

## **Teneurs en HAP biodisponibles estimés par les SPMD**

Catherine Lorgeoux<sup>1</sup>, Catherine Gourlay<sup>2</sup>, Jean-Marie Mouchel<sup>1</sup> et Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*CEREVE-ENPC, Cité Descartes, Champs sur Marne*

<sup>2</sup>*Cemagref-HBAN, Parc de Tourvoie, Antony*

## 1. Introduction

Les SPMD sont des dispositifs développés il y a presque vingt ans par l'USGS (US Geological Survey) pour mimer l'accumulation des contaminants dans les organismes aquatiques. Ils sont composés d'une membrane en polyéthylène basse densité (LDPE) entourant une petite quantité de trioléine. La trioléine est un composé hydrophobe communément rencontré dans les organismes (dans les poissons notamment) dont la grande taille empêche sa diffusion vers l'extérieur de la membrane. La membrane est réputée ne permettre le passage que des molécules de petite taille (de même que les branchies ou d'autres membranes biologiques), telles que les HAP, et empêcher leur passage lorsqu'elles sont combinées à des macromolécules de plus grande taille.

En pratique, le réalisme du mimétisme n'est que très approximatif, car de nombreux processus biologiques gouvernant l'accumulation des contaminants hydrophobes dans les organismes ne sont pas du tout représentés dans le modèle SPMD. Par contre, les SPMD s'avèrent être des accumulateurs passifs potentiellement performants, dont les capacités en utilisation terrain dans le milieu naturel doivent encore cependant être validées.

En particulier, les vitesses d'accumulation des contaminants doivent pouvoir être évaluées dans les conditions de terrain pour que les teneurs mesurées dans les SPMD puissent être transformées en estimation des concentrations dissoutes, et la relation entre la concentration dissoute des contaminants et la fraction accumulable des contaminants doit être établie avec suffisamment de précision, ce qui demande de connaître l'interaction entre les HAP dissous et les matières organiques dissoutes.

Ces différents facteurs, qui influencent l'interprétation qui doit être faite des teneurs mesurées dans les SPMD, dépendent a priori des conditions de terrain (vitesse de l'eau, température de l'eau, formation de biofilms etc...), et ils doivent donc être examinés dans différentes situations.

L'objectif des travaux engagés en 2005 sur les HAP et les SPMD (Semi-Permeable Membrane Devices) est de compléter les résultats acquis en 2004 en 6 stations le long d'un axe Grand Morin - Marne - Seine par un jeu de données plus dense d'un point de vue temporel mais en deux stations seulement.

## 2. Rappel sur la méthode SPMD et les PRC

La manière optimale d'utiliser les SPMD est encore objet de discussions dans la communauté scientifique. Au delà de l'idée que le SPMD mime un organisme biologique, il est intéressant de chercher à tirer des SPMD une information la plus quantitative possible. Plusieurs types de vérifications sont possibles, et l'analyse des processus impliqués dans la fixation de composés hydrophobes par les SPMD amène à utiliser des méthodologies plus élaborées que la simple comparaison des teneurs accumulées dans les SPMD avec les teneurs dissoutes ou totales dans l'eau.

Une hypothèse communément admise, sans doute faute de données plus élaborées, est que les SPMD échangent avec l'eau les HAP et d'autres contaminants hydrophobes selon deux cinétiques d'ordre un qui tendent vers une valeur d'équilibre à l'infini.

Théoriquement, en prenant un modèle d'accumulation simple, on peut simuler le comportement d'un SPMD par les équations suivantes en reprenant les notations proposées par Huckins et al. (1999) :

$$\frac{dC_{SPMD}}{dt} = k_u C_w - k_e C_{SPMD}. \quad \text{Équation 1}$$

À l'équilibre, on a :

$$\frac{C_{SPMD}}{C_w} = K_{SPMD} = \frac{k_u}{k_e} \quad \text{Équation 2}$$

L'équation générale qui donne l'évolution au cours du temps d'un composé de concentration initialement nulle dans le SPMD est donnée par :

$$C_{SPMD} = C_w K_{SPMD} (1 - \exp(-k_e \times t)) \quad \text{Équation 3}$$

ce qui permet de retrouver la concentration disponible dans l'eau à partir d'une concentration mesurée dans le SPMD par :

$$C_w = \frac{C_{SPMD}}{K_{SPMD} (1 - \exp(-k_e \times t))} \quad \text{Équation 4}$$

sous réserve que les deux constantes  $K_{SPMD}$  et  $k_e$  soient connues pour le composé en question et les conditions du milieu. Les facteurs répertoriés comme susceptibles de modifier des constantes sont la température, la vitesse de l'eau, voire la formation de biofilm (fouling) sur la membrane du SPMD.

Vrana et Schüürmann (2002) ont proposé un modèle à deux couches pour simuler la phénomène de diffusion de l'eau vers la trioléine. Ce modèle simule conceptuellement la fait que les HAP doivent traverser deux couches : une couche limite d'eau immobile à proximité du film plastique et le film plastique lui-même. En réalité, cette vision est simpliste d'une part parce que le film plastique lui-même fixe une partie importante des HAP, d'autre part parce que la trioléine, progressivement inondée par les HAP provenant de l'extérieur n'est pas forcément un milieu complètement homogène. Malgré ses imperfections, ce modèle rend compte du fait que deux facteurs limitants peuvent contrôler la vitesse de diffusion : la diffusion au travers de la couche limite aqueuse et la diffusion au travers du film plastique.

En état permanent le flux de diffusion peut s'écrire :

$$F = A \frac{\alpha_w \alpha_M K_{MW}}{\alpha_w + \alpha_M K_{MW}} \left( C_w^\infty - \frac{C_L}{K_{LW}} \right) = A \alpha_G \left( C_w^\infty - \frac{C_L}{K_{LW}} \right) \quad \text{Équation 5,}$$

où  $K_{MW}$  et  $K_{LW}$  sont les coefficients de partage membrane-eau et lipide-eau respectivement,  $C_w^\infty$  est la concentration dans l'eau loin de la membrane et où  $C_L$  est la concentration dans la trioléine.  $A$  est la surface de contact entre le SPMD et l'eau.  $\alpha_M$  et  $\alpha_w$  sont les coefficients de diffusion dans la membrane et dans l'eau.  $\alpha_G$  est le coefficient de diffusion global qui tend vers  $\alpha_w$  ou  $\alpha_M K_{MW}$  selon que le processus limitant est la diffusion au travers de la couche externe (couche limite aqueuse éventuellement colmatée par du biofilm) ou la membrane.

Le modèle peut être identifié à celui de Huckins at al. (1999), donné par l'équation 1, à la masse du SPMD près pour transformer le flux accumulé en concentration dans le SPMD. On a alors :

$$k_u = \frac{A}{M_{SPMD}} \alpha_G \quad \text{et} \quad k_e = \frac{A}{M_{SPMD}} \frac{\alpha_G}{K_{LW}} \quad \text{Équation 6}$$

Lorsque l'hydrophobicité croit, le terme  $\alpha_M K_{MW}$  finit par l'emporter sur le terme  $\alpha_w$  et que la diffusion dans la couche limite aqueuse devient le facteur limitant. Un des corollaires importants de cette propriété est qu'il suffit de connaître  $\alpha_w$ , soit une grandeur qui ne dépend pas du HAP, pour

calculer les vitesses d'échange, sous réserve que la constante d'équilibre,  $K_{SPMD}$  ou  $K_{LW}$  soit bien connue<sup>1</sup>.

La procédure que nous avons adoptée et décrite dans les rapports de l'année précédente (Lorgeoux et al., 2005) consiste à mesurer in situ les valeurs de  $k_e$  pour un composé injecté dans les SPMD avant leur implantation in situ. L'expérience à montrer que l'anthracène-D<sub>10</sub> (deutééré) avait une vitesse de désorption à partir des SPMD qui permettait de mesurer précisément son coefficient  $k_e$ . A partir de l'équation 6 on déduit  $\alpha_G$  puis les  $k_u$ . La théorie dit que les  $k_u$  devraient être tous identiques pour les composés suffisamment hydrophobes pour que la diffusion dans l'eau soit le facteur limitant. L'expérience (Huckins et al., 1999) montre que tel n'est pas exactement le cas. Nous appliquerons donc un facteur correctif, proportionnel aux données de  $k_u$  de laboratoire. Les constantes KSPMD doivent également être estimées à partir de données de laboratoire. L'article de référence de Huckins (1999) les donne pour les HAP les plus légers. Pour les lourds, les cinétiques d'échange sont beaucoup plus lentes et l'équilibre n'a pas pu être atteint, les constantes doivent donc être extrapolées (à partir de relations log-log aux  $K_{OW}$ ).

Pour les composés les moins hydrophobes, on se situe dans le domaine intermédiaire où aucun des deux processus de diffusion (au travers l'eau et au travers la membrane) ne peut être considéré comme limitant. La vitesse de diffusion réelle ( $k_u$ ) sera donc intermédiaire entre celle que donne la mesure in situ sous hypothèse de diffusion dans l'eau limitante et les mesures en laboratoire.

En pratique, un deuxième phénomène vient perturber les relations entre concentrations dissoutes et concentrations fixées sur les SPMD telles qu'on pourrait les estimer par l'équation 4 : il s'agit de la spéciation dissoute des HAP, dont une partie seulement est susceptible de pénétrer dans les SPMD. En l'occurrence, les HAP fixés à de matières organiques dissoutes ne seront pas capables de pénétrer au travers des membranes.

La relation entre les HAP libres, susceptibles de pénétrer les SPMD et les HAP dissous totaux peut être modélisée grâce à l'introduction d'un coefficient  $K_{DOC}$  tel que :

$$K_{DOC} = \frac{[HAP - MO]_{lié\_MOD}}{[HAP]_{libre} \cdot [COD]} \quad \text{Équation 7}$$

Des travaux précédents (Lorgeoux et al. 2004) ont montré que le  $K_{DOC}$  pour le benzo(a)pyrène (BAP) pouvaient atteindre  $1.5 \cdot 10^5$  L/kg.

Cette propriété fait des SPMD des instruments importants pour évaluer les fractions biodisponibles, mais elle demande une connaissance des KDOC pour mettre en relation les concentrations dissoutes totales et les concentrations bio- ou SPMD-disponibles.

### 3. Echantillonnage 2005

Deux stations ont été échantillonnées, Saint Jean les deux Jumeaux (en Marne à l'amont de l'agglomération parisienne et de Meaux) et Andrézy (Seine). La station de Saint Jean les deux Jumeaux a été préférée à la station de Meaux, étudiée en 2004, car cette dernière, bien que située à l'amont des rejets de la station de traitement des eaux de Meaux pouvait être impactée par des rejets urbains de temps de pluie de l'agglomération. En choisissant Saint Jean les deux Jumeaux et Andrézy, nous définissons deux points amont et aval de l'agglomération parisienne. La station d'Andrézy est échantillonnée dans le bras gauche de la Seine, à quelques centaines de mètres à l'aval de la confluence avec l'Oise, seule l'eau de Seine est donc échantillonnée.

Chaque étape du programme d'échantillonnage s'est déroulée sur une période de 2 semaines, le temps d'exposition choisi pour les SPMD. Au milieu et à la fin de chaque période, les SPMD étaient

---

<sup>1</sup> En pratique, et en revenant aux hypothèses simplificatrices de Huckins qui ne distingue pas les deux phases membrane et lipide, les deux coefficients seront considérés comme identiques.

nettoyées pour enlever les biofilms accumulés, soit trois passages sur le terrain pour chaque SPMD (début, milieu et fin d'exposition).

Lors de chaque passage, donc trois fois pour chaque période d'exposition, des échantillons étaient collectés pour constituer un échantillon moyen destiné à la mesure des HAP dissous et particulaires. Chaque échantillon conservé au froid, puis filtré (sur un filtre GF/F lavé et prégrillé) de retour au laboratoire, et la partie dissoute immédiatement extraite sur phase solide (SPE-C<sub>18</sub>). Finalement, un échantillon composite formé des trois filtres et des trois extraits sur phase solide était analysé.

Afin de contrôler la qualité de l'analyse, des composés deutérés sont ajoutés à la phase solide au moment de son extraction (dans un système à micro-ondes ouvert, Prolabo) ou avant l'extraction sur phase solide. Tous les calculs de concentrations sont ensuite faits en tenant compte du rendement analytique obtenu pour l'étalon ajouté. Ainsi les gammes d'étalonnage sont établies en rapport de concentration par rapport au composé deutéré ajouté. Ce travail basé sur des rapports n'exclue cependant pas de vérifier les rendements absolus pour les composés ajoutés afin de contrôler le bon fonctionnement de l'ensemble de la chaîne analytique.

Chaque échantillon collecté a également donné lieu à des mesures de COD et SUVA (Absorbance UV, un indicateur d'aromaticité de la matière organique), de COP et de MES. Le COD est mesuré par oxydation au persulfate à chaud (100°C) en milieu acide, et mesure infrarouge du CO<sub>2</sub> libéré (OI Analytical). Les MES sont mesurées par pesée et le COP par oxydation à 1000°C des filtres GF/F, catalyse de la l'oxydation du CO résiduel en CO<sub>2</sub>, et dosage du CO<sub>2</sub> libéré (OI Analytical). Enfin, le SUVA est simplement calculé comme le rapport de l'absorbance à 254 nm et du COD.

Les périodes d'échantillonnage au cours de l'année 2005 sont rassemblées sur le Tableau 1.

Période	Début	Fin
1	16.02.2005	02.03.2005
2	23.03.2005	06.04.2005
3	26.04.2005	10.05.2005
4	09.06.2005	23.06.2005
5	10.08.2005	24.08.2005
6	14.09.2005	28.09.2005
7	20.10.2005	02.11.2005
8	01.12.2005	13.12.2005

Tableau 1 : Les périodes d'expositions de SPMD au cours de l'année 2005

Les graphiques de la Figure 1 illustrent l'évolution des teneurs en matières organiques au cours de la période d'échantillonnage. Durant toute l'année, le COD et le COP sont toujours plus élevés à Andrésy qu'à St Jean, ce qui témoigne vraisemblablement principalement de l'importance des apports de matières organiques d'origine urbaine à la traversée de l'agglomération parisienne, car des apports de carbone organique d'origine planctonique seraient beaucoup plus variables dans l'année. Par ailleurs, de nombreuses références documentent l'importance des apports de l'agglomération. On notera des valeurs particulièrement élevées de COP (19% et 17%, soit sensiblement 40 à 50% de matières organiques dans les MES) à Andrésy à l'automne 2005, alors que les MES totales diminuent.

En début de période d'échantillonnage, un épisode de forts débits a induit de plus fortes teneurs en MES aux deux stations, nos mesures donnent plus de 50 mg/L à St Jean et plus de 70 mg/L à Andrésy. Il s'agit de valeurs instantanées, forcément inférieures aux maxima au cours de la crue. Au cours de cet épisode, une diminution des teneurs en COP est sensible à Andrésy, alors que les SUVA sont plus élevés, à Saint Jean notamment, ce qui suggère une contribution plus forte de molécules humiques.

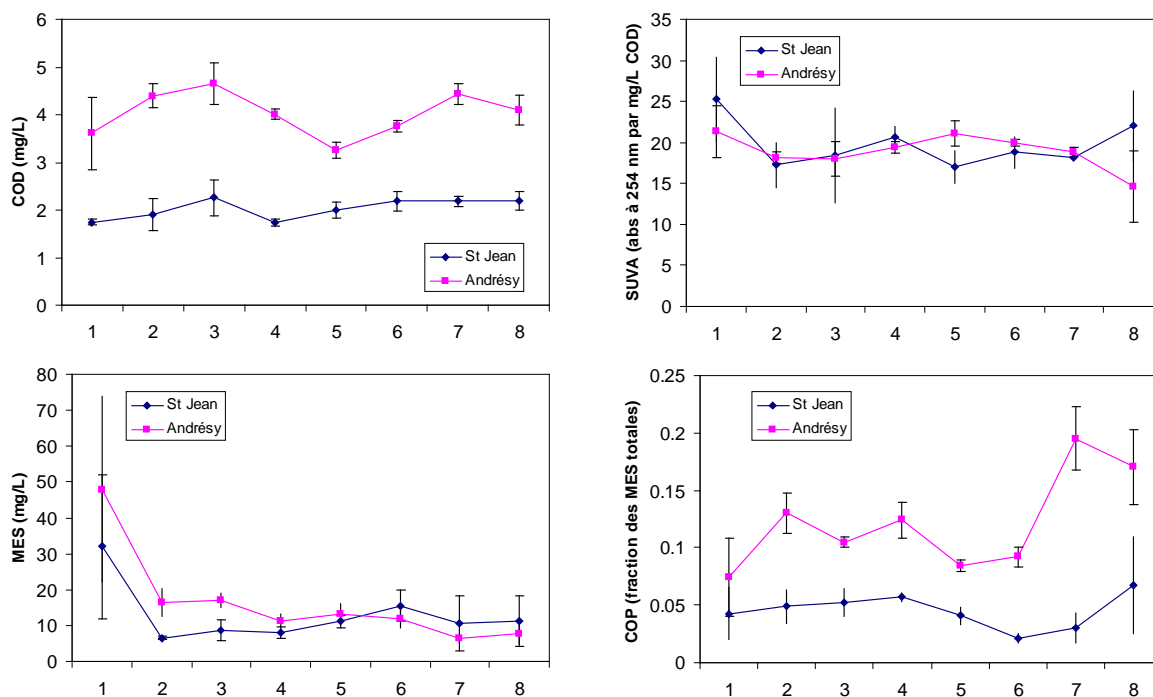


Figure 1 : Evolution des quantités de matières organiques dans les échantillons collectés au cours des périodes d'échantillonnage en 2005. Les périodes sont référencées au Tableau 1. Les barres d'erreur associées à chaque point montrent les valeurs minimales et maximales mesurées.

#### 4. Evolution des HAP dissous

Les comportements des HAP individualisés sont en général assez similaires les uns aux autres, la principale différence de comportement tenant à leur degré d'hydrophobicité. Ainsi les HAP les plus lourds et les plus hydrophobes seront plus intensément fixés sur les particules ou associés aux matières organiques dissoutes, et leur de venit peut donc être différent de celui des HAP les plus légers. Afin de mettre en évidences ces grandes tendances dans le devenir ou les apports de HAP, il est peu utile des les examiner individuellement, mais il est préférable d'examiner leurs profils de concentrations, où peuvent éventuellement être mis en évidence des rapports de concentrations caractéristiques de tel ou tel source ou phénomène.

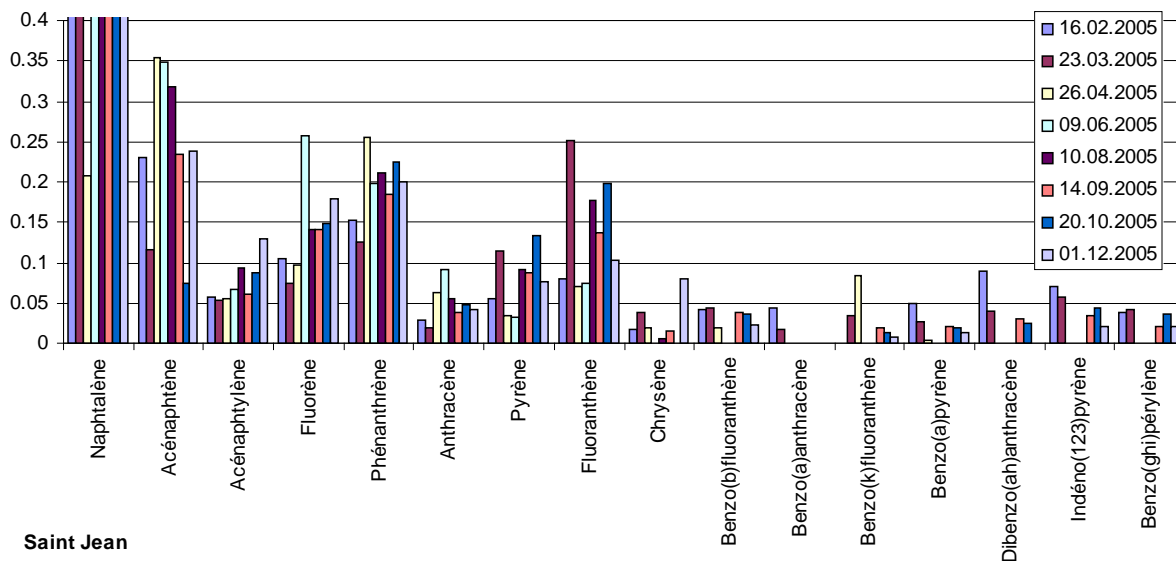


Figure 2 : Profil des HAP dissous à la station de Saint Jean les deux Jumeaux, au cours de l'année 2005. Le profil est calculé comme le rapport des teneurs à la somme des teneurs de 14 HAP (les 16 HAP des listes EPA sauf le naphthalène et l'acénaphtylène, très volatils et parfois sujets à des problèmes analytiques).

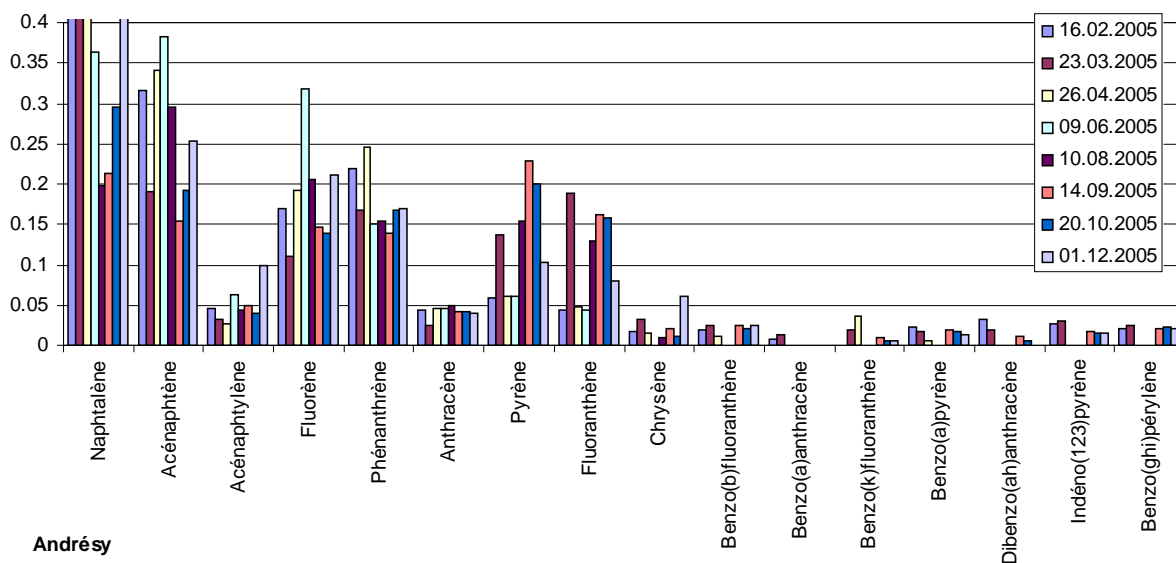


Figure 3 : Profil des HAP dissous à Andrésey. Voir légende de la Figure 2.

Les profils obtenus sont globalement conformes aux profils d'HAP dissous généralement obtenus dans les milieux aquatiques avec une dominance des HAP légers sur les HAP lourds, et certains HAP plus concentrés que d'autres (Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Pyrène et Fluoranthène). On doit cependant noter une évolution visible à la fois à Saint Jean les deux Jumeaux et à Andrésey en cours d'année, avec des HAP légers (Acénaphthène, Fluorène, voire Phénanthrène) plus concentrés aux échantillons de la période du 24 avril et de celle du 9 juin, alors que le pyrène et le fluoranthène, habituellement assez concentrés, sont nettement plus faiblement représentés, et les HAP dissous les plus lourds presque totalement absents. La tendance est bien visible à la fois à Saint Jean et à Andrésey.

Les profils et leurs évolutions dans le temps sont proches à Saint Jean et Andrésey. La différence principale entre les deux profils est dans le rapport pyrène/fluoranthène (PYR/FLA), le pyrène devenant dominant à Andrésey alors que le fluoranthène était dominant à Saint Jean. Le rapport PYR/FLA est de  $1.23 \pm 0.22$  à Andrésey et  $0.58 \pm 0.12$  à Saint Jean. Ces deux composés ont des

propriétés très proches ( $\log(K_{OW})$  de 5.18 et 5.22 respectivement), leur comportement géochimique est donc relativement proche également, et c'est du côté de l'origine de la contamination que la différence de rapport de concentration doit être recherchée. Yunker et al. (2002) par exemple, dans le delta de la rivière Fraser (Colombie Britannique) obtiennent des rapports PYR/FLA de 1.2 à 1.5 dans des secteurs contaminés par des activités urbaines et portuaires, alors que le rapport descend à 0.8 dans des secteurs moins contaminés. A partir de données transmises par la ville de Paris dans ses chambres à sable, Blanchard et al. (2004) ont étudié les HAP urbains dans les eaux de ruissellement urbaines (au travers d'analyses dans les dépôts de chambres à sable). Ils montrent que le rapport est plus élevé, dépassant 1.4 dans les secteurs les plus densément urbanisés, ou les rejets des voies de circulation. Dans les secteurs résidentiels, il descend à 0.8. La rapport PYR/FLA confirme donc l'aspect urbain de la contamination observée à l'aval en phase dissoute. On notera avec intérêt que le rapport 0.58 obtenu à Saint Jean est inférieur aux valeurs faibles que nous avons pu relever dans la littérature.

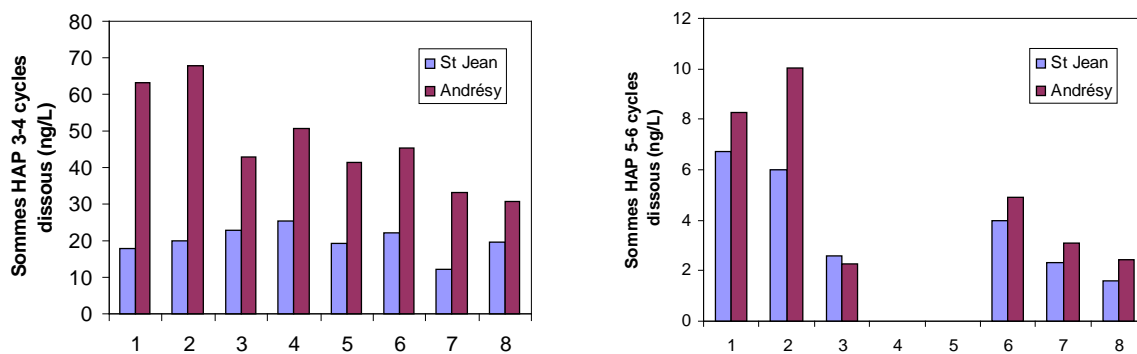


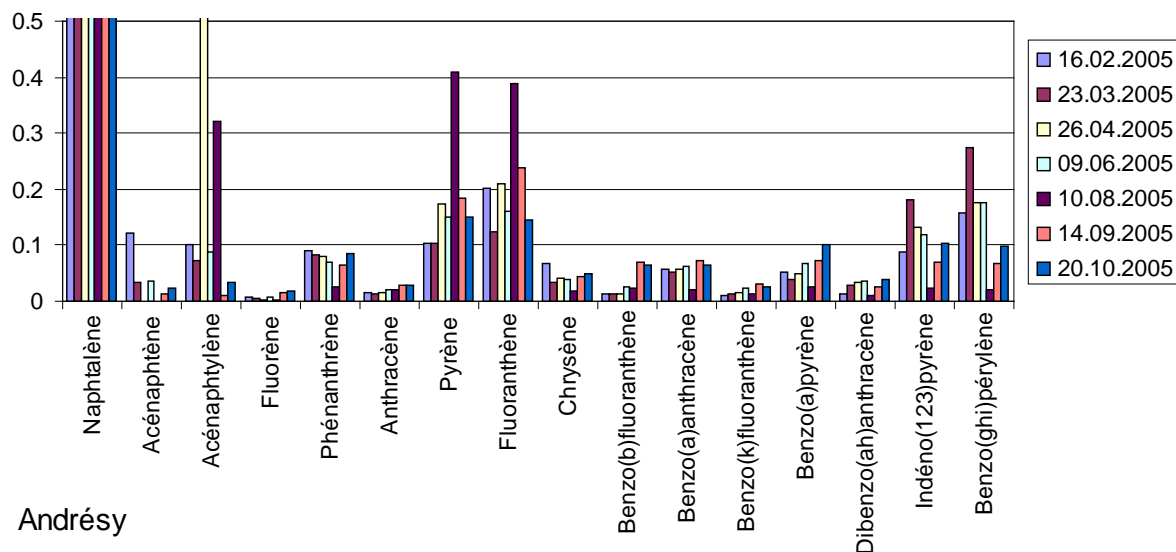
Figure 4 : Evolution des concentrations dissoutes en HAP, à 3-4 cycles à gauche et 5-6 cycles à droite.

Les concentrations dissoutes à 3-4 cycles augmentent plus fortement de St Jean à Andrésey (rapport Andrésey/St Jean de  $2.40 \pm 0.73$ ) que les concentrations dissoutes ( $1.28 \pm 0.26$ ).

## 5. Evolution des HAP particuliers

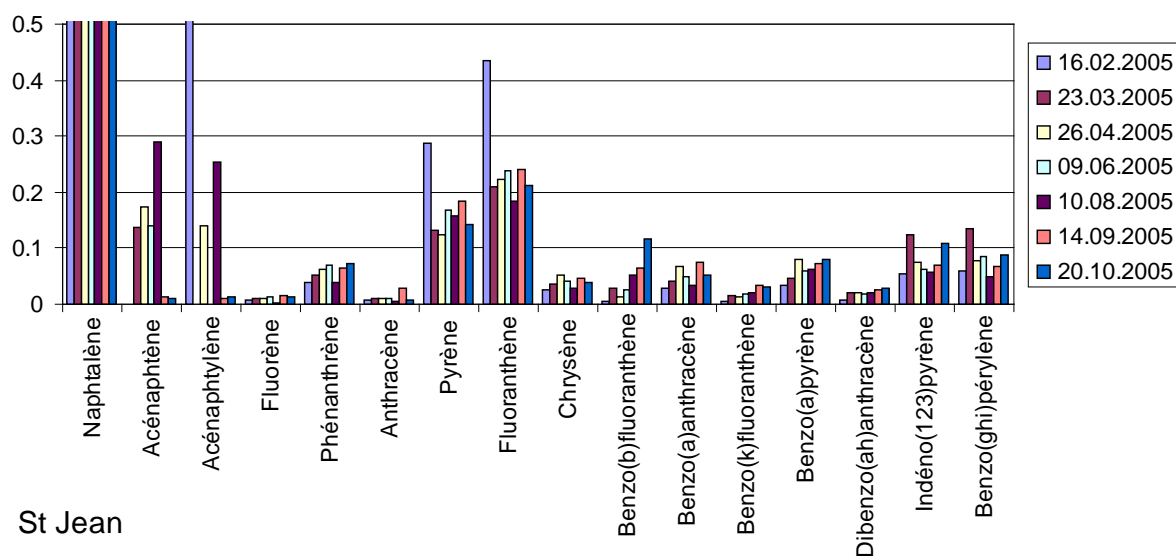
Comme les HAP dissous, les profils d'HAP particuliers ont des formes similaires à St Jean et Andrésey. On notera que les échantillons de la période 8 n'ont pas encore pu être analysés. Cependant, du fait du caractère plus hydrophobe des HAP les plus lourds, ils sont en concentrations plus élevées sur les particules, en comparaison des HAP dissous. Ainsi, le pyrène et le fluoranthène deviennent les HAP dominants sur les particules, alors que le fluorène et le phénanthrène, dominants en dissous, sont présents en quantités bien moindres sur les particules. Au contraire, les teneurs en HAP les plus lourds, extrêmement faibles dans la fraction dissoute, deviennent plus importantes sur les particules, notamment pour certains échantillons à Andrésey ou les deux composés les plus lourds (indeno(123)pyrène -IND- et benzo(ghi)pérylène -BGP-) atteignent ou dépassent 20% du total des 14 HAP au cours de l'échantillonnage débuté le 23 mars. On notera que les concentrations sont élevées également à la même date à Saint Jean.





Andrésey

Figure 5 : Profil des HAP particuliers à Andrésey. Comme pour les HAP dissous, les profils particuliers sont calculés à partir des "14 HAP" (les 16 HAP dont le suivi est recommandé par l'EPA sauf le naphthalène et l'acénaphthylène).



St Jean

Figure 6 : Profil des HAP particuliers à St Jean. Voir légende de la Figure 5.

Comme pour les profils dissous, on peut identifier des évolutions dans les profils au cours de l'année, mais elles sont différentes à St Jean et Andrésey.

Le rapport PYR/FLA par exemple est  $0.85 \pm 0.18$  à Andrésey et de  $0.69 \pm 0.09$  à St Jean. On retrouve le faible niveau de contamination de Saint Jean. Mais à Andrésey, les particules semblent donc moins influencées par les apports urbains que le dissous, sous réserve que PYR et FLA est effectivement des propriétés d'adsorption/désorption semblables.

D'autres particularités peuvent être identifiées, comme un basculement de fortes teneurs en IND et NGB à Andrésey au printemps à de fortes teneurs en PUR et FLA durant l'été, mais à la différences des rapports PYR/FLA, ces particularités disparaissent à Saint Jean.

Les évolutions amont-aval des concentrations totales, pour les HAP à 3-4 cycles sont très perturbées par des concentrations très importantes de quelques composés pour 3 échantillons. L'acénaphthylène fait toujours partie des composés à forte teneur, mais dans 2 cas sur 3, le FLA et le PYR sont

également en très fortes concentrations. Cependant, le rapport PYR.FLA dont il a été question plus haut ne montre aucune particularité pour ces échantillons.

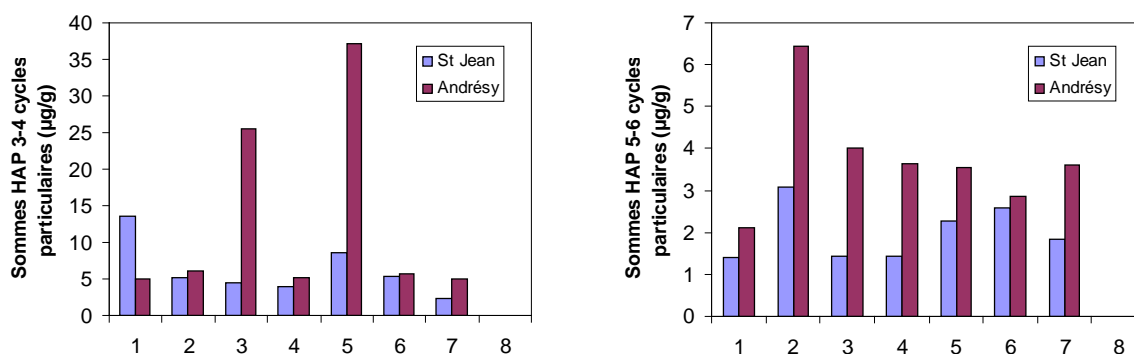


Figure 7 : Evolution des teneurs d'HAP particulaires, 3-4 cycles à gauche, 5-6 cycles à droite.

## 6. Evolution des SPMD

Le Tableau 2 synthétise les taux de reproductibilité obtenus pour les mesures de HAP sur les SPMD. Les reproductibilités ont été calculées non pas sur l'analyse des teneurs mesurées dans les SPMD (en ng-HAP/g-SPMD) mais sur les résultats finaux. Elles tiennent donc également compte des différences observées dans les comportements des PRCs, qui peuvent être différents dans deux SPMD implémentés dans la même station. En fonction de leur vitesse d'accumulation sur les SPMD, certains composés (les plus lents) sont plus sensibles que d'autres aux vitesses d'échanges entre l'eau et les SPMD.

Tableau 2 : Reproductibilité pour les SPMD

Composé	Moyenne	Min	Max
Naphtalène	43.4%	5.1%	87.3%
Acénaphène	3.7%	0.1%	10.5%
Acénaphthylène	6.6%	0.8%	19.2%
Fluorène	9.5%	0.5%	26.3%
Phénanthrène	2.8%	0.0%	9.1%
Anthracène	4.3%	0.1%	17.2%
Pyrène	8.1%	0.2%	26.0%
Fluoranthène	6.6%	0.1%	30.5%
Chrysène	5.2%	0.2%	19.6%
Benzo(b)fluoranthène	13.4%	1.1%	45.1%
Benzo(a)anthracène	4.5%	0.1%	10.5%
Benzo(k)fluoranthène	8.4%	1.2%	29.2%
Benzo(a)pyrène	7.7%	0.4%	13.8%
Dibenzo(ah)anthracène	13.1%	2.6%	28.6%
Indéno(123)pyrène	9.7%	3.8%	18.5%
Benzo(ghi)pérylène	7.7%	0.2%	19.9%

Les taux de reproductibilité moyens sont satisfaisants, sauf pour le naphtalène, composé le plus volatil de la série qui pose des problèmes analytiques de manière récurrente. Les minima sont évident très bons. Pour certains composés, les maxima sont insatisfaisants. On rappellera pour mémoire que les taux de reproductibilité ne peuvent dépasser la taux de 100% (que l'on obtient lorsque l'une des deux valeurs mesurées est nulle). On notera que les meilleurs taux de reproductibilité sont obtenus pour les HAP les plus lourds qui sont les plus difficiles à mesurer directement en phase dissoute en raison de

leurs faibles concentrations, et de leur tendance à l'adsorption. Dans le cas du benzo(k)fluoranthène, les faibles reproductibilités sont obtenues pour les concentrations extrêmement faibles.

Les figures suivantes (Figure 8, Figure 9 et Figure 10) présentent les profils de HAP SPMD-disponibles selon les mêmes profils que les HAP dissous. Les différences sont très faibles en ce qui concerne les HAP à 3 et 4 cycles, on retrouve les éléments déjà mis en évidence (variations saisonnières, et rapport PYR/FLA). Par contre de fortes différences sont obtenues pour les HAP les plus lourds, à 5 et 6 cycles :

- d'une part, il n'y a plus de problèmes de limites de détection (valeurs manquantes sur la Figure 4), et des évolutions saisonnières sont beaucoup plus évidentes
- d'autre part les teneurs sont beaucoup plus faibles, en raison de la liaison d'une partie des HAP dissous aux matières organiques dissoutes.

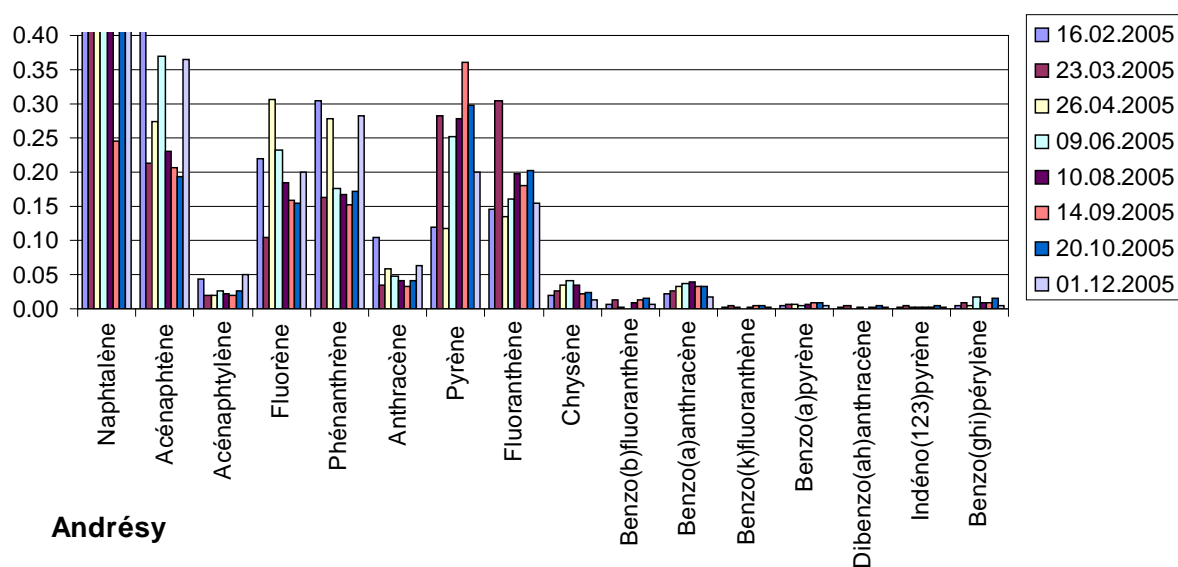


Figure 8 : Profil des HAP SPMD-disponibles à Andrésey. Les même 14 HAP, naphthalène et acénaphthylène exclus ont été utilisés pour définir la valeur 100%.

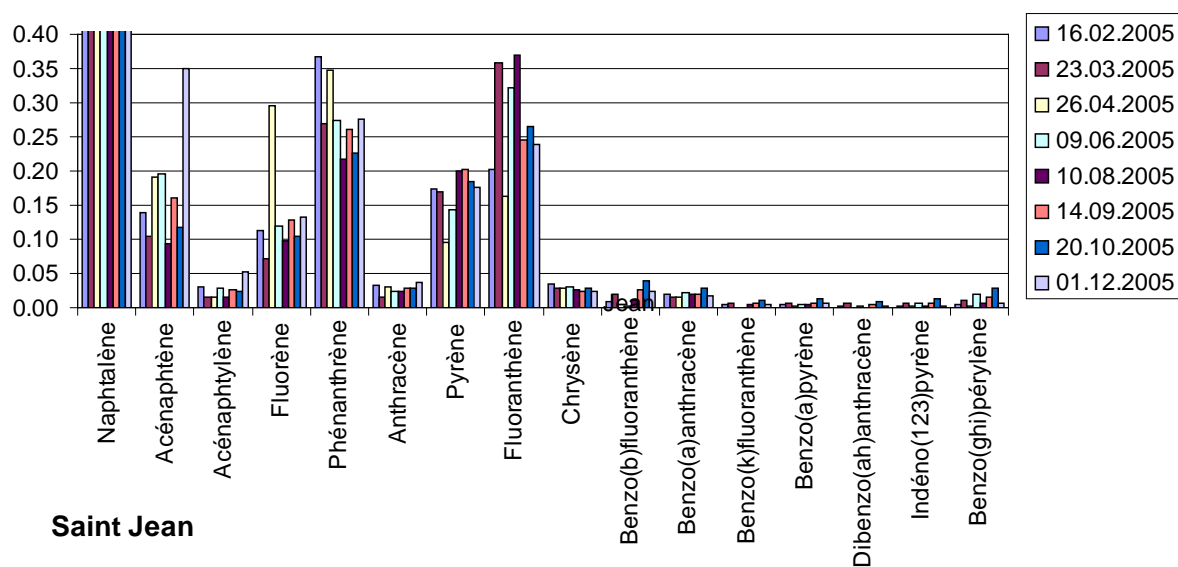


Figure 9 : Profil des HAP SPMD-disponibles à Saint Jean. Voir légende de la Figure 8

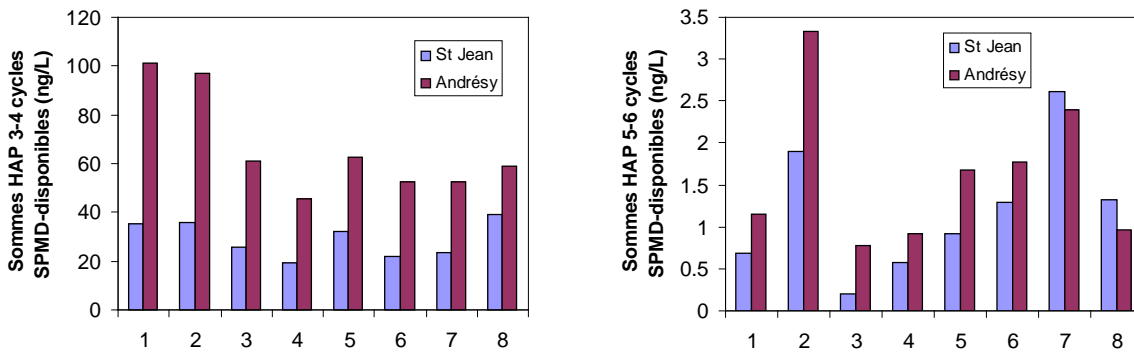


Figure 10 : Bilan des HAP SPMD-disponibles à Saint et Andrésey, représentés comme somme des HAP à 3 et 4 cycles et somme des HAP à 5 et 6 cycles.

Les HAP SPMD-disponibles représentent la fraction libre, susceptible d'être échangée avec les matières organiques dissoutes, mais aussi les matières organiques particulaires. Dans le cas des HAP, les temps d'échange particulaire-dissous peuvent être extrêmement longs notamment parce que les HAP sont souvent fixés sur des suies ou de noir de carbone desquels ils sont très difficiles à déloger. Bien que l'équilibre ne soit probablement pas atteint, on peut calculer une constante d'adsorption des HAP sur les matières organiques en faisant l'hypothèse que les HAP sont fixés sur la matière organique seulement. La pseudo-constante peut être calculée comme :

$$K_{OC} = \frac{HAP_{part}}{COP \times HAP_{SPMD}} \quad \text{où } HAP_{part} \text{ est en ng/kg-MES, COP en fraction, et } HAP_{SPMD} \text{ en ng/L.}$$

Ce type de constante empirique est utilisé en sciences du sol également pour évaluer le devenir des composés hydrophobes.

La Figure 11 montre une relation assez nette, bien qu'en échelle log-log, entre les  $K_{OW}$  et les  $K_{OC}$ . C'est souvent le cas. Elle permet également de mettre en évidence des différences entre les échantillons, les échantillons collectés au printemps et en été ayant une affinité plus forte pour les HAP, à teneur en COP égale.

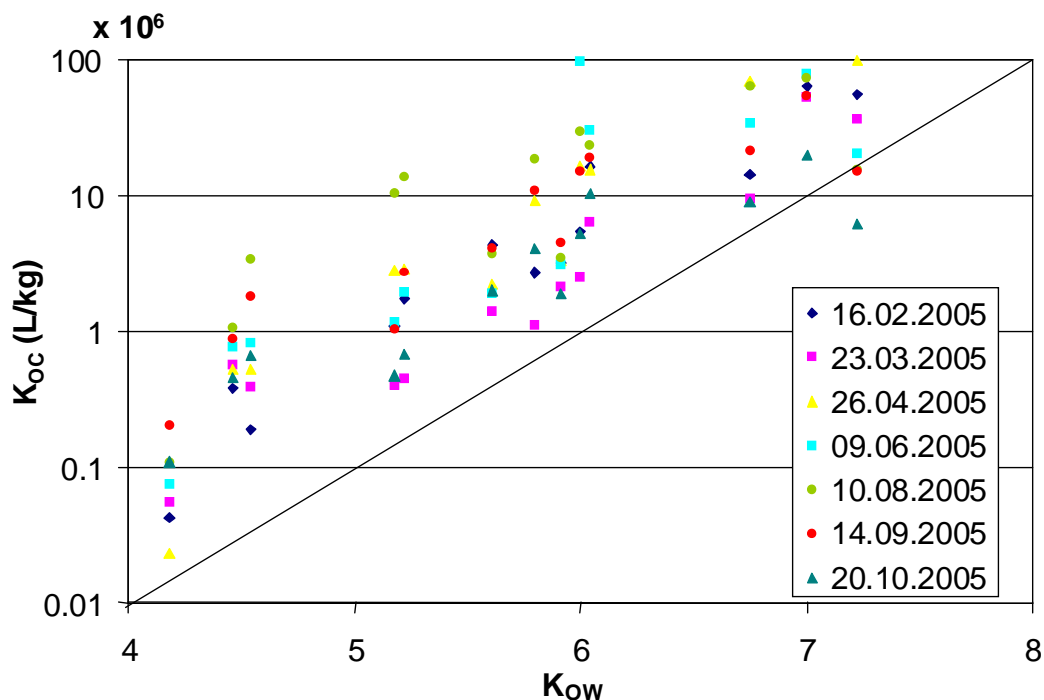


Figure 11 : Les  $K_{OC}$  pour tous les échantillons collectées à Andrésey.

Le même type d'analyse peut être tenté pour les HAP fixés sur les matières organiques dissoutes, on devrait pouvoir identifier un KOC en procédant de la même manière. Cependant les calculs sont beaucoup moins précis car les concentrations dissoutes sont obtenues par différences entre les concentrations dissoutes totales et les concentrations dissoutes SPMD-disponibles. Les erreurs analytiques rendent les incertitudes extrêmement fortes.

De surcroît l'estimation des valeurs SPMD-disponibles repose sur n ombre d'hypothèses physiques (voir plus haut) plus sur une estimation des  $K_{SPMD}$ . La compilation des données disponibles dans la littérature 0.2 en log, soit un facteur 1.5 sur les concentrations SPMD disponibles. Pour rendre les calculs possibles dans un plus grand nombre de cas, nous avons systématiquement diminué les concentrations SPMD-disponibles d'un facteur 1.5, ce qui reste dans la marge des incertitudes sur  $K_{SPMD}$  et change finalement peu le résultat final concernant les  $K_{DOC}$ . On vérifie aisément que la tendance générale n'est que très peu modifiée par cette correction.

La Figure 12 pour Andrésy et la Figure 13 pour Saint Jean illustre les valeurs des  $K_{DOC}$  obtenues. Les dates pour lesquelles un grand nombre des composés dissous n'étaient pas détectables sont été exclues. Comme pour les  $K_{POC}$ , une tendance nette à la croissance en fonction du  $K_{OW}$  est mise en évidence. Cependant, les valeurs des  $K_{DOC}$  sont nettement plus faibles que les valeurs des  $K_{POC}$ , presque d'un ordre de grandeur. Les valeurs de  $K_{DOC}$  obtenues à Saint Jean sont également plus élevées que les valeurs d'Andrésy, ce qui confirme une hypothèse émise par Catherine Gourlay (Lorgeoux et al., 2004) indiquant que les matières organiques les plus jeunes (rejets urbains récents) ont moins d'affinité pour les contaminants hydrophobes. Enfin, nous avons également mis en évidence au laboratoire un  $K_{DOC}$  atteignant  $10^5$  pour le benzo(a)pyrène ( $K_{OW} \approx 6$ ) à partir de plusieurs échantillons de matières organiques dissoutes extraites de la Seine et de la Marne, l'ordre de grandeur est confirmé par ces résultats in situ.

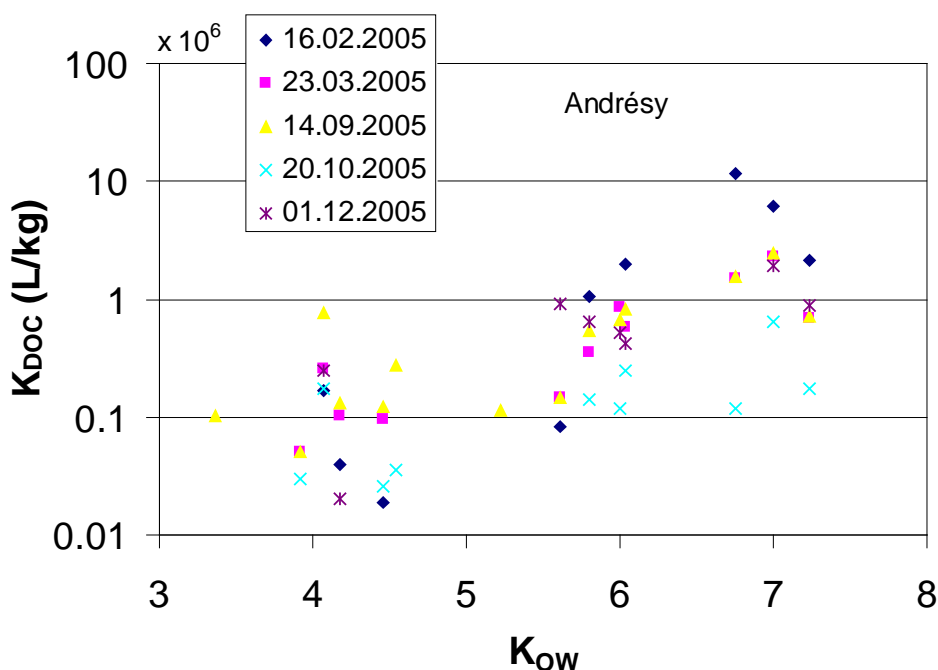


Figure 12 : Relation en  $K_{DOC}$  et  $K_{OW}$  pour la station d'Andrésy

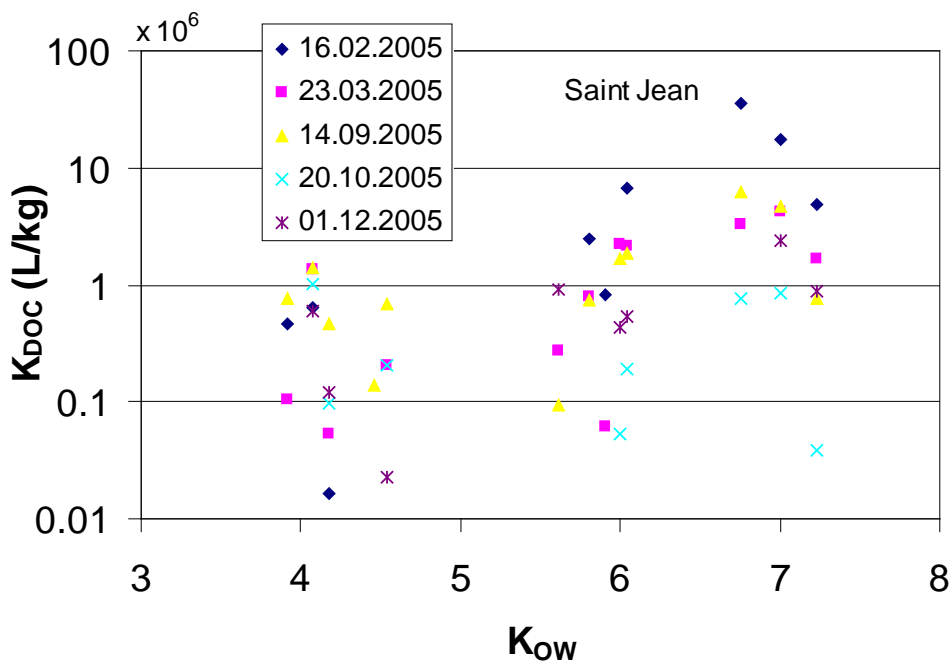


Figure 13 : Relation entre  $K_{DOC}$  et  $K_{OW}$  pour la station de Saint Jean

## 7. Conclusion

Les campagnes réalisées en 2005 à Saint Jean les deux Jumeaux (Marne) et à Andrésy ont confirmé l'excellent comportement des SPMD en Seine. Comparées aux concentrations de HAP dissous, les mesures de HAP SPMD-disponibles ont très bonne reproductibilité, les limites de quantification n'étant jamais atteintes jamais atteintes, y compris pour les composés les plus hydrophobes qui sont les plus difficiles à mesurer en dissous, mais aussi les plus bioaccumulables et souvent les plus toxiques (ce qui est liée à leur forte hydrophobicité). Effectivement, les SPMD, comme support hydrophobe, fonctionnent particulièrement bien pour les composés hydrophobes.

Comme on pouvait l'attendre, la corrélation entre SPMD et dissous est bonne en général pour les HAP légers et beaucoup moins bonne pour les plus lourds. Au delà des problèmes analytiques dus aux très faibles concentrations d'HAP lourds dissous, c'est la présence de matière organique dissoute qui fait évoluer le rapport dissous sur SPMD-disponible. Plus l'HAP est hydrophobe, plus la constante d'affinité entre HAP et MOD est forte et plus l'influence du COD présent dans l'échantillon sur la spéciation dissoute du HAP devient forte. Cependant, l'évaluation des constantes d'affinité à partir des données de dissous et de SPMD est très délicate, notamment parce que les mesures des concentrations dissoutes sont peu fiables, et donc la quantité de HAP lié au DOC (estimé par différence entre dissous total et SPMD-disponible) est très mal estimé (parfois même négative !).

Pour que les SPMD deviennent un outil complètement opérationnel, il est nécessaire de revoir les constantes d'équilibre pour les composés étudiés, les constantes cinétiques pouvant être mieux contrôlés in situ par l'utilisation de PRC. En effet, l'analyse de la littérature donne des variations de 0.2 unités log ou plus (soit 1.5 en concentration à l'équilibre) pour différentes estimations de la constante d'équilibre en SPMD et fraction dissoute. Une telle variabilité rend impossible l'estimation des fractions de HAP liées aux matières organiques dissoutes pour les HAP moyennement hydrophobes, des résultats significatifs peuvent seulement être obtenus en l'état actuel pour les HAP les plus hydrophobes, pour lesquels la fraction SPMD-disponibles est très nettement inférieure à la fraction dissoute totale.

## 8. Références

- Lorgeoux C., Gourlay C. et Mouchel J.M., 2005. Biodisponibilité des HAP dans le bassin de la Seine et influence des matières organiques du milieu. Rapport PIREN-Seine 2004. 26 pages.
- Huckins J.N., Petty J.D., Orazio C.E., Lebo J.A., Clark R.C., Gibson V.L., Gala W.R. and Echols K.R. (1999). Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environ. Sci. and Technol.*, **33**: 3918-3923.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Goyette D., Paton D.W., Fowler B.R., Sullivan D. et Boyd J. (1999). Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of the Total Environment*, 225:181-209.
- Blanchard M., Teil M.J., Ollivon D., Legenti L. et Chevreuil M. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorbiphenyls in wasterwaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental Research*, 95:184-197.