
<i>Geneva Industries</i>	<i>USA</i>	<i>Pyranol</i>
<i>Kanegafuchi Chemical</i>	<i>Japon</i>	<i>Kanechlor</i>
<i>Mitsubishi – Monsanto Chemical</i>	<i>Japon</i>	<i>Aroclor, Santhotherm</i>
<i>Bayer A.G.</i>	<i>Allemagne</i>	<i>Chlophen, Elaol</i>
<i>Prodelec</i>	<i>France</i>	<i>Phenoclor, Pyralène</i>
<i>Caffaro</i>	<i>Italie</i>	<i>Fenclor, Aperiolo, DK</i>
<i>SA.A Cro</i>	<i>Espagne</i>	<i>Fenoclor, Pyralene</i>
<i>DSW-VEB</i>	<i>Allemagne de l'est</i>	<i>Orophene</i>
<i>Chemko</i>	<i>Tchécoslovaquie</i>	<i>Delor, Delorene</i>
<i>??</i>	<i>URSS</i>	<i>Sovol, Sovtol</i>

La production mondiale en PCB a été estimée à 1.5 millions de tonnes (de Voogt et Brinkman, 1989) sur la base de données collectées par l'OCDE (OCDE, 1972), (OCDE, 1984). Marchand (Marchand, 1989) l'estime à 1.2 millions de tonnes, sur la base de données de Tanabe (Tanabe, 1985). La production a été croissante de 1930 à 1970, pour atteindre un maximum en 1970, puis elle a décliné de 60 % dans les pays de l'OCDE durant les années 70, passant de 44 300 tonnes/an à 16 600 tonnes/an en 1982. A partir de cette date, les Etats-Unis, le Japon et la Grande Bretagne stoppent la fabrication et la France et l'Allemagne semblent

être devenus les producteurs principaux, leur production s'élevant à 6 000 à 7 000 tonnes chacun (Fig. 9).

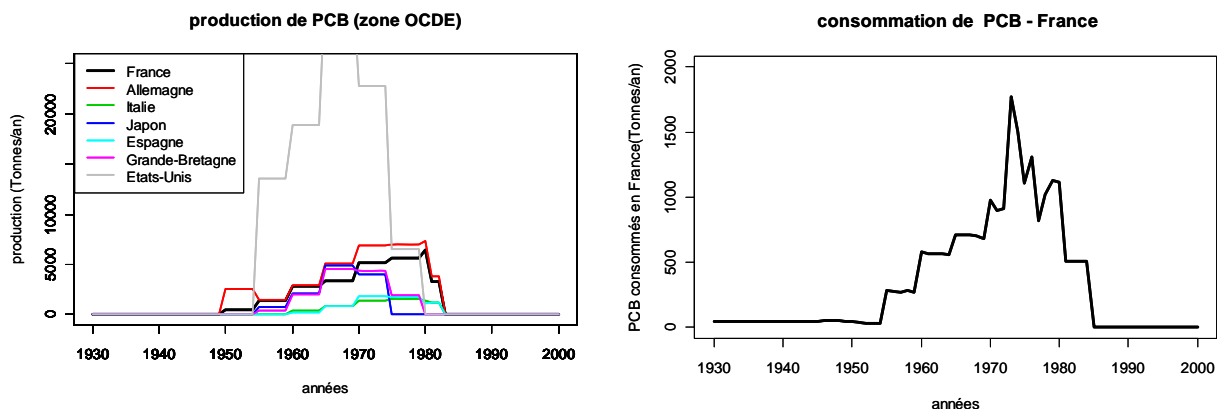


Fig. 9. Evolution de la production de PCB dans les pays de la zone OCDE de 1930 à 1982 (Ayres et Ayres, 1999) et de la consommation des PCB en France (somme des 7 PCB indicateurs) (Breivik *et al.*, 2002)

Reprenant la valeur de Bletchly (1984), de Voogt et Brinkman (1989) et Marchand (1989) estiment la production française à 123000 tonnes de 1945 à 1984, soit environ 10 % de la production mondiale. Environ 50 % de cette production a été utilisée en France, l'autre moitié ayant été exportée majoritairement vers des pays hors zone OCDE. Ils ont été produits par la société Prodelec, et commercialisés sous les noms génériques de Pyralène et de Phénoclor. La Fig. 9 présente l'évolution de la consommation de PCB en France, d'après les données de (Breivik *et al.*, 2002).

Les noms des mélanges techniques permettent de connaître leur teneur moyenne en chlore ou le nombre de chlore des congénères majoritaires du mélange. Ces caractéristiques permettent de comparer les mélanges les uns aux autres, même en l'absence d'une connaissance précise de leur composition. Celle-ci varie d'ailleurs, pour une même dénomination d'un lot à l'autre, dans des proportions significatives (de Voogt et Brinkman, 1989).

Les mélanges les plus connus sont les Aroclors produits par la société américaine Monsanto. Ils sont identifiés par un nombre à quatre chiffres (par exemple Aroclor 1260) : les deux premiers chiffres permettent d'identifier le squelette biphenyle (12 atomes de carbone) et les deux derniers la proportion de chlore en pourcentage massique. La composition des Aroclors les plus utilisés (Aroclor 1242, 1254, 1260) a été analysée à de nombreuses reprises. Par contre la composition des mélanges Prodelec est plus difficile à obtenir. Kannan *et al.* (1992) ont analysé différents Phénoclor (DP3, DP4, DP5, DP6) ; nous n'avons pas trouvé de référence à ce jour concernant les pyralènes.

Le Tableau 4 repris de de Voogt et Brinkman (1989) permet de relier les différents mélanges techniques les uns aux autres.

Tableau 4 : Comparaison des compositions des différents mélanges techniques (repris de (de Voogt et Brinkman, 1989))

Trade-names							Av. No. Cl/molecule	Approx. wt.% Cl
Aroclor	Clophen	Phenoclor	Pyralène	Kanechlor	Fenclor	Delor		
1221							1.15	21
1232			2000	200			2	32-33
			1500				2.5	38
1242	A30	DP 3	3000	300	42	2	3	40-42
1248	A40	DP 4		400			3	48
1254	A50	DP 5		500	54	4;5	5	52-54
1260	A60	DP 6		600	64 ^a		6-6.3	60
1262							6.8	62
					70 ^a		7.7	65
1268							8.7	68
1270							9.5	70
					DK		10	71

Réglementation

La stabilité des PCB en a fait des produits de choix pour de nombreuses applications industrielles au cours du XXème siècle. Leurs propriétés thermiques, d'isolants électriques et d'inflammabilité ont conduit à leur utilisation comme fluide caloporteur ou pour le refroidissement de transformateurs et de condensateurs électriques et pour l'isolation électrique. Ils ont également été utilisés comme produits d'imprégnation du bois et du papier, ou comme plastifiant.

Ces différents usages ont permis de classer les systèmes utilisant des PCB en deux catégories :

- les systèmes ouverts : dispersés dans des plastifiants, du papier copie sans carbone, des lubrifiants, des encres, des agents de laminage, des agents d'imprégnation, des peintures, des adhésifs, des cires, des additifs aux ciments et aux plastiques, des dépoussiérants, des retardateurs de flamme, des pesticides, ...
- les systèmes fermés : les systèmes de refroidissement des transformateurs, les diélectriques des condensateurs, les fluides caloporteurs dans des échangeurs de chaleur, des fluides résistants à la chaleur, au feu et à la corrosion, dans les équipements de mines et les pompes à vide. Cette catégorie représente la principale utilisation des PCB.

L'utilisation des PCB en France a été progressivement restreinte avec :

- en 1975, l'interdiction d'utilisation des PCB dans les applications ouvertes.
- puis en 1987 (décret n° 87-59 du 2 février 1987) l'interdiction de vente, acquisition ou mise sur le marché d'appareils contenant des PCB (transformateurs, condensateurs).

La seule dérogation à cette interdiction concerne les appareils (transformateurs électriques, condensateurs) mis en service avant 1987 pour lesquels le fonctionnement reste autorisé jusqu'en 2010 (Directive communautaire, septembre 1996). Pour ces appareils, les opérations de substitution, de décontamination et de régénération des fluides sont strictement réglementées. Seuls des centres agréés par le ministère chargé de l'environnement (MEDD et ADEME 2003) sont habilités à éliminer des déchets contenant des PCB et à substituer, décontaminer et régénérer tout mélange contenant des PCB.

Les fuites, les accidents et la remobilisation à partir de sites contaminés constituent depuis

l'arrêt de l'utilisation des PCB la principale cause de contamination de l'environnement.

Le contexte particulier du bassin de la Seine

Des mesures de PCB effectuées trimestriellement à partir de 1979 sur le littoral français ont montré la très forte contamination de la baie de Seine (RNO, 2002) (Fig. 10), en comparaison des autres estuaires (Loire, Gironde, Rhône).

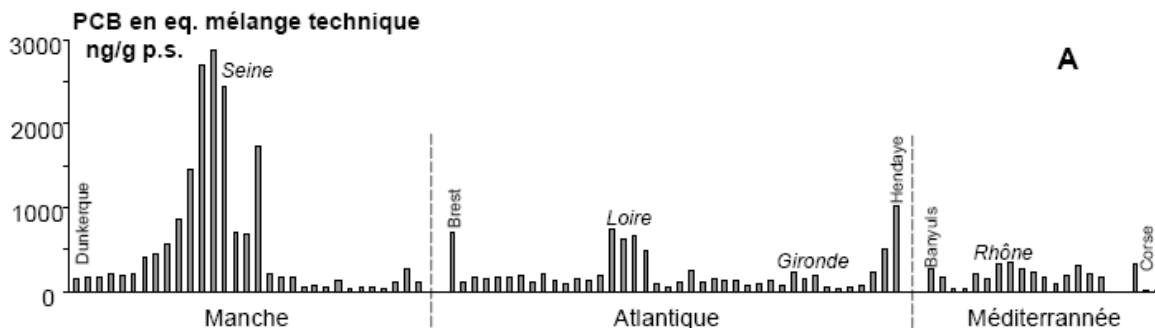


Fig. 10. Contamination du littoral français en PCB, 4^{ème} trimestre 1992, exprimée en équivalent mélange technique dans les moules et les huîtres (repris de RNO 1992). L'intensité de la contamination en baie de Seine, en comparaison des zones estuariennes de la Loire et du Rhône apparaît très nettement

En comparaison des autres fleuves européens soumis à une forte pression industrielle, la Seine apparaît aussi à cette époque comme particulièrement contaminée (Fig. 11), sur la base des concentrations en PCB 153 dans les moules prélevées dans les estuaires.

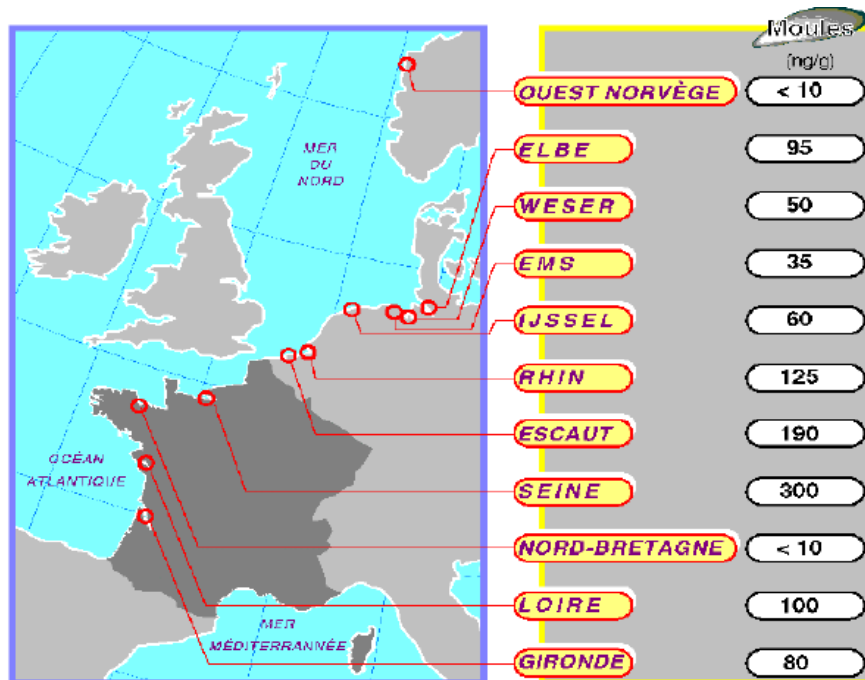


Fig. 11. Ordre de grandeurs de la contamination des grands estuaires nord-européens en 1992 par le CB153 (ng/g.ms). Mesures réalisées dans les moules (repris de RNO 2002)

L'ensemble des mesures de limitation puis d'interdiction des PCB a amené à une diminution des concentrations en PCB dans l'estuaire de la Seine entre 1980 et 2000 (Fig. 12). Toutefois sur les mesures les plus récentes, entre 2002 et 2005, la concentration moyenne, sur des MES,

en PCB totaux était de 227 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ ΣPCB^3 (39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PCB153) (Cailleaud *et al.*, 2007). A titre de comparaison, sur près de 900 échantillons de sédiment provenant de 51 bassins versants aux Etats-Unis, prélevés entre 1992 et 2001 plus de 90 % des échantillons ont des concentrations inférieures à 50 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ $\text{PCB}_{\text{TOT}}^4$ (Philips *et al.*, 2010). Sur l'estuaire de l'Escaut, les sédiments superficiels montraient, en 2000, des concentrations de 183 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ ΣPCB^5 (23,5 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ PCB153) (Covaci *et al.*, 2005). Légèrement auparavant, en 1995 - 1996, au niveau de l'estuaire de l'Ebre, des valeurs très faibles étaient observées : 0,259 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ PCB153 (Fernandez *et al.*, 1999). Sur le Rhin, dans leur évaluation des composés organiques (Laane *et al.*, 2006) ne présentent pas de résultats relatifs aux PCB, ce qui peut laisser penser que les concentrations observées ne constituent plus un enjeu environnemental.

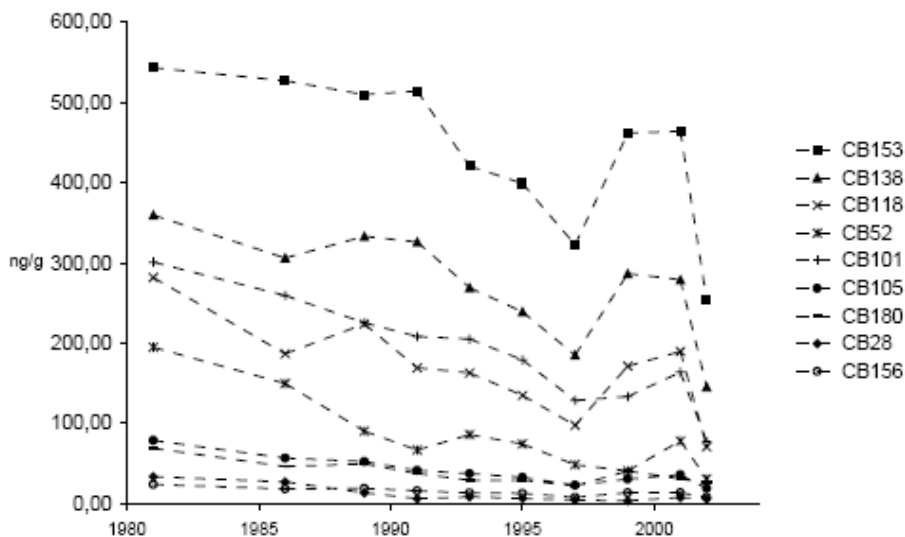


Fig. 12. Evolution de la contamination par les PCB entre 1979 et 1999 dans les moules de l'estuaire de la Seine (repris de Johanson *et al.*, 2004)

Il apparaît donc que le bassin de la Seine a été une source de PCB pour le milieu marin et qu'il reste aujourd'hui une source de contamination de grande ampleur par rapport aux autres fleuves, en particulier européens.

A l'amont de l'estuaire, des analyses de PCB ont été effectuées sur des carottes de Marne et de Seine, encadrant l'agglomération parisienne (Ollivon *et al.*, 2002). Trois carottes ont été prélevées, deux à l'amont de Paris encadrant la confluence Seine – Marne, une à l'aval au niveau de Saint Cloud.

Les carottes ne permettent pas de dater les différents horizons analysés. Une forte contamination est observée sur l'amont de Paris (Seine) alors que la Marne est beaucoup moins contaminée, et les valeurs sur Saint-Cloud sont plus faibles que celles enregistrées à l'amont.

Une diminution des concentrations est observée près de la surface ; plus en profondeur, des valeurs plus élevées sont observées, homogènes sur la profondeur (Saint-Cloud) ou en augmentation avec celle-ci (Port à l'Anglais).

³ ΣPCB = CB 8, 18, 29, 50 + 28, 52, 104, 44, 66, 101, 87, 154 + 77, 118, 188, 153, 105, 138, 126, 187, 128, 200, 180, 170, 195, 206 et 209

⁴ PCBTOT représente la somme des PCB des mélanges techniques Aroclor 1242, 1254, 1260. Sur la base des estimations de (Li *et al.*, 2009) nous pouvons considérer que $\Sigma\text{PCB}/0.5 < \text{PCBTOT} < \Sigma\text{PCB}/0.37$

⁵ ΣPCB = CB 18, 28, 31, 44, 52, 74, 95, 99, 101, 105, 110, 118, 128, 132, 138, 149, 153, 156, 163, 170, 177, 180, 183, 187, 194, 196 et 199

Tableau 5 : Concentrations en $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ PCB153 sur les carottes prélevées en Marne et Seine (repris de Ollivon *et al.*, 2002)

<i>Profondeur (cm)</i>	<i>Saint Maurice</i>	<i>Port à l'anglais</i>	<i>Saint Cloud</i>
0,5	0,76		
1		15,5	
2	1	21,4	5,9
6,5	0,81		
8			16,8
10,5	7,2		
14		19,3	24,2
17	4,2		
24		39,8	
25,5			28,2
34,5		50,3	26,3
42,5			28,9
54,5			28

3.3.2 Evolution temporelle des PCB dans la carotte de Bouafles

Suivi de la tendance temporelle

La période couverte par la carotte de Bouafles 1951 – 2004 permet de suivre à la fois la période d'augmentation de production et de consommation des PCB, sans toutefois remonter aux origines de la commercialisation (1930), et la période de diminution (Fig. 9). Prélevée nettement à l'aval de l'agglomération parisienne et à l'amont de Rouen, elle permet d'intégrer l'ensemble de la signature de l'activité de la zone urbaine. Par rapport aux données provenant de la zone estuarienne présentées précédemment, elle permet de remonter aux pics de production/consommation des années 70, période à laquelle les analyses sur le milieu marin n'étaient pas engagées.

Les profils de la somme des 15 PCB mesurés et du congénère PCB153 sont représentés Fig. 13. Le PCB 153 (5 Cl) peut être considéré comme représentatif des PCB utilisés dans les années 60 – 80, en l'absence d'une connaissance précise des mélanges techniques réellement utilisés. La somme des 15 PCB ($\sum_{15} \text{PCB}$) donne une estimation de la contamination globale du sédiment. Toutefois, une caractérisation fine des mélanges techniques utilisés permettra d'affiner l'estimation de cette contamination globale.

Les deux profils sont d'allure très semblable, montrant une forte croissance au cours des années 50, une période de stabilisation jusqu'au début des années 70, puis une période de décroissance, rapide jusqu'au début des années 80, suivie d'une stabilisation des concentrations, et d'une baisse lente et régulière à partir de 1990. La période du maximum de contamination est caractérisée par une grande variabilité interannuelle des concentrations, pouvant atteindre 30 % (PCB153) ou 25 % ($\sum_{15} \text{PCB}$). En dehors de cette période les évolutions des concentrations sont beaucoup plus continues.

Après le pic observé en 1960, la tendance du PCB 153 est immédiatement à la diminution alors que pour $\sum_{15} \text{PCB}$ la tendance sur la décennie 1960-1970 est moins lisible et la baisse ne démarre nettement qu'à partir de 1970.

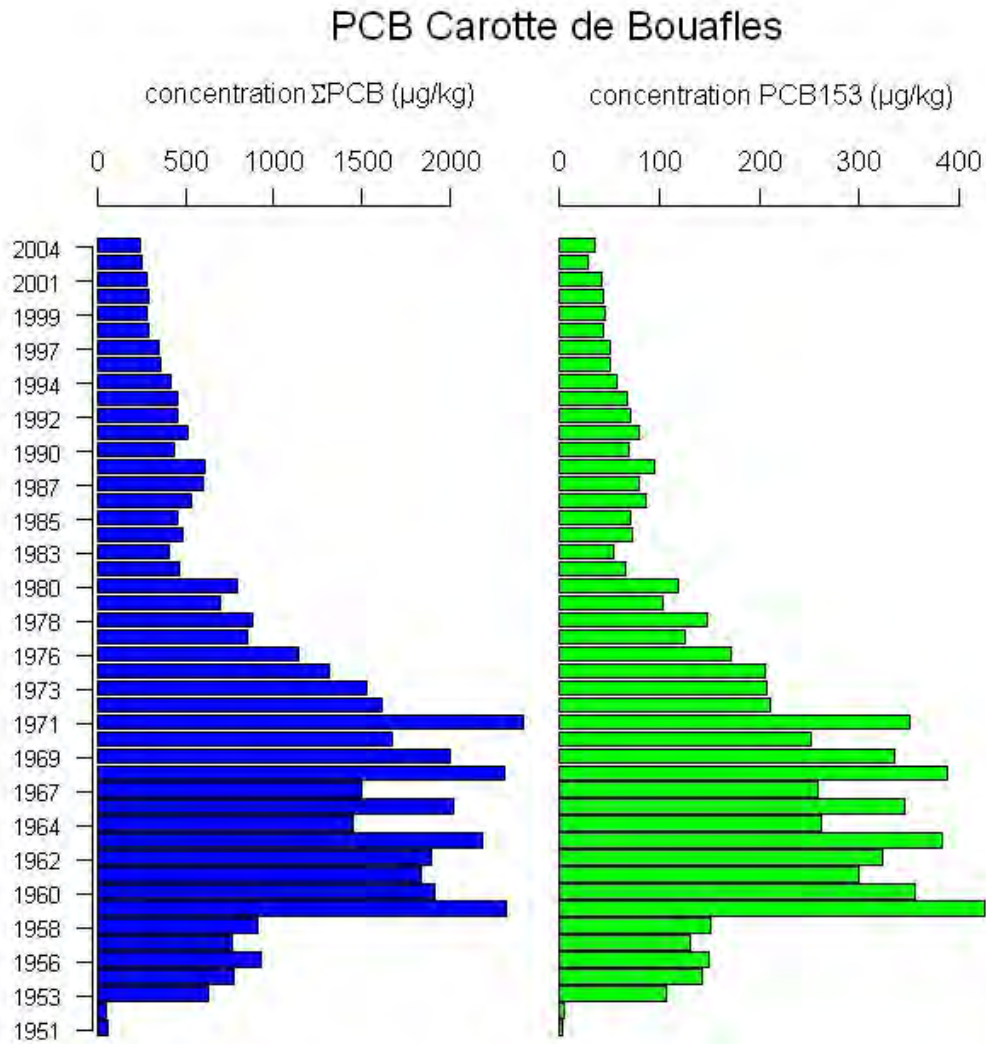


Fig. 13. Profil PCB de la carotte de Bouafles : cumul des 15 PCB analysés et profil en PCB153

Les profils observés peuvent être mis en relation avec les productions et consommations de PCB en France (Fig. 9). Une anticipation est observée par rapport au profil de consommation, avec une montée antérieure à celle de la consommation à l'échelle nationale et une diminution qui commence dès 1971 alors que le maximum de consommation a été évalué à 1975. L'origine de ce décalage doit être trouvée au travers d'un recensement fin des PCB en région Ile-de-France qui reste à effectuer.

Le plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB (Ademe 2003) (Tableau 6) mentionne dans son annexe 10 la liste des entreprises détenant de nombreux appareils contenant des PCB. Elles sont toutes largement implantées en Ile-de-France.

Tableau 6 : Liste des entreprises détenant plus de 300 appareils validés par la commission PCB (Ademe 2003)

Nom	Adresse	Code postal	ville
AREVA	ZA de l'Euze	30200	BAGNOLS SUR CEZE
Electricité de France	22-30, avenue de Wagram	75382	PARIS CEDEX 08
France Télécom	6, place d'alleray	75505	PARIS CEDEX 15
Ministère de la Défense	26, boulevard Victor	00460	ARMEES
PSA Peugeot Citroën	75, avenue de la grande Armée	75116	PARIS
RATP	LAC A2B 54, quai de la rapée	75599	PARIS CEDEX 12
Renault	1, place Georges Besse	F 78288	GUYANCOURT
RFF	Tour Pascal A 6, place des Degrés La défense 7	92045	LA DEFENSE CEDEX
SNCF	163bis, avenue de clichy impasse chalabre	75850	PARIS CEDEX 17
Usinor groupe Arcelor	Immeuble pacific – La défense 7 11-13, cours de Valmy	92800	PUTEAUX

Le Tableau 7 rapporte les vitesses annuelles d'évolution des concentrations de PCB, en considérant qu'elles suivent une cinétique d'ordre 1. Les valeurs observées confirment les analyses des évolutions présentées au paragraphe précédent. Leur comparaison à celles déterminées sur le lac du Bourget (Jung, 2009) traduisent une vitesse d'augmentation des concentrations très rapide ($0,4 \text{ an}^{-1}$ contre $0,18 \text{ an}^{-1}$), une première phase de décroissance plus lente ($-0,11 \text{ an}^{-1}$ contre $-0,19 \text{ an}^{-1}$) et une dernière phase, postérieure à l'arrêt de la consommation des PCB, tout à fait semblable ($-0,05 \text{ an}^{-1}$ contre $[-0,04, -0,07] \text{ an}^{-1}$). La dynamique de contamination/décontamination sur les deux sites apparaît donc très différente, sauf pour la dernière phase où les deux valeurs sont semblables et supérieures aux autres valeurs de la littérature. Dans les sédiments de l'étang de Thau (Léauté, 2008) comme dans ceux du lac Michigan (Schneider *et al.*, 2001), la décroissance des concentrations en PCB est plus lente ($-0,032 \text{ an}^{-1}$ et $-0,027 \text{ an}^{-1}$). Dans son étude portant sur l'analyse des sédiments de 38 lacs aux Etats-Unis, P. Van Metre obtient une valeur médiane pour la constante de diminution des PCB de $-0,035 \text{ an}^{-1}$ sur la période 1965-75 à 1995 (VanMetre et Mahler, 2005).

Tableau 7 : Vitesses de croissance et de décroissance des concentrations en PCB (en an^{-1})

PCB	1953 – 1960	1961 – 1970	1971 – 1980	1990-2004
$\sum_{15} \text{PCB}$	$0,37 (R^2=0,74)$	$0,02 (R^2=0,02)$	$-0,11 (R^2=0,94)$	$-0,05 (R^2=0,88)$
PCB153	$0,4 (R^2=0,70)$	$-0,01 (R^2=0,09)$	$-0,11 (R^2=0,89)$	$-0,05 (R^2=0,91)$

Le Tableau 8 rapporte des valeurs de concentrations observées sur différents sites lacustres – ceux sur lesquels les carottes sont le plus fréquemment prélevées – des rivières et des milieux côtiers. Là aussi les valeurs de la Seine sont bien supérieures à celles de la littérature.

La période observée des maxima (1960 – 1970) est synchrone avec la majorité des carottes datées, provenant pour la plupart de milieux lacustres (Loch Ness (Sanders, 1993), Greifensee

(Zenneg, 2007)). La singularité observée sur le lac du Bourget (Jung, 2009) où deux pics sont observés et décalés vers les années 80 demeure et n'est pas confirmée sur le bassin de la Seine.

Sur le Rhône, les carottes prélevées et analysées récemment (Babut *et al.*, 2010) montrent des concentrations beaucoup plus faibles que sur la Seine, avec un maximum bien marqué à l'amont de Lyon, à peine plus tardif que sur la Seine (1973). A l'aval de Lyon, en raison du fonctionnement hydraulique complexe du Rhône, les profils sont plus perturbés, mais les valeurs observées sont sensiblement plus élevées qu'à l'amont tout en restant sur l'ensemble de la période analysée inférieures à celles de la Seine (Fig. 14).

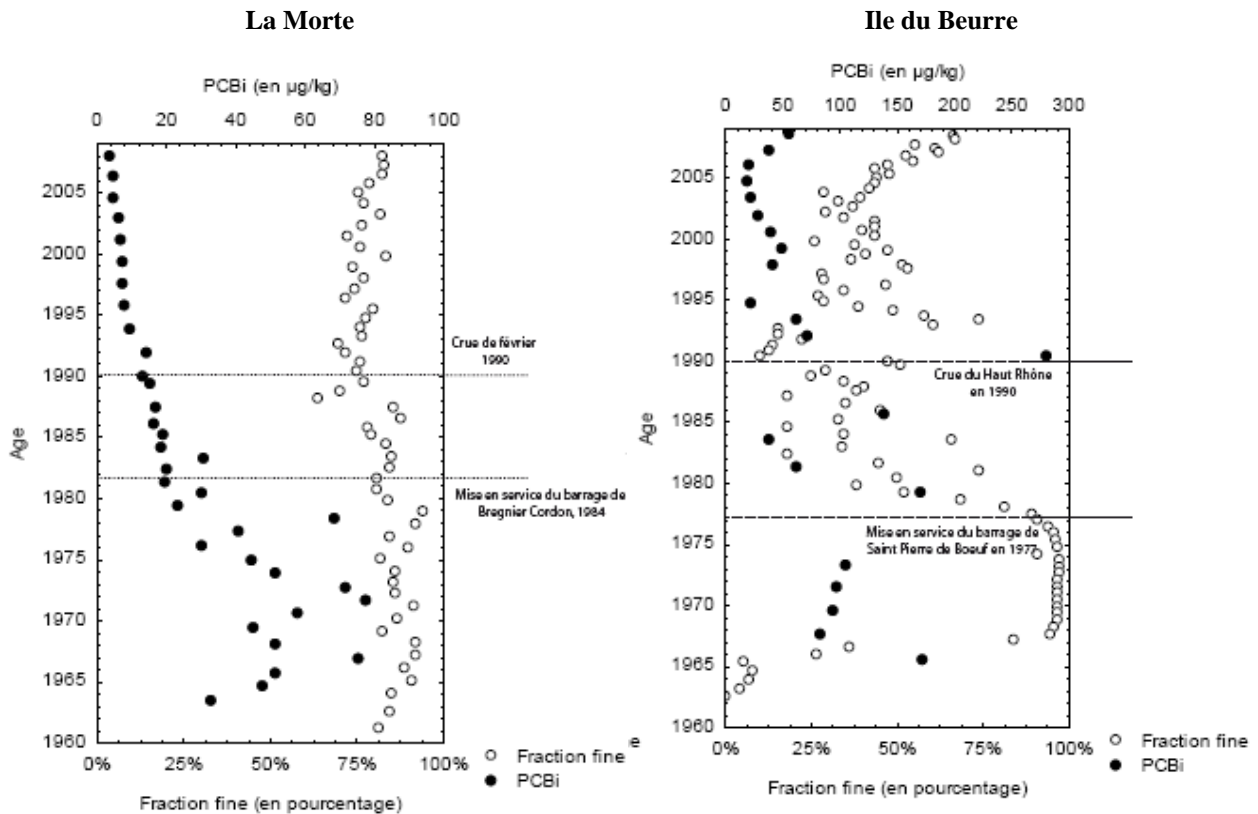


Fig. 14. Profil de PCB (7 PCB indicateurs) sur les sédiments du Rhône, site de la Morte, situé en amont de Lyon et île du Beurre situé à l'aval de Lyon (Babut *et al.*, 2010)

Tableau 8 : Synthèse de contamination aux PCB de milieux lacustres, de rivières et de milieux côtiers (d'après (Jung 2009)). Concentrations en $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{ms}$, flux en $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$

Lacs d'Europe et d'Amérique du Nord

<i>Site</i>	<i>Profondeur (cm)</i>	<i>Année</i>	ΣPCB	<i>Flux ΣPCB</i>	<i>Références</i>
<i>Lac du Bourget^a</i> <i>Carotte G1</i>	0 - 1	2006	62,8	8,7	<i>Jung 2009</i>
	11 - 12	1977	1096,8	171,5	
	18 - 19	1959	825,2	144,8	
	28 - 29	1932	19,62	2,4	
<i>Lac du Bourget^a</i> <i>Carotte B2</i>	0	2007	52	2,9	
	12	1982	1404	147,8	
	31	1933	4,49	0,4	
<i>Lac du Bourget^a</i> <i>Bras de Leysse</i> <i>Aix les Bain, Petit Port</i>	<i>surface</i>		< 40 - 780	<i>nd</i>	<i>Com.pers. CISALB 2008</i>
	<i>-(benne)</i>		73		
<i>Lac d'Annecy^a, France</i>	<i>surface</i>	2008	11 - 1,0	<i>nd</i>	<i>(SILA 2008)</i>
<i>Lac Léman^b</i>	<i>surface</i>	1989	102 - 380	<i>nd</i>	<i>(Grandjean et al.,</i>
<i>Greifensee^a</i> <i>Suisse</i>	1 - 2	1996 - 1999	8,7	0,35	<i>(Zennegg et al., 2007)</i>
	13 - 14	1957 - 1960	158,4	13	
<i>Lac Majeur^c, Italie</i> <i>Sédiment de surface</i> <i>Sédiment de trappe</i>		2004 - 2005	6,8	-	<i>(Castro-Jiménez et al., 2008)</i>
			3,2	-	
<i>Loch Ness^d, Ecosse</i>	0 - 1	1985	~6	-	<i>(Sanders et al., 1993)</i>
	12 - 13	1954	~20	-	
<i>Lac Ontario, USA</i>	<i>surface</i>	1980	-	10-20	<i>(Eisenreich et al., 1989)</i>
		1966	-	40	
<i>Lac Ontario, USA</i>	<i>surface</i>	1990	250	1,92	<i>(Golden et al., 1993)</i>
		1970	800	7,9	
<i>Lac Ontario^e, USA</i>	<i>surface</i>	2002	58,3-63,6	2,09-3,71	<i>(Song et al., 2005b)</i>
	<i>(max)</i>	1960-1970	215-255	6,5-7,9	
<i>Lac Erie^e, USA</i>	<i>surface</i>	2002	23-28,3	1,79-1,92	
	<i>(max)</i>	1980	70	-	
<i>Lac Supérieur^f, USA</i>	<i>surface</i>	2001-1002	1,99-6,50	0,015-0,106	<i>(Song et al., 2004)</i>
<i>Lac Huron^e, USA</i>	<i>surface</i>	2002	7,8-18,7	0,23-0,73	<i>(Song et al., 2005a)</i>
<i>Lac Michigan^e, USA</i>		2002	18,3 - 41,7	0,25-1,14	
<i>Lac Michigan^g, USA</i> <i>Grand Traverse Bay</i>		1998 +/- 4	30	-	<i>(Schneider et al., 2001)</i>
		1972 +/- 4	60	0,9	
<i>Lacs américains</i> <i>(moyenne sur 38 lacs)</i>		1990-2000	43		<i>(VanMetre et Mahler 2005)</i>
		1965-1975	65		
<i>lacs fortement urbanisés</i>		1990-2000	108	<i>nd</i>	
		1965-1975	275		
<i>lacs faiblement urbanisés</i>		1990-2000	15		
		1965-1975	51		

Tableau 8 : Synthèse de contamination aux PCB de milieux lacustres, de rivières et de milieux côtiers (d'après (Jung 2009)). Concentrations en $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{ms}$, flux en $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ (suite)

<i>Rivières fortement anthropisées</i>					
<i>Site</i>	<i>Profondeur (cm)</i>	<i>Année</i>	ΣPCB	<i>Flux ΣPCB</i>	<i>Références</i>
Rhône ^a	2	2005 – 2006	10	nd	(Babut et Miège, 2007)
Canal de Jonage, France	16		128.5		
	44		34.6		
Seine (en amont de Paris)	1	2005 – 2006	56,9	nd	(Ollivon <i>et al.</i> , 2002)
^a	34,5		206,3		
France					
Rhône ^a	2	2005 – 2006	10	nd	(Babut et Miège, 2007)
Canal de Jonage, France	16		128.5		
	44		34.6		
Seine (en amont de Paris)	1	2005 - 2006	56,9	nd	(Ollivon <i>et al.</i> , 2002)
^a	34,5		206,3		
France					
Rhône ^a	2	2005 - 2006	10	nd	(Babut et Miège, 2007)
Canal de Jonage, France	16		128.5		
	44		34.6		
Seine (en amont de Paris)	1	2005 - 2006	56,9	nd	(Ollivon <i>et al.</i> , 2002)
^a	34,5		206,3		
France					
Rhône ^a	2	2005 - 2006	10	nd	(Babut et Miège, 2007)
Canal de Jonage, France	16		128.5		
	44		34.6		
Seine (en amont de Paris)	1	2005 - 2006	56,9	nd	(Ollivon <i>et al.</i> , 2002)
^a	34,5		206,3		
France					

Tableau 8 : Synthèse de contamination aux PCB de milieux lacustres, de rivières et de milieux côtiers (d'après (Jung 2009)). Concentrations en $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$, flux en $\text{ng.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (suite)

<i>Milieux marins – lagunes et baies</i>					
<i>Site</i>	<i>Profondeur (cm)</i>	<i>Année</i>	ΣPCB	<i>Flux ΣPCB</i>	<i>Références</i>
Etang de Thau ^a , France	0 - 1	2004	42	5,9	(Léauté, 2008)
Carotte T12	7 - 8	~1987	81	12,1	
Carotte T11 ^a	0 - 1	2005	6,3	0,4	
	8 - 9	1982-1987	12	0,7	
Lagune de Venise ⁱ Italie	surface	1996 - 1998	44-2049	nd	(Frignani <i>et al.</i> , 2001)
Estuaire de la Mersey ^a , UK	surface profondeur		12,8–14,4 0,13-410	nd	(Vane <i>et al.</i> , 2007)
Détroit de Géorgie ^j , Canada	surface	2004	0,5-2,9	nd	(Johannessen <i>et al.</i> , 2008)
Baie de Narragansett ^k , USA	surface	1997 - 1998	20,8-1760	nd	(Hartmann <i>et al.</i> , 2005)
Baie de San Francisco, USA	0 - 10 60 - 70	1990 1970	13 34	nd	(Davis <i>et al.</i> , 2007)
Hong Kong ^l , Chine	0 - 1 15-16 40-41	2004 1986 1956	1,53 6,23 3,54	nd	(Wei <i>et al.</i> , 2008)
Baie d'Yeongil ^m , Corée	surface	2000	2,85–26,5	nd	(Koh <i>et al.</i> , 2005)
Baie de Tokyo ^a Japon	0 - 2	1993 - 1995 1980	43,8 151	21,9 75,7	(Yamashita <i>et al.</i> , 2000)

^a somme des 7 PCB indicateurs,

^b PCB totaux quantifiés par comparaison à partir d'un mélange d'Aroclors 1242, 1254, 1260,

^c somme des congénères: 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189,

^d somme de 29 congénères,

^e somme de 39 congénères,

^f somme de 19 congénères,

^g somme de 105 congénères,

^h somme des congénères : 28-31, 52, 90-101, 118, 153, 138 et 180,

ⁱ somme des congénères: 8, 28, 52, 77, 101, 118, 126, 153, 138, 169, 180 et 194,

^j somme de 209 congénères,

^k somme de 29 congénères : 8, 18, 28, 29, 44, 50, 66/95, 87, 101/90, 105, 118, 126, 128, 138/163/164, 153, 170/190, 180, 187/182/159, 188, 195, 200, 206 et 209,

^l somme de 12 congénères: 28, 44, 52, 101, 105, 118, 128, 153, 180, 187, 194, 206,

^m somme de 98 congénères.

Distributions des PCB

La Fig. 15 représente l'évolution temporelle des congénères au cours du temps. Elle est présentée sous forme de ratio par rapport au PCB153. La Fig. 16 représente la distribution des PCB, sous une autre forme, à savoir l'évolution de la proportion des congénères en fonction du nombre d'atomes de chlore. A partir du milieu des années 70, la distribution des PCB apparaît extrêmement stable, dominée par les congénères lourds (5 et 6 chlores, pratiquement à proportion égale de l'ordre de 30 %, puis 7 chlores à 20 %). Les congénères dominants sont

alors les PCB 153 et 138. Des variations sont par contre observées sur les périodes plus anciennes, avec une diminution marquée des congénères à 6 chlores et dans une moindre mesure à 5 chlores, une augmentation des composés à 3 mais aussi 7 chlores et une relative stabilité du PCB 194 (8 chlores) et des congénères à 4 chlores. Il est difficile de mettre en évidence une déchloration qui aurait dû se traduire par une augmentation des composés peu chlorés pour les périodes les plus anciennes analysées. Par contre, il est plus probable qu'une évolution des mélanges commerciaux utilisés se soit produite au cours du temps. Cette évolution peut être mise en évidence par les ratios entre congénères pris deux à deux. La Fig. 17 représente au cours du temps l'évolution de la concentration en PCB101 (5 chlores) en fonction de la concentration en PCB 31 (3 chlores). Un très bon alignement est observé pour l'ensemble des mesures sur la totalité de la période à l'exception des années 1960 – 1970, qui sont elles-aussi alignées, parallèles aux autres années, mais décalées. Sur cette période, une autre source de PCB doit être présente, apportant du PCB 101 mais pas de PCB 31.

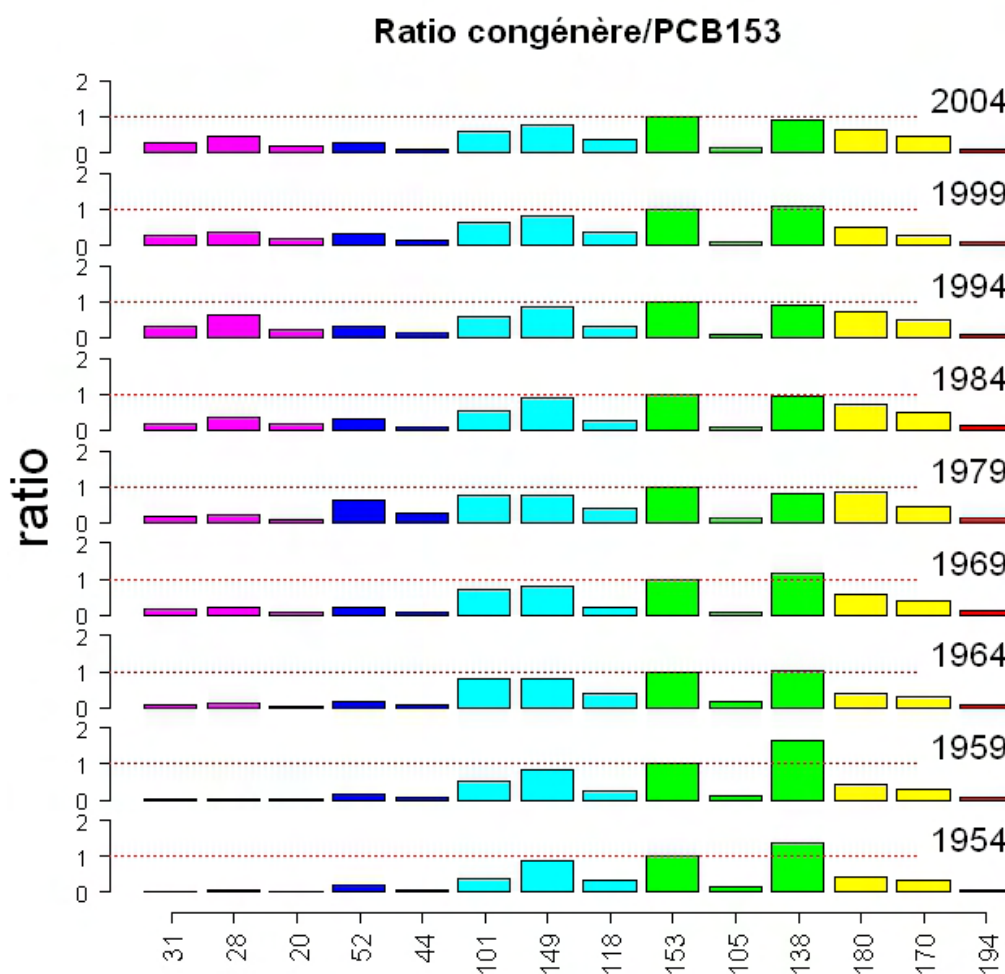


Fig. 15. Evolution au cours du temps de la distribution des congénères des PCB. La distribution est normée par rapport au PCB153. Les couleurs varient en fonction du nombre de chlore (de 3 à 8 chlores)

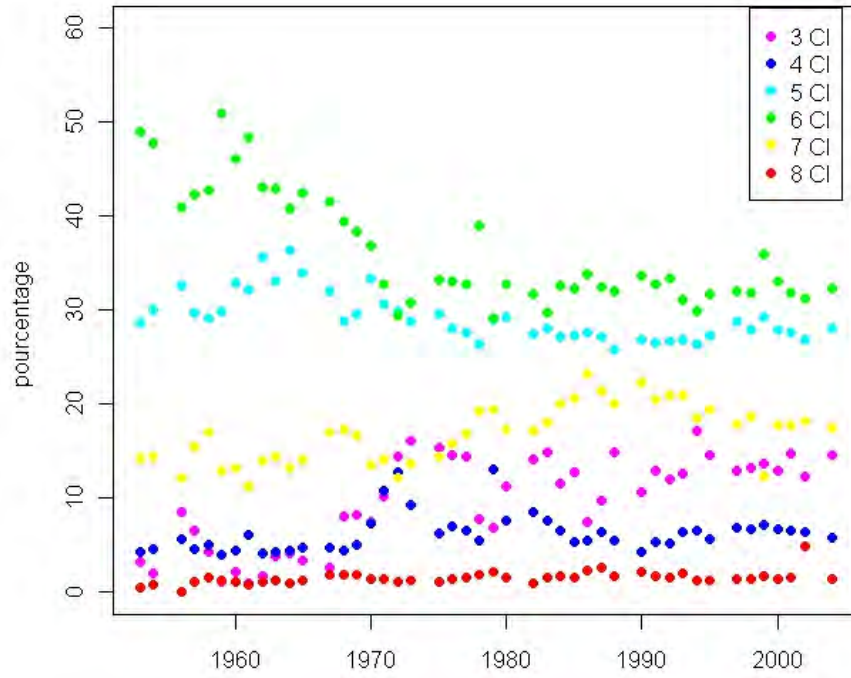


Fig. 16. Proportion en PCB en fonction du nombre d'atomes de chlore exprimés en fonction de la date

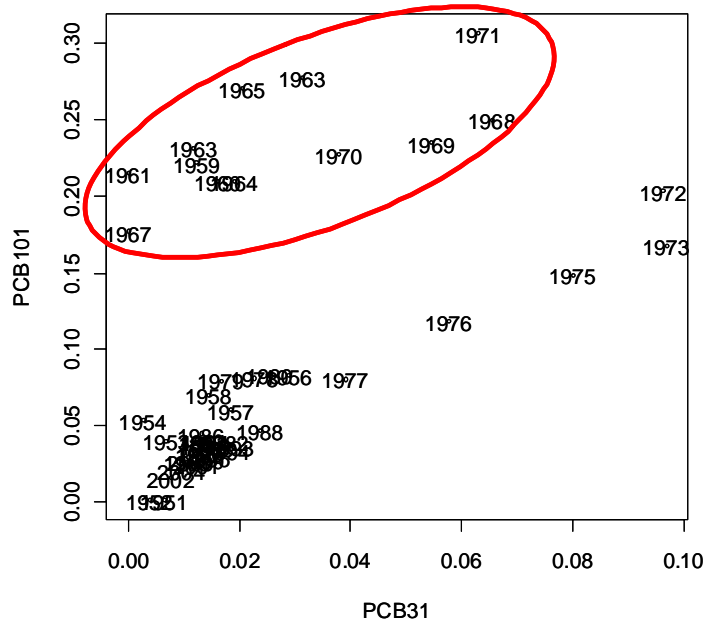


Fig. 17. Evolution du ratio PCB101/PCB31 au cours du temps

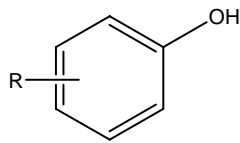
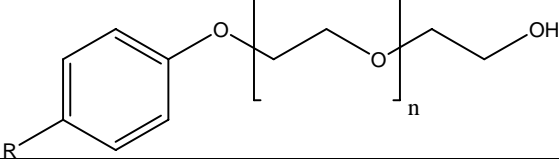
3.4 Suivi temporel des alkylphénols et alkylphénols éthoxylés

3.4.1 Evolution historique de la contamination en alkylphénols

Origines, utilisation et évolution de la production

Les alkylphénols polyéthoxylés (APEO) ont été découverts en 1933 par C. Schoeller (BASF, Allemagne). Ces substances introduites dès 1944 dans certains procédés industriels anglais (Warhurst, 1995) sont reconnues pour leurs propriétés dispersantes, émulsifiantes et mouillantes ; leur production n'a cessé d'augmenter jusque dans les années 2000 (Ying *et al.* 2002 ; Giger *et al.*, 2009). Selon le secteur industriel considéré, ces composés ont été ou sont encore abondamment utilisés dans une très vaste gamme d'applications domestiques et industrielles tels que les détergents, l'industrie textile, le traitement des surfaces mais aussi comme additif de désencrage dans l'industrie papetière (Becue et Nguyen 2005). Selon une étude au Canada, le secteur des produits de nettoyage représentait environ 60 % de l'ensemble du marché canadien (Campbell, 2002). Les APEO les plus largement utilisés sont les nonylphénols polyéthoxylés (NPEO, 80 %) et dans une moindre mesure les octylphénols polyéthoxylés (OPEO, 20 %, Tableau 9).

Tableau 9 : Structures chimiques des nonyl- et octylphénols polyéthoxylés

<i>Alkylphénols</i>	<i>Alkylphénols polyéthoxylés</i>
	
<i>Nonylphénol</i> : R = C ₉ H ₁₉ <i>Octylphénol</i> : R = C ₈ H ₁₇	Avec R = C ₉ H ₁₉ et OP : R = C ₈ H ₁₇ n le nombre d'unité éthoxylate avec APnEOs Si n = 1 : AP1EO, si n = 2 : AP2EO

Selon Berryman *et al.* (2003), la production mondiale d'alkylphénols éthoxylés s'élevait à 300 000 tonnes en 1994 et a été évaluée à environ 500 000 tonnes en 2002 (Ying *et al.*, 2002). Selon Becue et Nguyen (2005), la production européenne s'élevait en 1997 à 82 000 tonnes par an. Faute de données précises sur l'utilisation des APEO en l'Europe, une étude de Fergusson *et al.* (2003) permet d'apprécier l'évolution des ventes d'APEO entre 1955 et 1995 aux Etats-Unis (Fig. 18). Cette figure souligne une augmentation progressive des ventes d'APnEO entre 1955 et 1975 puis une évolution plus importante entre 1975 et 1995.

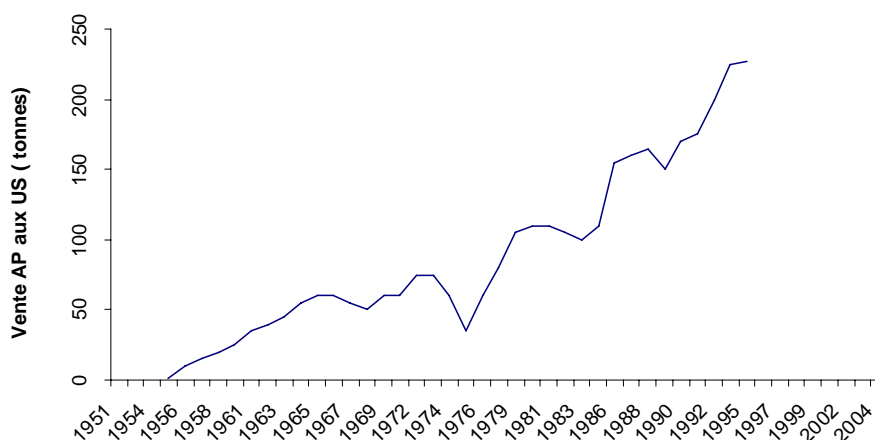


Fig. 18. Vente d'alkylphénols aux US (données tirées de Fergusson *et al.*, 2003)

Les principaux dangers associés aux APEO proviennent de leur dégradation partielle en éthoxylates à chaîne plus courte et de la formation de nonylphénol (NP) et d'octylphénol (OP)

composés plus persistants, bioaccumulables et plus toxiques pour la vie aquatique que leurs précurseurs (Ahel *et al.*, 1994). De nombreuses études ont en effet démontré le potentiel toxicologique de ces deux composés (Jobling *et al.*, 1996 ; Servos, 1999 ; Ying *et al.*, 2002) et l'évaluation des risques effectuée par l'Union Européenne pour le NP a conclu à la présence de risques significatifs pour l'environnement aquatique, les sols et pour les organismes supérieurs par accumulation dans la chaîne alimentaire. Du fait de cette toxicité, une volonté de régulation des NPEO a été mise en place en Europe.

Les premières restrictions d'usage ont émané de la Commission OSPAR en 1992. Cette commission exigeait l'abandon des NPnEO des agents d'entretien domestiques pour 1995, et des agents d'entretien industriels pour 2000 (OSPAR 1992). En 1998, la Commission OSPAR s'est accordée sur l'objectif de cessation des rejets, émissions et pertes de toutes les substances dangereuses dans l'environnement marin d'ici 2020 et a inclus les NPnEO sur la première liste de substances nécessitant une action prioritaire (OSPAR 1998). Depuis lors, le NP a été classé dans le cadre de la Directive Eau de l'Union Européenne comme « substance dangereuse prioritaire ». Plus récemment, la directive 2003/53/CE (18 juin 2003) a fortement restreint la production et l'utilisation des NPnEO au sein de l'UE. Les NPnEO ne peuvent plus être mis en vente ou employé en tant que substance ou constituant de préparation à des concentrations égales ou dépassant 0,1 % en masse. Ceci s'applique aux procédés industriels (nettoyage, usinage des métaux etc.) mais aussi aux utilisations domestiques (cosmétique, produit d'hygiène corporelle, etc.). Suite à cette réglementation et à l'existence de moyen de substitution dans plusieurs secteurs visés par cette Directive, plusieurs rapports indiquent que la production d'alkylphénols a été fortement réduite.

Etude bibliographique de la contamination en alkylphénols

Plusieurs études se sont intéressées à l'évolution de la contamination en alkylphénols dans divers sédiments (Yamashita *et al.*, 2000 ; Isobe *et al.*, 2001 ; Fergusson *et al.*, 2003 ; Peng *et al.*, 2007 ; Moon *et al.*, 2009). Dans le Tableau 10, figurent pour chaque étude, la date d'apparition de la contamination et la date du pic de contamination.

La plupart des études soulignent une apparition de la contamination en nonylphénol entre 1950 et 1965. Selon les auteurs, cette apparition coïncide avec la généralisation des alkylphénols dans l'industrie dans leur pays. Même si l'évolution des profils de contamination est fortement liée à l'industrialisation des bassins versants suivis et à la consommation d'alkylphénols dans le pays concernés, les différentes études révèlent un pic de contamination entre les années 1975 et 2000. Selon les cas, ce pic de contamination est directement lié à l'évolution de l'industrialisation du bassin versant (Peng *et al.*, 2007) ou est le reflet du pic de production-consommation des alkylphénols (Isobe *et al.*, 2001).

Tableau 10 : Contamination historique en alkylphénols

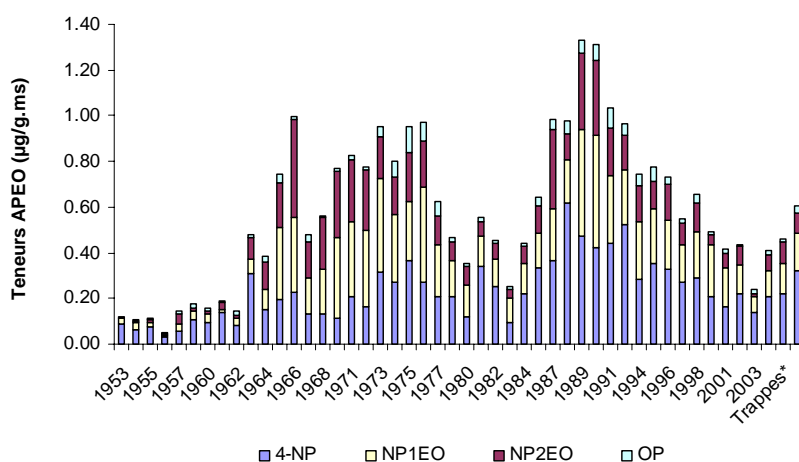
<i>Références</i>	<i>Pays</i>	<i>Sédiments</i>	<i>Apparition contamination</i>	<i>Pic contamination</i>	<i>NP (µg/g.ms)</i>	
					<i>Min</i>	<i>max</i>
<i>Fergusson et al. (2003)</i>	US	<i>Sédiment de baie (estuaire urbanisé)</i>	1955	1990	0,1	40
<i>Yamashita et al. (2000)</i>	Japon	<i>Sédiment de baie Tokyo</i>	1965	1980	< 0,01	5,54
<i>Isobe et al. (2001)</i>	Japon	<i>Sédiment de baie Tokyo</i>	1955-1960	1975	0,07	0,53
<i>Moon et al. (2009)</i>	Corée	<i>Sédiment de baie (baie Massan)</i>	1965-1970	2000 1999		0,11 0,47
<i>Peng et al. (2007)</i>	Chine	<i>Sédiment de baie (estuaire très urbanisé)</i>	< 1974 1949 1950	1985 1990 1970-1975	0,14 0,08 0,13	0,29 0,66 0,70

Dans les horizons les plus récents (globalement de 1990 à 2000), une décroissance des teneurs (Yamashita *et al.*, 2000 ; Isobe *et al.*, 2001 ; Fergusson *et al.*, 2003,) et des flux (lorsqu'ils sont calculés, Peng *et al.*, 2007) est observée. Selon les auteurs, cette décroissance est imputable soit à la mise en place de réglementation (Isobe *et al.*, 2001) soit à une amélioration de la collecte et du traitement des eaux usées. Peng *et al.* (2007) et Moon *et al.* (2009) soulignent en effet que l'efficacité du système d'assainissement est un facteur clé dans la compréhension de l'évolution de la contamination en alkylphénols. Il est en effet communément considéré que les rejets directs d'eaux usées et que les rejets de stations d'épuration sont les sources principales d'alkylphénols dans le milieu naturel (Ying *et al.*, 2002).

D'un point de vue quantitatif, les teneurs en NP varient typiquement entre $< 0,01$ et $40 \mu\text{g/g.ms}$ à travers les différents horizons. Les teneurs maximales en NP varient globalement entre $0,11$ et $5,5 \mu\text{g/g.ms}$, à l'exception de Fergusson *et al.* (2003) qui reportent des teneurs maximales relativement fortes ($40 \mu\text{g/g.ms}$). Isobe *et al.* (2001) indiquent que les sédiments les plus récents présentent des teneurs 8 fois moins contaminées que les teneurs maximales. Selon Fergusson *et al.* (2003) qui a étudié la distribution des NPnEO (de $n = 1$ à $n = 15$), les horizons récents sont dominés par le NP ($> 80 \%$) et dans une moindre mesure par le NP(1-2)EO (8 %) tandis que les NP(4-15) ont une contribution relativement faible.

3.4.2 Evolution de la contamination en alkylphénols sur le bassin de la Seine

L'évolution historique des teneurs ($\mu\text{g/g.ms}$) en NPnEO (NP, NP1EO et NP2EO) est illustrée sur la Fig. 19. La contamination en alkylphénols des sédiments apparaît dès le début des années 1960. Cette contamination coïncide globalement avec leur utilisation courante dans le milieu industriel. Cette contamination apparaît un peu plus tardivement que celles rapportées par Fergusson *et al.* (2001) en 1955 ou par Isobe *et al.* (2001) entre 1955 et 1960 (Tableau 10). Avant 1960, les niveaux observés sont relativement faibles mais supérieurs à la limite de détection ($0,004 < \sum \text{NPEO} + \text{OP} < 0,08 \mu\text{g/g.ms}$). Après une augmentation progressive des teneurs entre 1962 et 1975, une première baisse des teneurs est observée entre 1976 et 1982. Cette baisse est suivie par une seconde augmentation rapide et importante des teneurs jusqu'en 1988, année pour laquelle les teneurs maximales totales ($\sum \text{NP}(1-3)\text{EO} + \text{OP}$) sont observées. En 1988, les teneurs atteignent respectivement $0,47 \mu\text{g/g.ms}$ pour le NP, $0,33 \mu\text{g/g.ms}$ pour le NP1EO, $0,46 \mu\text{g/g.ms}$ pour le NP2EO et $0,06 \mu\text{g/g.ms}$ pour l'OP. Le pic de contamination centré sur les années 1987 – 1992 est probablement à relier à la forte utilisation des alkylphénols dans l'industrie. La comparaison entre les profils de contamination et la courbe de production-consommation (malheureusement non disponible à l'heure actuelle en France) permettrait de confirmer cette hypothèse.



Trappes = matières décantables échantillonnées au moyen de trappes à sédiment au niveau du pont d'Austerlitz au cours de l'année 2007 – 2008 (n = 17)*

Fig. 19. Evolution historique des teneurs ($\mu\text{g/g.ms}$) en alkylphénols

Après 1988, les teneurs en alkylphénols ont considérablement diminué et semblent se stabiliser aux alentours de $0,40 \mu\text{g/g.ms}$ ($\Sigma \text{NP}(1-3)\text{EO} + \text{OP}$). Ce niveau de concentrations est de 3 à 4 fois plus faible que les teneurs maximales, mais apparaissent légèrement plus faibles que des teneurs mesurées récemment sur les particules sédimentables en Seine (2007 – 2008, Gasperi 2010 – données non publiées). La diminution marquée des teneurs entre 1988 et 2004 serait imputable à la mise en place dès 1992 des premières restrictions visant à éliminer les d'alkylphénols dans la formulation de détergents domestiques et industriels (OSPAR, 1992). Il est imaginable que ces restrictions ont eu des répercussions immédiates et/ou à très court terme sur la consommation des alkylphénols dans le secteur des détergents puisque des solutions alternatives (éthoxylates d'alcool selon Commission OSPAR, 1992) n'engendrant pas de surcoût important de production par rapport aux NPnEO (20 – 40 %) étaient déjà disponibles (Campbell, 2002).

A l'heure actuelle, aucune explication claire n'est avancée pour expliquer la diminution des teneurs entre 1977 et 1987. Cette diminution, qui doit être confirmée avec l'évaluation des flux annuels, serait la résultante de facteurs multiples tels que la diminution de la consommation des alkylphénols, un ralentissement de l'industrialisation du bassin de la Seine, ou encore une amélioration du système d'assainissement (collecte et/ou épuration) de l'agglomération parisienne. Des études complémentaires devraient permettre de confirmer certaines de ces hypothèses.

Contrairement aux HAP, PCB ou PBDE, l'identification des sources de contamination des alkylphénols est difficilement envisageable.

3.5 Suivi temporel des PBDE

3.5.1 Evolution historique de la contamination en PBDE

Origines et sources des PBDE

Les PBDE sont des retardateurs de flamme bromés utilisés pour limiter les risques de propagation d'incendie dans les matériaux synthétiques (plastiques, mousses, résines...) utilisés pour de nombreux usages (ordinateurs, télévisions, revêtement, textile...). Ils sont produits et utilisés depuis les années 70. Les PBDE sont des additifs, c'est-à-dire qu'ils sont mélangés lors de la fabrication et peuvent donc être libérés lors de l'utilisation, du vieillissement ou de la mise au rebut de l'objet et se retrouver dans l'environnement.

Trois grandes familles de mélanges de PBDE ont été commercialisées, à savoir les mélanges Penta-, Octa- et DécaPBDE (La Guardia *et al.*, 2006). Ils se distinguent les uns des autres par des compositions, qui font intervenir des congénères particuliers. La Fig. 20 permet de comparer ces différences pour six mélanges commerciaux parmi les plus utilisés dans le monde. Ainsi, les mélanges de type PentaBDE (DE71 et Bromkal70) se caractérisent par la présence des BDE47, -100, -99 et dans une moindre mesure de BDE154. Les mélanges OctaPBDE (DE79 et Bromkal79) contiennent préférentiellement les BDE154, -153, -183, -197, -203, -196 et -207. Les mélanges DécaBDE (Saytex et Bromkal82) sont constitués quasi exclusivement de BDE209 et de traces de BDE206. A partir des rapports entre les congénères BDE47, -99 et -100, il est possible d'identifier les utilisations passées de mélanges PentaBDE (Hites, 2004).

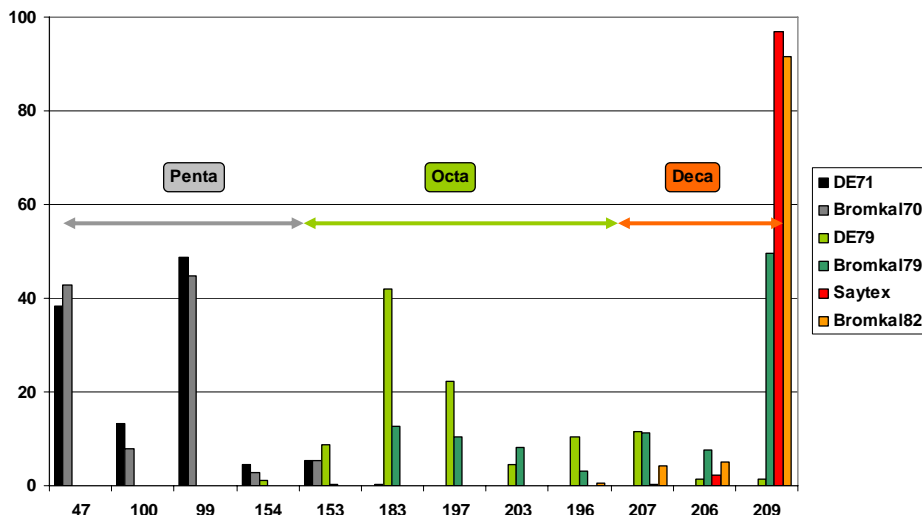


Fig. 20. Composition des principaux mélanges commerciaux de PBDE d'après La Guardia et al. (2006)

Les données disponibles en Europe pour la consommation en PentaPBDE montre une augmentation jusqu'en 1993 puis une diminution sensible (Fig. 21). A contrario la production mondiale en PBDE ne cesse d'augmenter depuis 1995 (Fig. 21). En 1999, la demande mondiale en PBDE était estimée à 67 000 tonnes, dont plus de 80 % pour le décaBDE. Une restriction de l'usage des PBDE (du tétra à l'octaBDE) a été initiée par l'Union Européenne dès 2004. Elle limite la quantité de ces composés à 0,1 % de la masse de chaque produit manufacturé mis sur le marché (Directive 2003/11/EC et Amendement 76/769/EEC).

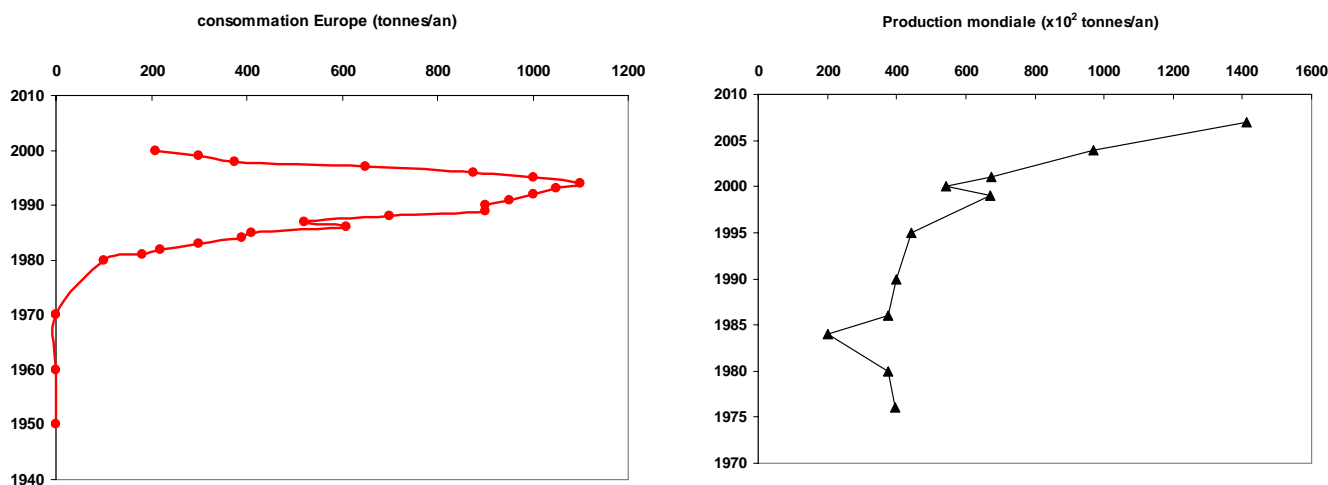


Fig. 21. Evolution de la consommation en mélange PentaBDE en Europe (1950-2000) d'après Prevedouros et al. (2004) et de la production mondiale en PBDE

La contamination en PBDE dans les archives sédimentaires

Actuellement, en France, seules deux études sont disponibles sur les PBDE dans des archives sédimentaires : l'une sur l'étang de Thau (Hong et al., 2009), l'autre sur le lac du Bourget (Jung, 2009). D'après Jung (2009), le composé BDE209 est majoritaire et présente une forte augmentation dans les sédiments de surface. Entre 1997 et 2006 les concentrations en BDE209 ont été multipliées par 9 passant de 2,7 à 24,7 µg/kg.ms. Par contre, pour la somme des 8 autres PBDE (BDE28, -47, -100, -99, -154, -153, -183 et -205), aucune tendance nette n'est observée. Leur concentration reste quasiment constante, avec une valeur moyenne de 2,5 µg/kg.ms sur la période étudiée (Fig. 22). Les niveaux observés dans les sédiments de surface

de l'étang de Thau sont, pour l'ensemble des congénères, inférieures aux limites de détection (Hong *et al.*, 2009). Cependant, les moules de l'étang de Thau dénotent de la présence de PBDE dans l'étang, elles contiennent entre 0,63 et 1,44 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ pour ΣPBDE (Hong *et al.*, 2009). Johansson *et al.* (2006) ont constaté sur les moules de l'estuaire de la Seine, une diminution des teneurs en PBDE depuis le début des années 1990 pour tous les congénères, sauf le BDE209, peu présent dans les moules (Fig. 22).

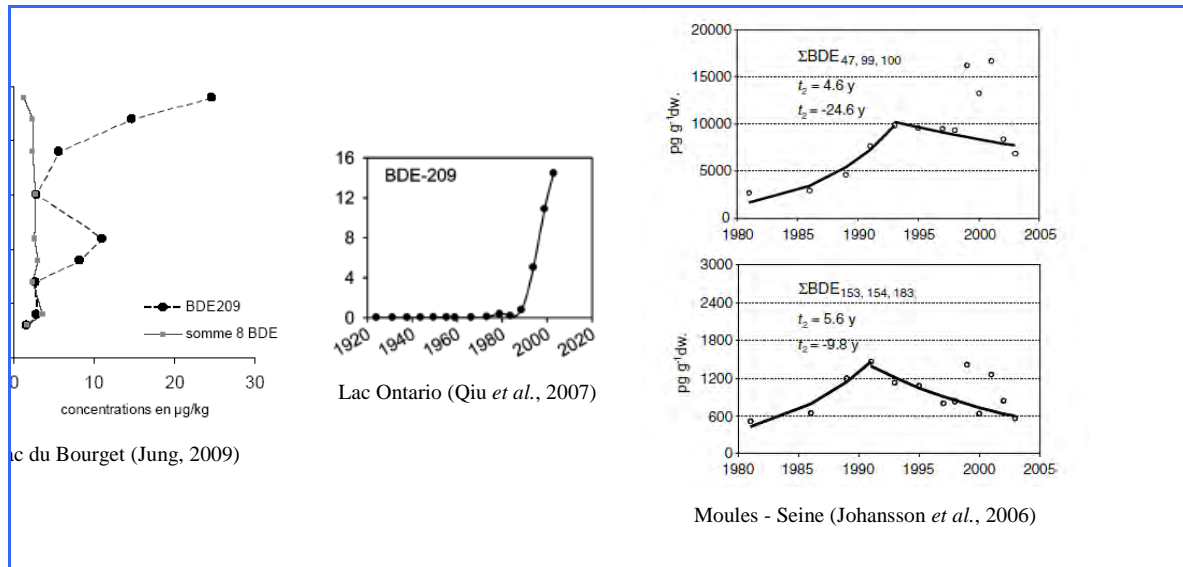


Fig. 22. Profils de PBDE dans des archives sédimentaires et dans les moules de l'estuaire de la Seine

Au niveau international, des études sur les grands lacs américains, Michigan et Huron (Song *et al.*, 2005a), Ontario et Erié (Qiu *et al.*, 2007 ; Song *et al.*, 2005b) et Supérieur (Song *et al.*, 2004) ont mis en évidence des teneurs comprises entre des valeurs inférieures aux limites de détection ($< \text{LD}$), pour les échantillons antérieurs à 1970, à quelques dizaines de $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ pour les strates superficielles les plus récentes (Tableau 11). Seuls les résultats sur le lac Ontario (pour deux carottes) mettent en évidence une contamination plus marquée de l'ordre de 250 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ (Song *et al.*, 2005b). Zegers *et al.* (2003) indiquent également des teneurs élevées en Norvège dans un fjord à Oslo, à 100 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ pour les dernières strates, mais les résultats sont normalisés au carbone organique sans qu'il soit possible de revenir à des teneurs en $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$.

La Fig. 23 montre les profils obtenus par Song *et al.* (2004) sur plusieurs carottes échantillonnées sur le Lac Supérieur. Ces résultats soulignent bien l'importance du BDE209, dont la teneur est près de 10 fois supérieure à la somme des autres BDE avec une augmentation régulière sur les sédiments récents.

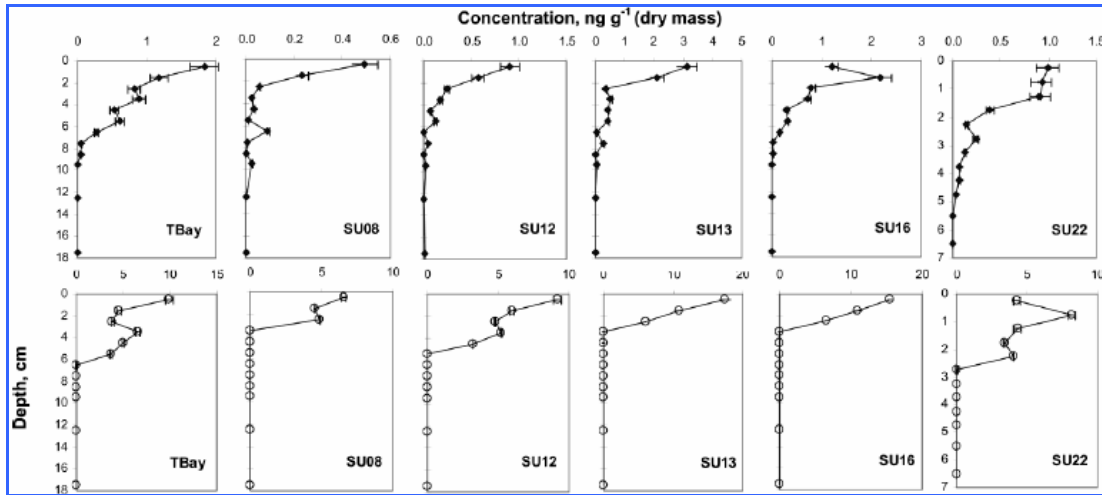


Fig. 23. Evolution des PBDE dans les sédiments du lac Supérieur (SU) d'après Song et al. (2004) – Σ PBDE sans BDE209 (●) et BDE209 (○)

Tableau 11 : Synthèse bibliographique des teneurs en PBDE ($\mu\text{g}/\text{kg.ms}$) dans des échantillons de carottes de lacs, rivières ou estuaires

Origine	Période	Σ PBDE ($\mu\text{g}/\text{kg.ms}$)	BDE209 ($\mu\text{g}/\text{kg.ms}$)	Références
Etang de Thau (Sédiments de surface)	2004	<LD	<LD	Hong et al. (2009)
Baie de Massan (Corée du Sud)	2006	3,5-24,9	3,3-23,7	Hong et al. (2009)
Lac du Bourget	1985-2006	5,2-30	2,7-25	Jung (2009)
Lac Maggiore (Italie et Suisse)	1982-2005	2,1-18,6	2,1-15,3	Guzella et al. (2008)
Baie de Tokyo (Japon)	1915-2000	0,1-88,5	0,1-85	Tanabe (2008)
Lac Ontario	1920-2004	<LD-17	<LD-14	Qiu et al. (2007)
Lac Supérieur (USA)	1840-2000	<LD-23	<LD-20	Song et al. (2004)
Lac Michigan	1840-2000	<LD-52	<LD-50	Song et al. (2005a)
Lac Huron (USA)		<LD-23,5	<LD-20	
Lac Ontario	1950-2002	<LD-258	<LD-250	Song et al. (2005b)
Lac Erié (USA)		<LD-63	<LD-60	
Norvège	1975-2000	0,16-3,14	0,044-2,63	Hites (2004)
Mer Baltique	1939-1987	0,009-0,52	Pas mesuré	Hites (2004)
MES de la rivière Niagara	1980-2002	4-34	4-20	Marvin et al. (2007)
Lac Woserin (Allemagne) ⁽¹⁾	1828-1997	<LD-22	<LD-10	Zegers et al. (2003)
Fjord d'Oslo (Norvège) ⁽¹⁾	1946-1999	<LD-120	<LD-100	Zegers et al. (2003)
Rivière Perle (Chine)	1 avant 1990	2,85-5,3 ⁽²⁾	0,43-0,63	Chen et al. (2007)
	après 1990	0,07-0,93 ⁽²⁾	1,11-6,8	
	2 avant 1990	1,2-7,0 ⁽²⁾	2,0-3,3	
	après 1990	1,5-5,8 ⁽²⁾	2,5-13,9	
	3 avant 1990	0,01-0,13 ⁽²⁾	0,1-1,6	
	après 1990	0,03-0,63 ⁽²⁾	2,4-61,5	
Estuaire rivière Perle (Chine)		0,04-94,7	0,4-73,40	Mai et al. (2002)

1 : les teneurs sont normalisées au carbone organique ; 2 : fait référence à la somme de tous les congénères sauf BDE209

3.5.2 Evolution de la contamination en PBDE sur le bassin de la Seine

Le suivi temporel en PBDE

Les teneurs en PBDE ont été mesurées sur la période 1957 – 2004 (35 échantillons). Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ (Fig. 24). Systématiquement, huit congénères ont été mesurés (BDE28, 47, 100, 99, 154, 153, 183 et 209). Ces congénères ont été choisis car ils

sont représentatifs des différents mélanges de PBDE qui ont été commercialisés depuis le début des années 1970, à savoir les mélanges Penta-, Octa- et DécaPBDE (La Guardia *et al.*, 2006).

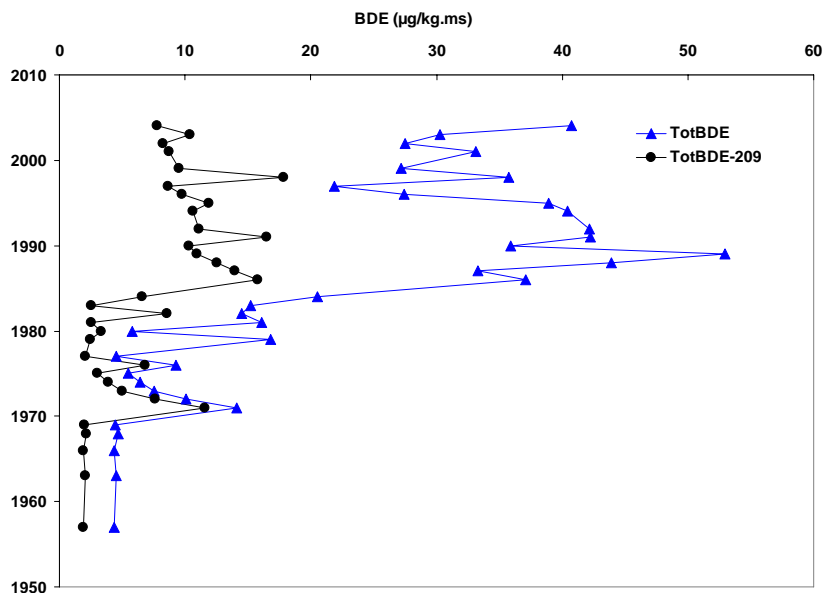


Fig. 24. Evolution historique des PBDE dans la carotte de Bouafles

Les teneurs totales en PBDE (Σ_8 PBDE) s'échelonnent entre 4 et 53 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$. Le profil observé fait apparaître plusieurs tendances (Fig. 24). Entre 1957 et 1970, période durant laquelle les PBDE n'étaient pas encore commercialisés, aucune contamination en PBDE n'est observée. Les niveaux correspondent à la somme des limites de détection de chaque congénère. Toutefois, des épisodes ponctuels de contamination ont été rapportés précédemment pour des échantillons de sédiments correspondant aux années 30 et 50 (Nylund *et al.*, 1992 ; Hassanin *et al.*, 2004). Il s'agit là plus de valeurs erratiques que d'une véritable tendance. Sur le bassin de la Seine, les premiers effets de la contamination par les PBDE sont observés dès 1972, avec un pic à 15 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$. Après ce premier pic, le niveau observé chute alors pour se rapprocher de celui observé avant 1970. Cette période coïnciderait avec l'apparition des PBDE, comme retardateur de flammes, même si pour certains auteurs leur utilisation pourrait être antérieure à 1970 (Hassanin *et al.*, 2004). Les (rares) données disponibles sur la production et/ou l'utilisation des PBDE considèrent cependant que la mise sur le marché des PBDE daterait effectivement du début des années 70 (Prevedouros *et al.*, 2004, Fig. 21).

Une tendance à la hausse des concentrations des PBDE dans l'environnement à partir de la fin des années 1980 et jusqu'au milieu des années 1990 est ensuite observée dans les sédiments pour atteindre un maximum en 1989, avec une teneur de 53 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$. Entre 1985 et 1995, les teneurs se stabilisent à environ 40 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$. Depuis cette période, les teneurs mesurées oscillent autour de cette valeur (entre 22 et 41 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$), sans qu'aucune tendance nette ne se dégage. Plus récemment un suivi de la contamination des MES sédimentables, prélevées par trappes à sédiments au niveau des ponts d'Austerlitz et d'Asnières entre octobre 2007 et octobre 2009, confirme que nous serions toujours dans ce « plateau » (Gasperi 2010 – données non publiées). En effet, les teneurs observées sont comprises entre 20 et 350 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$, avec une médiane à 55 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ (n=19). Cette dernière valeur est sensiblement plus élevée que celles de nos dernières observations en 2004. En comparant le profil des PBDE obtenu pour la carotte de Bouafles à ceux des archives sédimentaires de la bibliographie (typiquement celui du Lac supérieur, Fig. 23, Song *et al.*, 2004), un profil

globalement identique pour les congénères des mélanges Penta- et OctaBDE est observé. Toutefois, le « plateau », vers 30 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$, observé depuis 1985, semble une particularité du Bassin de la Seine. Généralement, l'évolution de la somme des PBDE est identique à celle du BDE209, qui croît fortement depuis les années 90 induisant une augmentation quasi exponentielle de la somme des PBDE dans les carottes de sédiments (Fig. 22).

Les valeurs en PBDE sur Bouafles sont relativement comparables à celles rencontrées dans la littérature pour des carottes de sédiments lacustres ou de rivières. Bien que d'une étude à l'autre le nombre de congénères suivis diffère au gré des évolutions analytiques, avec ou non la prise en considération du BDE209 par exemple (Hites *et al.*, 2004), ou des objectifs. Les résultats demeurent comparables les uns avec les autres, car les congénères participant majoritairement de la contamination en retardateur de flammes bromés sont toujours les mêmes, c'est-à-dire les BDE47, -99, -100, -153, -154, -183 (parfois) et le BDE209. Leurs contributions relatives seront évoquées lorsque les aspects liés à l'origine de la contamination seront discutés.

Origine de la contamination

Etude des distributions

A l'instar des HAP, une classification ascendante hiérarchique sur l'ensemble des teneurs individuelles distingue deux périodes (Fig. 25) ; la première couvre de 1957 (année des premières mesures) jusqu'à 1985 alors que la deuxième s'étend de 1986 à 2004 (date de notre dernière observation). Pour la période 1957 - 1986, la médiane de la $\Sigma_8\text{PBDE}$ est de 7,5 $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ et les teneurs sont comprises entre 4,4 (min) – 37 (max) $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$. Pour la seconde période, les teneurs caractéristiques sont de 36 (22 – 53) $\mu\text{g}/\text{kg.ms}$ pour la médiane et les valeurs minimales et maximales respectivement.

La première période (1957 – 1985) correspondrait à la mise sur le marché des PBDE, à leurs premières utilisations et, rapidement, aux premiers transferts vers l'environnement. La seconde période (depuis 1986) coïnciderait avec l'augmentation de leur consommation et donc leur accumulation dans l'environnement. Ces observations sont relativement cohérentes avec les données de consommation et de production des PBDE (Fig. 21).

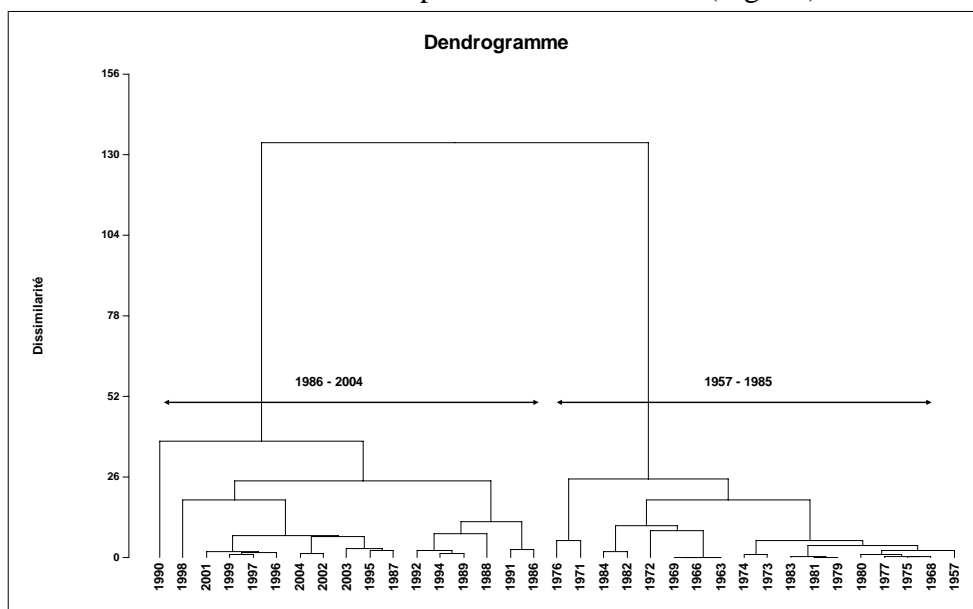


Fig. 25. Dendrogramme basé sur les teneurs individuelles en PBDE

En s'intéressant aux compositions des différentes strates, il apparaît que la contamination par les PBDE sur le bassin de la Seine provient de l'utilisation passée de mélanges commerciaux

Penta-, OctaBDE et de celle plus récente de mélanges DécaBDE comme l'illustre la Fig. 26, qui s'appuie sur les distributions des huit PBDE. Le BDE209 est majoritaire, depuis 1985, il représente près de 66 % (en médiane) de la $\Sigma 8$ PBDE ; avant 1985 il ne représentait que 42 % du total. Le Tableau 11 souligne la forte contribution du BDE209 dans les archives sédimentaires et dans les MES récemment échantillonnées. D'ailleurs, la grande majorité des études recensées montrent que ce congénère représente plus de 90 % du total des PBDE. En ce sens, nos résultats sur Bouafles sont singuliers. Les dernières campagnes sur les trappes à sédiments corroborent les résultats de notre synthèse bibliographique, le BDE209 compte pour près de 90 % du total des PBDE (Gasperi 2010 – données non publiées).

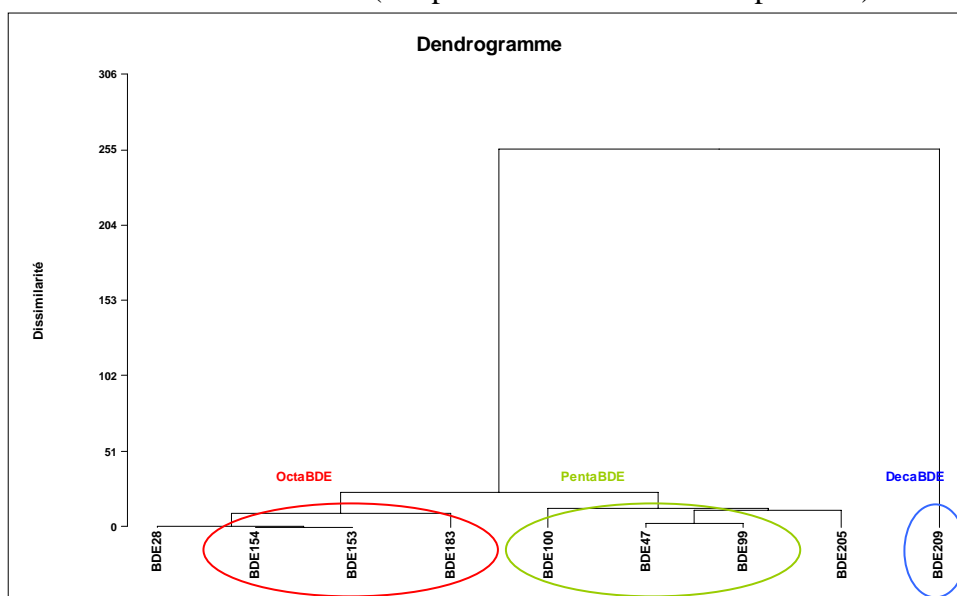


Fig. 26. Dendrogramme basé sur les distributions des PBDE

4 Conclusions

La datation des carottes dans le site granitique du Lac de Pannecière, donc à forte concentration naturelle en thorium et en uranium, s'est révélée un vrai challenge. In fine, la sédimentation issue de l'Yonne depuis 1950 a été échantillonnée (PAN4 et PAN5). Une carotte (PAN2) représente la sédimentation de l'Oussière, un affluent avec une occupation des sols différente de celle de l'Yonne. Enfin une carotte (PAN1) représente la sédimentation de l'ensemble du bassin versant du Lac. Le contrat a donc été bien rempli. Ces archives sont disponibles pour des analyses de micropolluants. Un nouvel échantillonnage dédié peut aussi être envisagé.

Les analyses de polluants organiques persistants dans les archives sédimentaires constituent un grand progrès dans la compréhension des évolutions temporelles de ces micropolluants. Les profils historiques obtenus sont spécifiques à chaque famille de composés, et dépendent de leur utilisation, production et réglementation. Pour mieux comprendre ces profils, il faudra les confronter aux données de production et de consommation, pas toujours faciles à obtenir, mais il est aussi nécessaire de les relier à l'histoire du bassin versant de la Seine, à savoir son industrialisation et son urbanisation.

5 Références

- Ahel M, Giger W. et Koch M. (1994). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research* 28, 1131-1142.
- Appleby, P. G., P. J. Nolan D., W. Gifford, M. J. Godfrey, F. Oldfield, N. J. Anderson & R. W. Battarbee, (1986). ²¹⁰Pb dating by low background gamma counting. *Hydrobiologia* 143: 21–27
- Atkinson R, D. L. Baulch R. A. Cox, R. F. Hampson J. A. Kerr, M. J. Rossi et J. Troe (1996). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement V: IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment* 30(22): 3903-3904.
- Ayrault S, Bonté P, Roy-Barman M, Le Cloarec MF, Lefèvre I, Priadi C, Carbonaro-Lestel L, Mouchel JM, Eurin J, Tamtam F, Dinh T, Lorgeoux C, Jung S, Tassin B, Moilleron R, Le Bot B et Göpel C (2009). Archives sédimentaires, empreinte chimique historique du développement du bassin, Rapport d'activités PIREN-Seine, 19 p.
- Ayres R.U. et Ayres L.W. (1999) Accounting for resources, the life cycle of materials, Publ Edward Elgard, Cheltenham UK, 280 p.
- Babut M, Miege C, Roy A, Lopes C, Coquery M, Roger M.C, Motte B, Desmet M, Roux G, Persat H, Lefevre I, Bonte P. Mahler B. et Van Metre P. (2010) Transferts de contaminants hydrophobes du sédiment au biote : construction de modèles dans une perspective de gestion. Rapport final 2008-2009 Zone atelier Bassin du Rhône (ZABR).
- Becue A et Nguyen R (2005). Etude de l'analyse des alkylphénols. In: INERIS (Ed.). Ministère de l'écologie et du développement durable, 34 p.
- Belkessam L (2004). Sites et sols pollués par les HAP. Etat des connaissances et besoins de recherches, Rapport CNRSSP/04/11, 34 p.
- Berryman D, Houde F, Deblois C et O'Shea M (2003). Suivi des nonylphénols éthoxylés dans l'eau brute et l'eau traitée de onze stations de traitement de l'eau potable au Québec. Ministère de l'environnement du Canada, Quebec, 32 p.
- Blanchard M, Teil MJ, Ollivon D, Garban B, Chestérikoff C et Chevreuil M (2001). Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France), *Water Resources* 35(15), 3679–3687.
- Bletchly J.D. (1984) Polychlorinated biphenyls. Production, current use and possible rates of future disposal in OECD member countries. In Barroo, M.C, Köneman, H. Wissen R. (eds)/Proceedings of PCB seminar, Ministry of Housing, Physical Planning and Environment.
- Bonte P., Le Cloarec M.-F., Sornein M. O., Lefèvre I., Tessier L., Desalle T., Mouchel J.-M., Ayrault S. (2004) Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique. Piren-Seine, Rapports d'activité 2003.
- Bodiguel X, Tronczynski J, Loizeau V, C. Munsch, N. Guiot, A.M. Le Guellec, N. Olivier, F. Roupsard, C. Mellon *et al*, Classical and novel organohalogen compounds (PCBs and PBDEs) in hake (*M. merluccius*, L.) from Mediterranean and Atlantic coasts (France). 2nd Conference on Environmental Toxicology, 2008 Environmental toxicology 110, 157-166.
- Borja J, Taleon D.M, Auresenia J. et Gallardo S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* 40, 1999-2013.

- Bouchez M, Blanchet D, Haeseler F et Vandecasteele JP (2006). Polycyclic Aromatic hydrocarbons in the environment, microbial degradation. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 51(6), 797-828.
- Breivik K, Sweetman A, Pacyna J.M. et Jones K.C. (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment* 290, 181-198.
- Brignon JM (2006) HAP, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France (mise à jour du 03/04/2006). *Rapport Inéris*, 45 p.
- Brubaker W.W. et Hites R.A (1998). OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Journal of Physical Chemistry A* 102, 915-921.
- Cambray, R. S., Playford, K. and Carpenter, R. C. (1989). Radioactive fallout in air and rain: results to the end of 1988. UK Atomic Energy Authority Report AERE-R 10155, HMSO.
- Campbell P (2002). Alternatives to Nonylphenol Ethoxylates - Review of Toxicity, Biodegradation & Technical-Economic Aspects. *Report Environment Canada*, 79 p.
- Carpentier S, Moilleron R, Beltran C, Herve D et Thévenot D (2002). Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *Science of Total Environment* 299, 57-72.
- Charriau A, Bodineau L, Ouddane B et Fischer JC (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in sediments of the Upper Scheldt River Basin: contamination levels and source apportionment. *Journal of Environment Monitoring* 11, 1086-1096.
- Chen SJ, Luo XJ, Lin Z, Luo Y, Li KC, Peng XZ, Mai BX, Ran Y et Zeng EY (2007). Time trends of polybrominated diphenyl ethers in sediment cores from the Pearl river estuary, south China. *Environmental Science & Technology* 41, 5595-5600.
- CITEPA : <http://www.citepa.org/pollution/sources.htm> consulté en janvier 2010
- Colombo JC, Pelletier E, Brochu C et Khalil M (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.
- Covaci, A, Gheorghe, A, Voorspoels, S, Maervoet, J, Steen Redeker, E, Blust, R, Schepens, P. (2005). Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt River (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environment International* 31, 367-375.
- De Voogt, P. et Brinkam U.A. Th. (1989). Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls, in *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphtalenes, dibenzodioxines and related products*, 2nd fully revised edition, *Topics in environmental health Volume 4*(1), 3-45.
- Ferguson PL, Bopp RF, Chillrud SN, Aller RC et Brownawell BJ (2003). Biogeochemistry of nonylphenol ethoxylates in urban estuarine sediments. *Environmental Science & Technology* 37, 3499-3506.
- Fernandez M.A, Alonso C, Gonzalez M.J et Hernandez L.M. (1999). Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain). *Chemosphere* 38, 33-43.
- Field J. A. et R. Sierra-Alvarez (2008). Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution* 155(1), 1-12.
- Gasperi J. (2006). Variabilité spatiale de la pollution en HAP transitant dans le réseau

- d'assainissement parisien lors d'événements pluvieux, Thèse Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 264 p.
- Giger W, Gabriel FLP, Jonkers N, Wettstein FE et Kohler HPE (2009). Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 367, 3941-3963.
- Gocht T, Moldenhauer KM et Puttmann W (2001). Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany), *Applied Geochemistry* 16, 1707-1721.
- Grahn E., Karlsson S., Karlsson U., Düker A. (2006) Historical pollution of seldom monitored trace elements in Sweden – Part B: Sediment analysis of silver, antimony, thallium and indium. *J. Environ. Monit.* 8, 732-744.
- Guzzella L, Roscioli C et Binelli A (2008). Contamination by polybrominated diphenyl ethers of sediments from the Lake Maggiore basin (Italy and Switzerland). *Chemosphere* 73(10), 1684-1691.
- Hassanin A, Breivik K, Meijer SN, Steinnes E, Thomas GO et Jones KC (2004). PBDEs in European background soils: Levels and factors controlling their distribution. *Environmental Science & Technology* 38, 738-745.
- Hites RA (2004). Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations, *Environmental Science & Technology* 38, 945-956.
- Hong SH, Munschy C, Kannan N, Tixier C, Tronczynski J, Heas-Moisan K et Shim WJ (2009). PCDD/F, PBDE, and nonylphenol contamination in a semi-enclosed bay (Masan Bay, South Korea) and a Mediterranean lagoon (Thau, France). *Chemosphere* 77(6), 854-862.
- Horowitz A., Meybeck M., Idlafkih Z., Biger E.(1999) Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrol. Process.* 13, 1329-1340
- Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, et Takada H (2001). Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environmental Science & Technology* 35, 1041-1049.
- Jensen S, Johnels A.G, Olsson M. et Otterlin.G (1969). DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. *Nature* 224, 247-250.
- Jobling S, Sheahan D, Osborne JA, Matthiessen P et Sumpter JP (1996). Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 194-202.
- Johansson I, Moisan K, Guiot N, Truquet I, Munschy C, Tronczynski J. (2004). Levels and trends of organohalogen compounds in mussels from the Seine estuary in 1981 – 2003. *Organo-halogen compounds* 66, 1844 – 1852.
- Johansson I, Heas-Moisan K, Guiot N, Munschy C et Tronczynski J (2006). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003. *Chemosphere* 64(2), 296-305.
- Jung S. (2009). Impact des rejets urbains sur les milieux aquatiques. Analyse historique de la contamination urbaine dans les sédiments du lac du Bourget (Savoie, France) et du bassin de la Pampulha (Belo Horizonte, Brésil), Thèse Université Paris Est, 287 p.
- Kamens RM, Guo Z, Fulcher JN et Bell DA (1988). Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot

- particles. *Environmental Science & Technology* 22, 103-108.
- Kannan N, Schulzbull D.E, Petrick G. et Duinker J.C. (1992). High resolution PCB analysis of Kanechlor, Phenoclor and Sovol mixtures using multidimensional gas chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 47, 201-215.
- Krachler M., Zheng J., Fisher D., Shotyky W. (2008) Atmospheric inputs of Ag and Tl to the Arctic: Comparison of a high resolution snow pit (AD 1994–2004) with a firn (AD 1860–1996) and an ice core (previous 16,000 yr) *Sci. Total Environ.* 399, 78 – 89.
- La Guardia MJ, Hale RC et Harvey E (2006). Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used Penta-, Octa- and Deca-PBDE technical flame-retardant mixture. *Environmental Science & Technology* 40(20), 6247-6254.
- Laane R.W.P.M, de Voogt P. et Bik M.H. (2006) Assessment of Organic Compounds in the Rhine Estuary, *Hdb Env Chem* 5, 307–368.
- Léauté F (2008). Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'Etang de Thau, Thèse Université Pierre et Marie Curie, 251 p.
- Le Cloarec M.-F., Bonte P., Tran N.D., Bernollin A., Desalle T., Lefèvre I., Ayrault S., Mouchel J.-M., Lestel L. (2005) Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique, comparaison de l'évolution dans le temps des teneurs en Pb, Cu et Cd en Seine-aval (pollution industrielle, agricole et urbaine) et Seine-amont (pollution agricole). PIREN-Seine, rapports d'activité 2004
- Le Cloarec M.-F., Bonte P.H., Lestel L., Lefèvre I., Ayrault S. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. (2009) *Physics and Chemistry of the Earth*, accepté
- Li A, Rockne K.J, Sturchio N, Song W.L. et Ford J.C. (2009). PCBs in sediments of the Great Lakes - Distribution and trends, homolog and chlorine patterns, and in situ degradation. *Environmental Pollution* 157, 141-147.
- Lima ALC, Eglinton TI et Reddy CM (2003). High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environmental Science & Technology* 37, 53-61.
- Mai BX, Chen SJ, Luo XJ, Chen LG, Yang QS, Sheng GY, Peng PG, Fu JM et Zeng EY (2005). Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea. *Environmental Science & Technology* 39(10), 3521-3527.
- Marchand M. (1989). Les PCB dans l'environnement marin. Aspects géochimiques d'apports et de distribution. Cas du littoral français. *Revue française des Sciences de l'eau*. 373 – 403.
- Marvin C, Williams D, Kuntz K, Klawunn P, Backus S, Kolic T, Lucaciu C, MacPherson K et Reiner E (2007). Temporal trends in polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like PCBs, and polybrominated diphenyl ethers in Niagara River suspended sediments. *Chemosphere* 67(9), 1808-1815.
- Meybeck M., Lestel M., Bonté P., Moillon R., Colin J.L., Rousselot O., Hervé D., de Pontevès C., Grosbois C., R. Thévenot D. Historical perspective of heavy metal contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of the Total Environment* 375 (2007) 204-231.
- Ministère de l'écologie et du développement durable – ADEME (2003) Plan national de

- décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB et PCT.
- Moon H.B, Choi M, Choi HG, Ok G et Kannan K (2009). Historical trends of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and nonylphenols in dated sediment cores from a semi-enclosed bay in Korea: Tracking the sources. *Chemosphere* 75, 565-571.
- Nylund K, Asplund L, Jansson B, Jonsson P, Litzen K et Sellstrom U (1992). Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 24(12), 1721-1730.
- OECD (1974). General information on PCB monitoring and control. OECD, Paris.
- OECD (1982). The implementation by member countries of the decision by the council on the protection of the environment by control of PCBs. OECD, Paris.
- Ollivon D, Blanchoud H, Motelay-Massei A et Garban B (2002). Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France, 2002, *Atmospheric Environment* 36, 2891-2900.
- Ollivon D, Garban B, Blanchard M, Teil M.J, Carru A.M, Chesterikoff C et Chevreuil M. (2002). Vertical Distribution and Fate of Trace Metals and Persistent Organic Pollutants in Sediments of the Seine and Marne Rivers (France). *Water Air and Soil Pollution* 134, 57-79.
- OSPAR (1992). Recommandation PARCOM 92/8 sur les éthoxylates nonylphénoliques. Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est, Convention OSPAR.
- OSPAR (1998). Strategy with Regard to Hazardous Substances, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR 98/14/1 Annex 34.
- Peng XZ, Wang ZD, Mai BX, Chen FR, Chen SJ, Tan JH, Yu YY, Tang CM, Li K, Zhang G et Yang C (2007). Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores. *Science of the Total Environment* 384, 393-400.
- Pereira WE, Hostettler FD, Luoma SN, van Geen A, Fuller CC et Anima RJ (1999). Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry* 64, 99-113.
- Phillips PJ, Nowell L.H, Gilliom R.J, Nakagaki N, Murray K.R. et VanAlstyne C. (2010). Composition, distribution, and potential toxicity of organochlorine mixtures in bed sediments of streams. *Science of the Total Environment* 408, 594-606.
- Prevedouros K, Jones KC et Sweetman AJ (2004). Estimation of the production, consumption, and atmospheric emissions of Pentabrominated Diphenyl Ether in Europe between 1970 and 2000. *Environmental Science & Technology* 38, 3224-3231.
- PRODELEC (1972) Technical Bulletin, Paris.
- Qiu X, Marvin CH et Hites RA (2007). Dechlorane Plus and Other Flame Retardants in a Sediment Core from Lake Ontario. *Environmental Science & Technology* 41(17), 6014-6019.
- Quantin C, Joner EJ, Portal JM et Berthelin J (2005). PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environmental Pollution* 134(2), 315-322.
- RNO (2002). Surveillance du Milieu Marin Travaux du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin Edition 2002, Ifremer, 48 p.
- Santé Canada : www.hc-sc.gc.ca/creosote/creosote_2-fra.php consulté en janvier 2010.
- Schneider, A. R, H. M. Stapleton, J. Cornwell et J. E. Baker (2001). Recent Declines in PAH,

- PCB, and Toxaphene Levels in the Northern Great Lakes As Determined from High Resolution Sediment Cores. *Environmental Science & Technology* 35, 3809-3815.
- Shotyk W. and Krachler M. (2004) Atmospheric deposition of silver and thallium since 12370 14C years BP recorded by a Swiss peat bog profile, and comparison with lead and cadmium. *J. Environ. Monit.* 6, 427-433.
- Servos MR (1999). Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Water Quality Research Journal of Canada*, 34, 123-177.
- Sokol R.C, Bethoney C.M. et Rhee G.Y. (1995). Effect of PCB concentration on reductive dechlorination and dechlorination potential in natural sediments. *Water Research* 29, 45-48.
- Song WL, Ford JC, Li A, Mills WJ, Buckley DR et Rockne KJ (2004). Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the great lakes. 1. Lake superior. *Environmental Science & Technology* 38(12), 3286-3293.
- Song WL, Ford JC, Li A, Sturchio NC, Rockne KJ, Buckley DR et Mills WJ (2005b). Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 3. Lakes Ontario and Erie. *Environmental Science & Technology* 39(15), 5600-5605.
- Song WL, Li A, Ford JC, Sturchio NC, Rockne KJ, Buckley DR et Mills WJ (2005a). Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the great lakes. 2. Lakes Michigan and Huron. *Environmental Science & Technology* 39(10), 3474-3479.
- Takasuga, T, Senthilkumar, K, Matsumura, T, Shiozaki, K, Sakai, S.I. (2006). Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62, 469-484.
- Tanabe S. (1995) Distribution, behaviour and fate of PCBs in the marine environment. *Journal of Oceanographical Society of Japan* 41, 358-370 (en japonais).
- Tanabe S. (2008). Temporal trends of brominated flame retardants in coastal waters of Japan and South China: Retrospective monitoring study using archived samples from es-Bank, Ehime University, Japan. *Marine Pollution Bulletin* 57(6-12), 267-274.
- Tessier L., (2003) “Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin de la Seine. Identification de signatures naturelles et anthropiques”, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, soutenue à Paris le 23 juin 2003
- Tessier, L., Bonte, P., Mouchel, J.-M., Lefevre, I., Sogon, S., Ayrault, S., Le Cloarec, M.-F. (2003) Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin de la seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. 14èmes Journées Scientifiques de l'Environnement : l'Eau, la Ville, la Vie, Créteil : France <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00203084/fr/>
- Tessier L. and Bonte P., (2002) Suspended Sediment Transfer in Seine River Watershed, France: a Strategy Using Fingerprinting From Trace Elements Proceedings of Science for Water Policy (SWAP) “The implications of the Water Framework Directive”, 1-4 September 2002, University of East Anglia, Norwich, UK, 79-99.
- Van Leeuwen SPJ, Van Cleuvenbergen R, Abalos M, Pasini AL, Eriksson U, Cleemann M, Hajslova J et de Boer J (2006). New certified and candidate certified reference materials for the analysis of PCBs, PCDD/Fs, OCPs and BFRs in the environment and food. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25(4), 397-409.
- VanMetre P. C. et B. J. Mahler (2005). Trends in Hydrophobic Organic Contaminants in Lake Sediments Across the United States, 1970-2001. *Environmental Science & Technology* 39(15), 5567-5574.

- Van Metre PC, Mesnage V, Laignel B, Motelay-Massei A et Deloffre J (2008). Origins of Sediment-Associated Contaminants to the Marais Vernier, the Seine Estuary, France. *Water Air and Soil Pollution* 191, 331-344.
- Vane CH, Harrison I et Kim AW (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, UK, 2007, *Science of Total Environment* 374, 112-126.
- Wang Z, Fingas M et Page DS (1999). Oil spill identification, *Journal of Chromatography* 843, 369-411.
- Warhurst AM (1995). An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. In: *Earth, f.o.t.* (Ed.).
- Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, Villeneuve DL, Hashimoto S, Miyazaki A et Giesy JP (2000). Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes, biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Science & Technology* 34, 3560-3567.
- Ying GG, Williams B et Kookana R (2002). Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review. *Environment International* 28, 215-226.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D et Sylvestre S (2002), PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.
- Zegers BN, Lewis WE, Booij K, Smittenberg RH, Boer W, De Boer J et Boon JP (2003). Levels of polybrominated diphenyl ether flame retardants in sediment cores from Western Europe. *Environmental Science & Technology* 37(17), 3803-3807.
- Zeng EY et Vista CL (1997). Organic Pollutants in the Coastal Environment Off San Diego, California .1. Source Identification and Assessment By Compositional Indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Toxicology & Chemistry* 16, 179-188.
- Zhang C et Zhang X (2009). High performance liquid chromatography and gas chromatography/mass spectrometry applied to analysis of photochemical products, *Canadian. Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* 53(6), 254-261.