

# Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) : eaux de surface et retombées atmosphériques humides

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

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

Action 4.2.3. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) : eaux de surface et retombées atmosphériques humides .....	1
1. Introduction .....	1
2. Méthodologie .....	2
2.1. Sites d'échantillonnage, matériel et méthodes .....	2
2.2. Calendrier et conditions météorologiques .....	2
3. Résultats – Discussion .....	3
3.1. Bilan annuel du transfert des HAP dans la Seine à Paris .....	3
3.2. Estimation des flux de MES et de HAP à Poses .....	7
3.3. Prélèvements séquentiels de retombées humides .....	11
4. Conclusions – Perspectives .....	16
5. Bibliographie .....	16

## 1. Introduction

Dans les phases précédentes du programme, la contamination de l'atmosphère en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) a été étudiée au niveau des retombées atmosphériques totales (Ollivon *et al.*, 1999, 2001, 2004; Teil *et al.*, 2003). Les émissions de HAP provenant en partie de la circulation automobile et du chauffage urbain lors de la combustion des combustibles fossiles, les zones urbanisées, comme Paris, sont les plus contaminées et les variations saisonnières y sont marquées (Garban *et al.*, 2002<sup>1,2</sup>; Ollivon *et al.*, 2002). Les dépôts atmosphériques de HAP ont été étudiés à l'échelle régionale et les flux annuels estimés sur des sites répartis sur une transversale Ouest Est à la latitude de Paris.

Par l'intermédiaire des dépôts secs et humides et du ruissellement, les HAP émis dans l'atmosphère se retrouvent dans les eaux superficielles. Les rivières sont donc soumises à de fortes pressions anthropiques, tout spécialement concernant les HAP durant les périodes froides et/ou pluvieuses, et nous avons suivi en particulier la contamination de la Seine en ciblant des situations hydrologiques variées (Ollivon *et al.*, 2005).

Après avoir étudié la crue "unique" de l'année 2004, notre objectif était d'étendre à l'année le suivi à Paris du transfert de HAP, et d'établir un flux annuel de HAP soit en liaison avec les MES, elles-mêmes liées au débit, soit par extrapolation des mesures effectuées.

A terme, si l'on peut déterminer à Poses une relation entre MES et débit, puis HAP et MES, on cherchera à estimer le flux annuel qui est exporté du bassin amont vers le bassin estuarien.

Cette étude étalée sur toute l'année devrait permettre également de distinguer lors des phases de pollution les différents processus qui interviennent, en l'occurrence ruissellement ou remise en suspension, lors des épisodes les plus critiques.

Enfin, les HAP émis dans l'atmosphère étant déposés par les retombées atmosphériques, de temps sec et de temps de pluie, celles-ci ont été jusqu'à présent étudiées sous forme de retombées totales, c'est-à-dire incluant les dépôts secs. Nous avons tenté d'étudier les retombées humides seules pour vérifier si au cours d'un même épisode pluvieux il existait un phénomène de flush ou un phénomène de dilution, ou si l'on peut observer une diminution du stock atmosphérique de polluants.

## 2. Méthodologie

### 2.1. Sites d'échantillonnage, matériel et méthodes.

Les échantillons d'eau de Seine ont été prélevés rive gauche en amont de l'île de la Cité, au droit de la Faculté des Sciences (Figure 1) tout au long de l'année 2004.

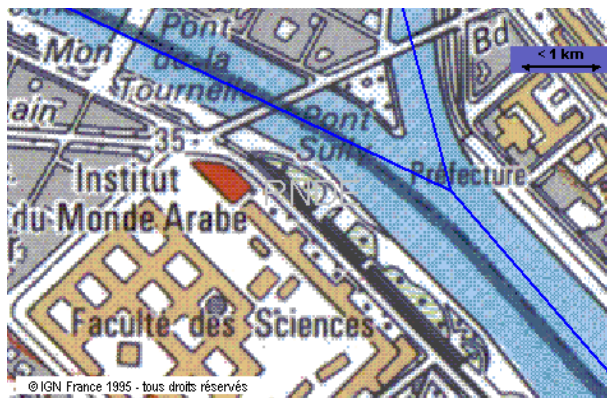


Figure 1 – Site d'échantillonnage de Paris Jussieu

Pour étendre l'étude à Poses, des prélèvements d'eau de Seine ont été effectués aussi à Poses en amont du barrage.

Les retombées humides ont été prélevées à l'est de Paris, à Fontenay sous Bois pour la commodité des prélèvements (coordonnées Lambert : X = 609800, Y = 2427580).

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

Le chromatographe est équipé d'un détecteur fluorimétrique, et les conditions analytiques ont été décrites précédemment (Ollivon, *et al.*, 1999). Les résultats sont exprimés soit par la somme de 14 composés ( $\Sigma 14$  HAP) parmi les 16 recommandés par l'EPA : acénaphthène (ACE), fluorène (FLU), phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FTH), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), dibenz(a,h)anthracène (DahA), benzo(g,h,i)pérylène (BghiP), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP); soit par la somme des 6 composés de la directive européenne: FTH, BaP, BbF, BkF BghiP et IcdP ( $\Sigma 6$  HAP).

### 2.2. Calendrier et conditions météorologiques

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

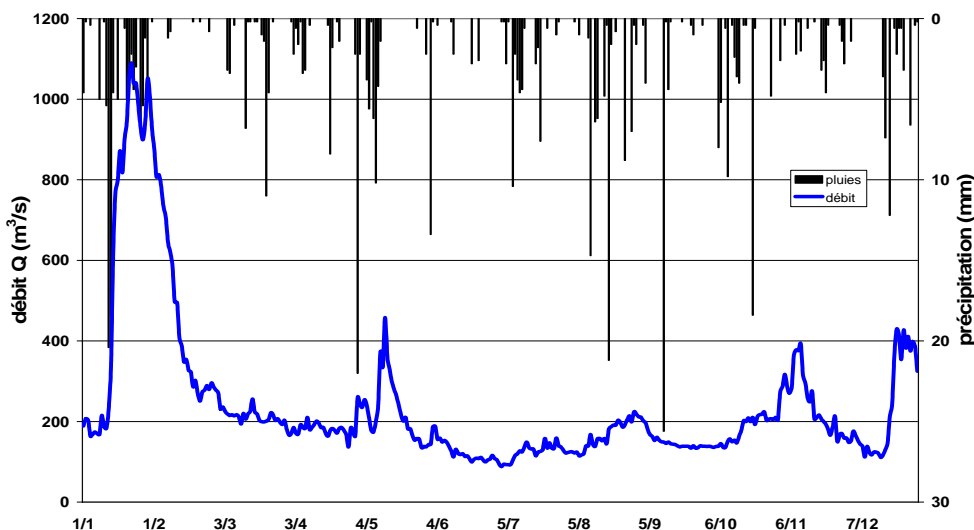


Figure 2 - Débits de la Seine relevés à Paris Austerlitz et événements pluviométriques pendant la période du 1er janvier au 31 décembre 2004.

L'année 2004 n'a pas présenté d'autres épisodes de crue importants, le débit stagnait aux environs de  $200 \text{ m}^3/\text{s}$  pendant le printemps, avec un petit pic de débit le 12 mai à  $458 \text{ m}^3/\text{s}$ , un autre le 10 novembre à  $393 \text{ m}^3/\text{s}$  et le dernier le 22 décembre à  $429 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Plusieurs épisodes pluvieux ont été échantillonnés, mais seuls 3 ont pu être retenus, les autres ayant été éliminés, soit par fuite sur le préleveur, soit par tempête renversant le préleveur, soit par intensité ou durée de la pluie insuffisantes, etc...

Le premier épisode a débuté le 4 mars 2004 à 10h30, jusqu'au 5 mars à 10h40. Les retombées ont été prélevées toutes les heures, de 10h30 à 23h40, puis en 1 fois de 23h40 à 10h40, sur un plan de  $2.2 \text{ m}^2$  recouvert d'une feuille alu.

Le deuxième a été échantillonné du 7 mai au 9 mai 2004 en 4 séquences d'environ 12h, sur un plan de  $1.27 \text{ m}^2$ , recouvert d'une feuille alu.

Le troisième a été échantillonné le 16 décembre à partir de 10h30 jusqu'au 17 décembre à 14h40, en 5 séquences, sur le plan de  $1.27 \text{ m}^2$ .

Deux épisodes de neige ont également été échantillonnés :

Le premier le 1<sup>er</sup> janvier 2004, en 4 séquences de durées variables, de 8h30 à 17h, puis 2 séquences jusqu'au 4 janvier, 12h20.

Le second le 24 février 2005, en 6 séquences de durées variables, de 18h à 23h15, sur un plan de  $3.92 \text{ m}^2$  recouvert d'alu.

### 3. Résultats – Discussion

#### 3.1. Bilan annuel du transfert des HAP dans la Seine à Paris

En 2004, le transfert de HAP pendant les périodes de crue a été suivi, simultanément avec celui des MES, et le flux de HAP transitant en Seine a été calculé, ainsi que sa contribution à un flux annuel estimé. La poursuite de l'étude sur toute l'année 2004 a permis d'établir plus précisément, d'abord les relations existant entre les concentrations en MES de la rivière et son débit, puis la relation entre les concentrations en MES et celles des HAP.

Rappelons que les HAP sont très liés aux matières en suspension, et l'étude de leur transfert est liée à celle du transfert des MES.

En 2004, le régime hydraulique de la Seine a été relativement stable, avec un seul épisode de forts débits s'étendant du 12 janvier au 17 février, atteignant  $1090 \text{ m}^3/\text{s}$  le 22 janvier, suivi d'une longue période où le débit a oscillé aux alentours de  $200 \text{ m}^3/\text{s}$ . Puis il y a eu 2 épisodes ponctuels, en mai et décembre, où le débit a dépassé  $400 \text{ m}^3/\text{s}$ .

On peut observer sur la Figure 3 les variations des MES, qui augmentent brusquement dès la montée des débits, tant dans l'épisode de crue de janvier qu'en mai et décembre, et chutent ensuite brutalement alors que le débit reste élevé. Notons que les concentrations des HAP varient simultanément avec celles des MES.



Figure 3 – Variations temporelles du débit de la Seine à Paris (Austerlitz) et des concentrations en MES totales et HAP totaux ( $\Sigma 14 \text{ HAP}$ ) mesurées en Seine à l'amont de l'île de la Cité pendant la période du 1<sup>er</sup> janvier au 31 décembre 2004

Des relations MES – débit ont pu être établies, en distinguant les périodes de montée des eaux où les MES augmentent rapidement avec le débit, du reste de l'année, où les MES, à débit égal, sont beaucoup plus faibles (Meybeck & Idlafkih, 1995).

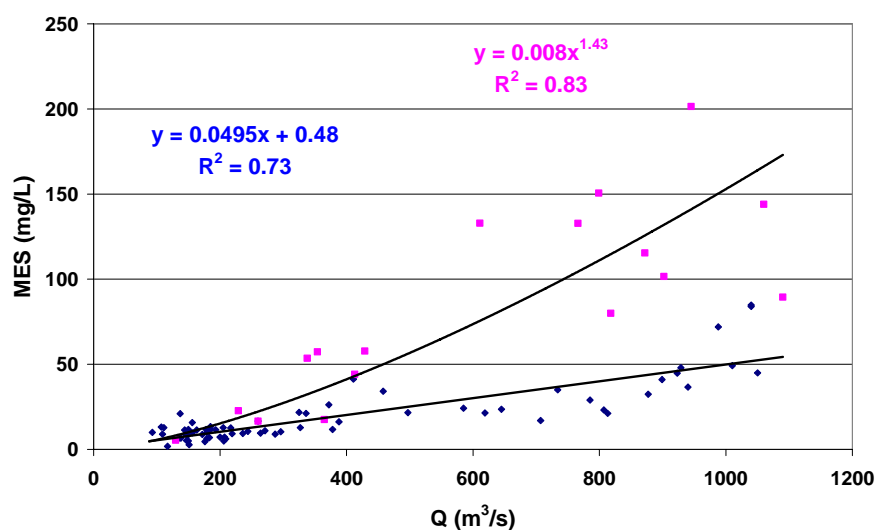


Figure 4 – Relations MES – débit, à Paris (Jussieu), durant l'année 2004.  
En magenta, période de montée des eaux

En période de montée des eaux, la relation pour l'année 2004 s'écrit sous la forme :

$$\text{MES} = 0.008 Q^{1.43} \quad (1)$$

avec un coefficient de corrélation de 0.91 pour  $n = 16$  valeurs et un indice de confiance  $p$  de 0.001.

Pendant les périodes de fin de crue, de basses eaux ou d'étiage, la relation est linéaire, de la forme :

$$\text{MES} = 0.0495 Q + 0.48 \quad (2)$$

avec un coefficient de corrélation de 0.85 pour  $n = 68$  valeurs et un indice de confiance  $p$  de 0.001.

Le débit étant suivi quotidiennement, ces relations permettent d'estimer les concentrations de MES et donc leur flux. Celui-ci a été estimé en 2004 à 215126 tonnes transitant dans la Seine à Paris pour un débit annuel de 7677 Mm<sup>3</sup>.

L'estimation du flux de MES a été faite également par la méthode des "moyennes", entre les différentes valeurs mesurées. Les mesures étaient suffisamment nombreuses cette année ( $n = 84$ ) pour permettre ce calcul, qui conduit à 220769 tonnes.

L'écart résultant des 2 méthodes de calcul est négligeable, et pour des cycles hydrologiques comparables (faible débit annuel, crue moyenne proche de 1100 m<sup>3</sup>/s, et faible pluviométrie), les 2 relations établies pourraient fournir une bonne estimation des MES et de leur flux annuel.

La connaissance des MES est essentielle pour déterminer les flux de micropolluants qui transitent majoritairement sous forme particulaire, comme c'est le cas des HAP.

Les HAP de faible poids moléculaires sont relativement solubles (naphtalène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène). A partir des molécules en C16 (fluoranthène, pyrène), le rapport fraction dissoute/fraction particulaire est inférieur à 1, et la fraction dissoute devient négligeable à partir des molécules en C20. Nous avons donc cherché les relations existant entre les MES et les 6 HAP de la norme (FTH, BbF, BkF, BaP, BgP, IcP), qui sont essentiellement sous forme particulaire.

Une corrélation a été établie sur toute l'année 2004 entre les concentrations des MES et celles de ces 6 HAP.

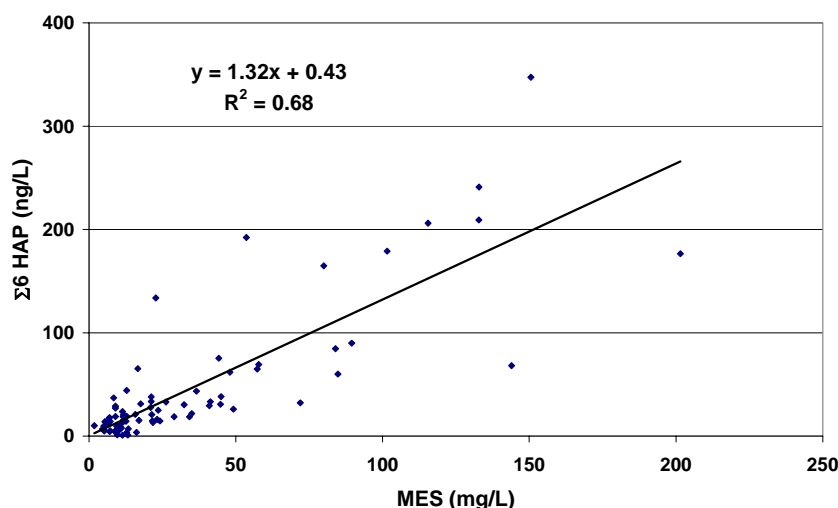


Figure 5 – Relation MES –  $\Sigma 6$  HAP pendant l'année 2004, à Paris (Jussieu)

La relation linéaire peut s'écrire sous la forme :

$$\Sigma 6 \text{ HAP} = 1.32 \text{ MES} + 0.43 \quad (3)$$

avec pour  $n = 84$  valeurs, un coefficient de corrélation de 0.82 et un indice de confiance  $p$  de 0.001.

A l'aide de cette formule et des MES calculées suivant les équations 1 et 2, les concentrations de  $\Sigma 6$  HAP ont été calculées quotidiennement pendant l'année 2004, ainsi que les flux correspondants. On a donc estimé le flux annuel à 287 kg, dont 210 kg ont transité du 12 janvier au 2 mars, et 119 kg pendant les 11 premiers jours de la crue, du 12 au 22 janvier. Dans ces conditions, les 11 jours de montée de crue contribuent pour 41 % au flux annuel.

Le flux de  $\Sigma 6$  HAP calculé à partir des analyses effectuées quotidiennement les 11 premiers jours de la crue est de 117 kg. En utilisant pour le calcul des flux de HAP les MES "moyennes" extrapolées à partir des mesures, on obtient pour la période du 12 janvier au 2 mars, un flux de 205 kg, et annuellement 295 kg.

Si l'on étend la relation avec les MES à la somme des 14 HAP sur toute l'année 2004, elle s'écrit :

$$\Sigma 14 \text{ HAP} = 2.25 \text{ MES} + 7.95 \quad (4)$$

avec pour  $n = 84$  valeurs, un coefficient de corrélation de 0.80 et un indice de confiance  $p$  de 0.001. Les flux correspondants sont annuellement de 544 kg, et pendant les 11 jours de la montée de crue de 208 kg. Quand ce calcul est effectué à l'aide des MES "moyennes", ces flux s'élèvent respectivement à 557 kg et 205 kg.

Le suivi fin et assez régulier de cette année 2004 a permis d'établir des relations débit – MES et MES – HAP qui rendent bien compte du transfert des HAP. Par ailleurs, une analyse en composante principale, que nous ne développerons pas ici, confirme l'existence de ces relations, mais met également en évidence pour certains épisodes l'impact direct de la pluie dans la contamination par la voie du ruissellement (Figure 6).

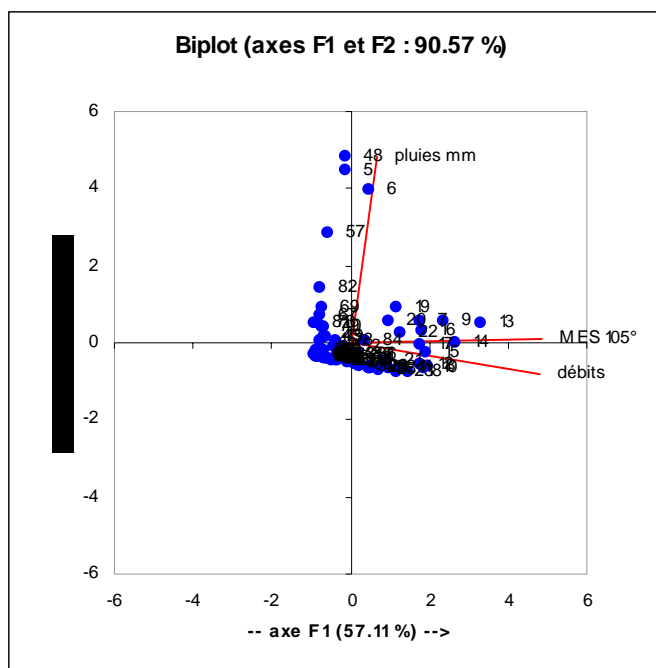


Figure 6 – ACP effectuée sur l'ensemble des 84 prélèvements de l'année 2004.

L'axe principal F1 reflète l'importance des MES et des débits dans les variations de  $\Sigma 14$  HAP, tandis que l'axe secondaire F2 indiquerait pour certains prélèvements une influence prépondérante de la pluie.

Il résulte de cette étude sur l'année 2004 que la connaissance de la quantité de MES transitant en Seine à Paris est un préalable essentiel à la détermination des flux de polluants particuliers. Comme cela avait été signalé dans le rapport 2004, la mise en place d'un réseau automatique de mesure en continu de la qualité des eaux à Paris devrait être envisagée par les autorités ou les organismes ayant en charge cette qualité des eaux.

### 3.2. Estimation des flux de MES et de HAP à Poses

Cependant, suivant le régime hydraulique de la rivière, la quantité de MES, et ce qu'elles charrient, n'obéit pas toujours à des relations simples et chaque année est « particulière ». Ainsi, pour estimer les flux de HAP arrivant à Poses, juste en amont de la Seine estuarienne, nous avons cherché les relations entre débit et concentrations en MES.

Les données ont été recensées sur le site du programme Seine aval (<http://seine-aval.crihan.fr/>) et auprès de la cellule de lutte contre la pollution du Service de la Navigation de la Seine à Rouen (Marielle Olivier) qui a mis en place un réseau de mesure automatique.

Les débits à Poses ont été représentés sur les 6 dernières années (Figure 7). On peut observer de grandes variations du régime hydraulique d'une année à l'autre, tant dans les fréquences des crues, que leur durée ou leur intensité, et pendant les régimes de basses eaux. En 2000 et 2001, le débit est resté presque toute l'année supérieur à 400 m<sup>3</sup>/s, alors qu'en 2003 et 2004 il a été majoritairement sous les 400 m<sup>3</sup>/s. Notons que le début d'année 2005 se caractérise par l'insignifiance, voire même l'inexistence de crue (maximum de débit 850 m<sup>3</sup>/s le 20 février).

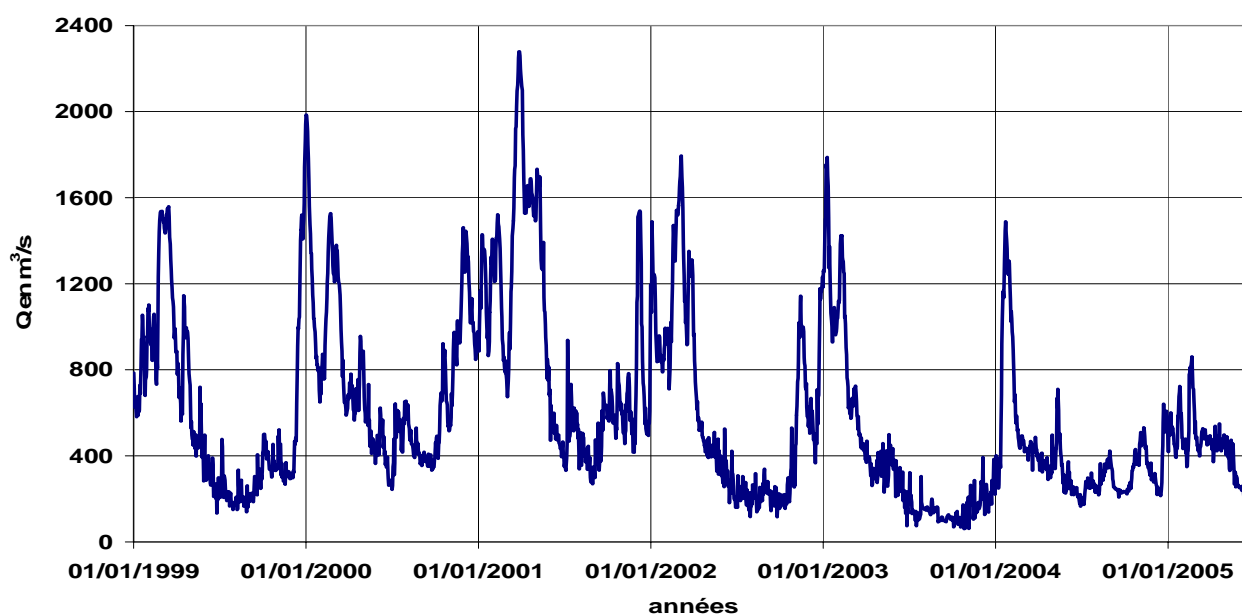


Figure 7 - Evolution du débit de la Seine à Poses, du 1<sup>er</sup> janvier 1999 au 30 juin 2005.

Sur la même période, les données du SNS de Rouen sur les MES sont bien documentées, grâce à des mesures de turbidité en continu. Mais notons que les mesures de MES sont parfois lissées par la méthode même de mesure, ou inexploitable lorsque la vitesse du courant perturbe l'enregistrement, ce qui explique quelques manques dans les mesures de MES. En fonction du débit de la Seine, à Poses nous avons cherché s'il existait, pour chaque année, des relations avec les MES, sur le modèle de celles établies à Paris, l'une en régime de montée de crue, l'autre en "autres" régimes, à savoir décrues, basses eaux et étiages. Nous n'avons pris en compte pour le régime dit de montée de crue que les débits supérieurs à 250 m<sup>3</sup>/s, et comptabilisé exclusivement les résultats où dQ et d[MES] étaient concomitamment positifs (Figure 8).

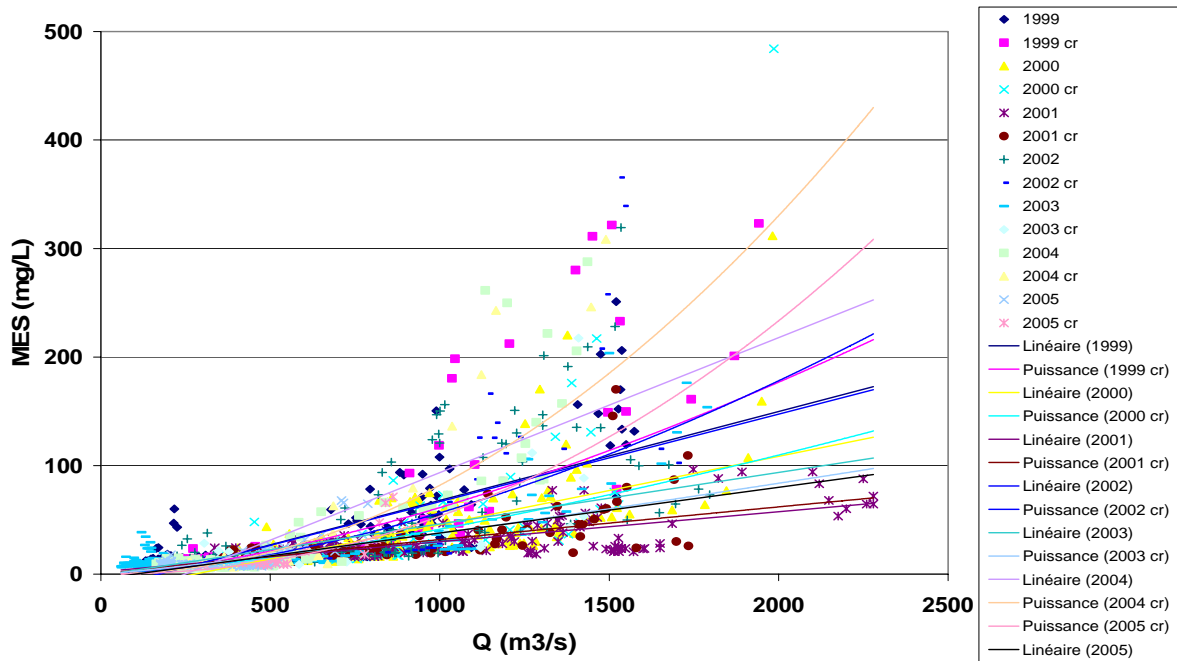


Figure 8 – Relations MES – débit, à Poses, de 1999 à juin 2005, en période de "montée de crue" (cr) et en autres régimes hydrauliques.

Les relations obtenues sont reportées dans le Tableau 1, et l'on peut constater qu'elles sont éminemment variables d'une année à l'autre, et fonction des régimes hydrauliques, eux-mêmes fonction des conditions climatologiques (pluviométrie principalement) : généralement un fort débit entraîne une forte vitesse de courant, qui entraîne une forte augmentation des MES, mais on observe toujours un rapide effondrement de celles-ci, dès que la vitesse du courant stagne ou commence à décroître.

Tableau 1 – Relations MES - débit à Poses, en fonction du régime hydraulique. Débit annuel et flux annuel estimé de MES, de 1999 à juin 2005, en utilisant pour compléter les données de MES manquantes a) les relations établies annuellement, b) les relations moyennes établies sur les 5 ans.

	Montée de crue	R <sup>2</sup>	Autres régimes	R <sup>2</sup>	Débit annuel, en Mm3	Flux annuel estimé de MES <sup>a</sup> , en T	Flux annuel estimé de MES <sup>b</sup> , en T
1999	$y=0.0016x^{1.53}$	0.74	$y=0.082x-14.1$	0.63	18845	1249000	1171000
2000	$y=0.0025x^{1.41}$	0.62	$y=0.063x-17.6$	0.49	23707	1046000	1061000
2001	$y=0.042x^{0.96}$	0.61	$y=0.028x+2.04$	0.62	28471	1043000	1223000
2002	$y=0.0006x^{1.66}$	0.74	$y=0.081x-13.9$	0.55	18652	1153000	1106000
2003	$y=0.014x^{1.15}$	0.64	$y=0.047x-1.25$	0.57	12178	427000	432000
2004	$y=7.10^{-5}x^{2.01}$	0.77	$y=0.124x-31$	0.68	12831	525000	523000
2005 (6mois)	$y=2.10^{-5}x^{2.13}$	0.73	$y=0.042x-4.31$	0.34	6807	111000	115000

Le débit annuel de la Seine peut varier du simple à plus du double (2004, 2001) de même que les flux de MES. Pour tenter de s'affranchir de ces variations importantes, nous avons moyenné l'ensemble de ces épisodes, et obtenu les 2 relations suivantes :

- En période de montée des eaux :

$$MES = 0.0034 Q^{1.37} \quad (5)$$



avec un coefficient de corrélation de 0.64.

- Pendant les périodes de fin de crue, de basses eaux ou d'étiage :

$$MES = 0.055 Q - 6.5 \quad (6)$$

avec un coefficient de corrélation de 0.46.

Ces corrélations moyennes atténuent énormément le « flush » de MES observé en montée de crue, par exemple pour les années 1999 et 2004.

Concernant les données de MES fournies par le SNS, nous avons complété les données manquantes en utilisant d'une part les relations annuelles établies (Tableau 1), d'autre part les relations moyennes (équations 5 et 6), et nous avons calculé les flux de MES correspondants. On constate ainsi que sur une période suffisamment longue (6 ans/2), les relations moyennes établies rendent bien compte des flux globaux de MES : 5531 milliers de tonnes, au lieu de 5554 milliers de tonnes par l'autre calcul.

La quantification préliminaire des flux de MES transitant à Poses a pour but, comme à Paris, de déterminer les flux de HAP associés aux MES, si toutefois il existe une relation entre ces MES et les concentrations de HAP.

Les analyses de HAP à Poses ont débuté en 2005. Les prélèvements ont été effectués soit du bord de la rivière (rive gauche) par un bénévole, soit en bateau par le SNS, et on l'a vu, il n'y a pas eu d'épisode de forte crue. Les concentrations de MES lors des analyses étaient relativement basses : 75 mg/L au maximum, le 23 février 2005 pour un débit de 694 m<sup>3</sup>/s, et en moyenne (tous débits confondus) de 22.7 mg/L.

Nous avons ainsi pu établir une relation entre les concentrations de MES et celles de  $\Sigma 6$  HAP, ainsi qu'avec  $\Sigma 14$  HAP, comme le montre la Figure 9.

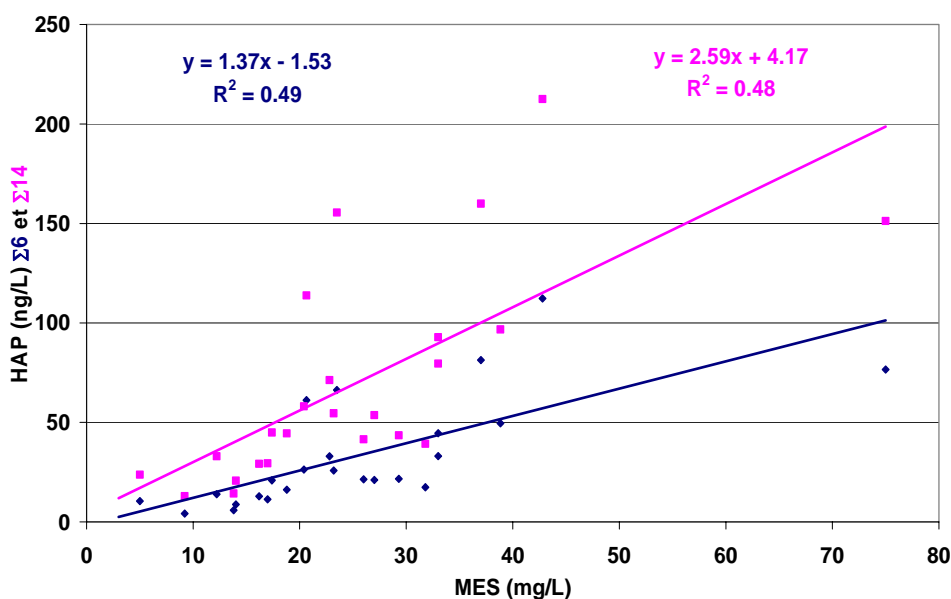


Figure 9 – Relations MES –  $\Sigma 6$  HAP et  $\Sigma 14$  HAP pendant les 6 premiers mois de l'année 2005, à Poses.

Les relations sont linéaires et peuvent s'écrire :

$$\Sigma 6 \text{ HAP} = 1.37 \text{ MES} - 1.53 \quad (7)$$

avec pour n = 25 valeurs, un coefficient de corrélation de 0.70 et un indice de confiance p de 0.001.

$$\Sigma 14 \text{ HAP} = 2.59 \text{ MES} + 4.17 \quad (8)$$

avec pour n = 25 valeurs, un coefficient de corrélation de 0.69 et un indice de confiance p de 0.001.

Ces relations sont relativement proches de celles établies pour le site de Paris, en 2004 (cf page 6), ce qui voudrait dire que la composition en HAP des MES transitant en Seine est relativement constante, ce que confirment les distributions relatives des 6 HAP établies aux deux sites de Paris et Poses, sur la moyenne de l'ensemble des résultats (Figure 10).

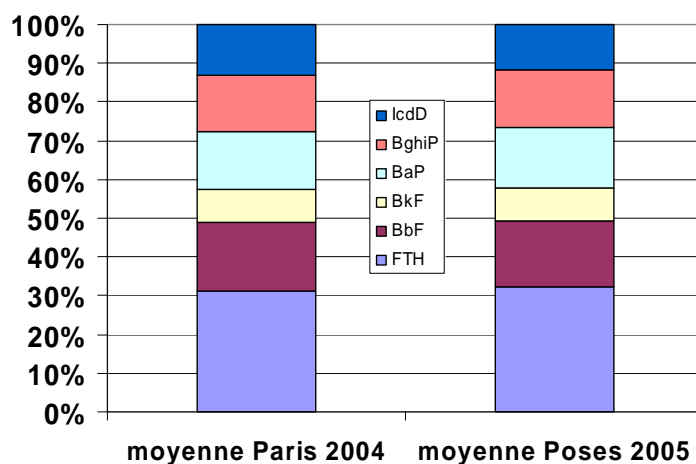


Figure 10 - Distributions relatives des 6 HAP de la norme aux deux sites de Paris et Poses

On peut ainsi calculer la quantité de HAP qui a transité durant ces 6 premiers mois de 2005 avec les équations 7 et 8. Le calcul a été effectué à partir des concentrations communiquées par le SNS et lorsque les données manquaient à l'aide des corrélations moyennes établies (équations 5 et 6). Les flux de  $\Sigma 6$  HAP et de  $\Sigma 14$  HAP sont de 147 kg et 326 kg respectivement, dont 43 kg et 90 kg ont transité lorsque débit et MES augmentaient simultanément.

Si l'on utilise les mêmes équations (7 et 8) pour estimer les concentrations et donc les flux de  $\Sigma 6$  HAP qui ont transité en Seine à Poses les 6 années précédentes, on obtient suivant le mode d'évaluation des MES manquantes, les flux annuels reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Estimation des flux de  $\Sigma 6$  HAP en kg de 1999 à 2004 à l'aide des équations 7 et 8, en calculant les MES manquantes par (a) les corrélations respectives de chaque année (Tableau 1), et (b) les corrélations « moyennes » (équations 5 et 6).

	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Flux $\Sigma 6$ HAP (a) en kg	1683	1397	1385	1551	567	699
dont flux en montée de débit en kg (et %)	687 (41%)	433 (31%)	453 (33%)	552 (36%)	139 (24.5%)	202 (29%)
Flux $\Sigma 6$ HAP (b) en kg	1575	1418	1631	1487	574	697

Pour l'année 2004, le flux estimé de  $\Sigma 6$  HAP transitant en Seine à Poses s'élève à 699 kg, soit près de 2,5 fois plus qu'à Paris (Jussieu) où ce flux était estimé à 287 kg. Mais il faut rappeler que le site de prélèvement en plein cœur de Paris ne prend pas en compte la contribution des zones industrielles ou des déversoirs de RUTP situés au nord-ouest de Paris, ni celle des affluents et des zones urbanisées en aval de la région parisienne.

Peut-on en déduire qu'il transitait à Paris environ 600 kg dans les années de forts débits ? Et après 2 ou 3 années de faibles débits, que produira la remise en suspension des sédiments non remaniés ? On peut supposer qu'il y aura simultanément une forte augmentation des MES, et un pic de pollution par les HAP. En considérant par ailleurs que les émissions de polluants sont identiques d'une année à l'autre, et qu'il existe des phénomènes de dégradation, le flux moyen annuel de  $\Sigma 6$  HAP devrait avoisiner la moyenne des années 1999 à 2002, soit environ 1500 kg à Poses.

### 3.3. Prélèvements séquentiels de retombées humides

Les retombées atmosphériques, sèches et humides, constituent le vecteur principal de dispersion des polluants émis dans l'atmosphère, tels que les HAP. En 2002-2003, on a vu que les concentrations dans l'eau de pluie pouvaient varier de 2 ordres de grandeur : en  $\Sigma 14$  HAP, 12.5 ng/L en mai 2002 et 1215 ng/L en mars 2003. Il était intéressant de suivre des épisodes pluvieux de manière séquentielle, pour voir s'il existe une sorte de flush, au début de la pluie. Y a-t-il un épuisement du stock atmosphérique ou peut-on observer la "recharge" permanente de l'atmosphère par les émissions polluantes?

L'échantillonnage séquentiel d'une pluie peut se programmer quelques heures (ou jours) à l'avance, mais il n'aboutit pas toujours à l'obtention d'une séquence exploitable sur le plan analytique.

Trois épisodes ont pu être échantillonnés.

Du 4 au 5 mars 2004, pendant 22 heures, 13 prélèvements ont été effectués, en continu, sur une durée de 1 heure chacun sauf le premier (2 heures) et le dernier (11 heures). Le vent était de secteur sud les 3 et 4 mars, tournant à l'est le 5. Les concentrations de  $\Sigma 14$  HAP ont peu varié, de 173 à 375 ng/L et indépendamment du volume échantillonné ou de l'ordre du prélèvement (Tableau 3). La concentration moyenne de  $\Sigma 14$  HAP était de 256 ng/L.

Tableau 3 – Prélèvement séquentiel du 4 au 5 mars 2004.

Heure début	10:30	12:30	13:30	14:30	15:30	16:30	17:30	18:30	19:30	20:30	21:30	22:40	23:40
fin	12:30	13:30	14:30	15:30	16:30	17:30	18:30	19:30	20:30	21:30	22:40	23:40	10:40
Volume (mL)	259	645	450	282	883	1675	330	60	270	135	945	1013	3105
$\Sigma 6$ HAP (ng/L)	118	140	99	73	94	79	134	120	86	138	138	111	196
$\Sigma 14$ HAP (ng/L)	281	334	241	173	232	192	317	240	220	306	293	249	375

Pour s'affranchir de la durée, nous avons rapporté les concentrations obtenues en fonction du volume de pluie recueilli par unité de temps et de surface, pour voir s'il existait une relation avec l'intensité de la pluie, qui était très variable au cours du suivi (Figure 11).

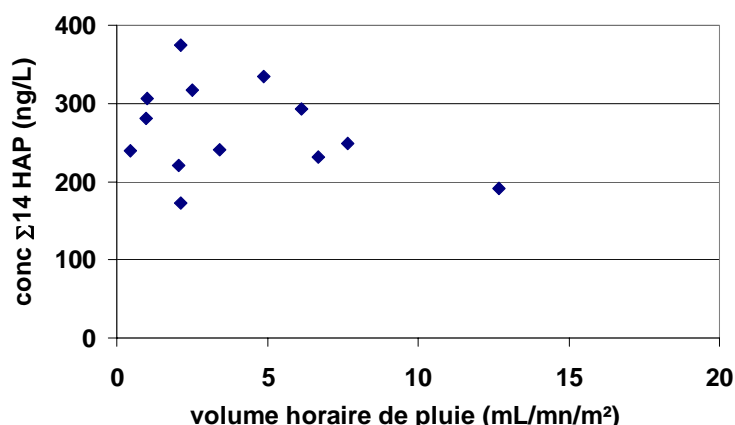


Figure 11 – Concentrations en  $\Sigma 14$  HAP (ng/L) en fonction de l'intensité de la pluie (mL/min/m<sup>2</sup>) au cours de l'épisode pluvieux du 4 au 5 mars 2004.

On constate que les concentrations de  $\Sigma 14$  HAP restent relativement stables et varient peu avec l'intensité de la pluie.

Du 7 au 9 mai 2004, par séquences d'environ 12 heures, un autre épisode pluvieux a été échantillonné, le vent étant orienté de secteur Ouest. Les concentrations de  $\Sigma 14$  HAP ont varié de 45.3 à 291 ng/L et s'élevaient en moyenne à 120 ng/L.

Tableau 4 – Prélèvement séquentiel du 7 au 9 mai 2004.

	07/05/2004 8h30-20h30	07/05/2004 (20h30) 08/05/2004 (10h)	08/05/2004 10h-21h30	08/05/2004 (21h30) 09/05/2004 (9h30)
Volume (mL)	340	2370	1450	2260
$\Sigma 6$ HAP (ng/L)	132	23.5	18.5	41.7
$\Sigma 14$ HAP (ng/L)	291	53.1	45.3	93.2

Contrairement à la pluie de mars, on observe en mai que les concentrations de  $\Sigma 14$  HAP et  $\Sigma 6$  HAP diminuent en fonction du volume recueilli par unité de temps (Figure 12), selon une loi de la forme :

$$y = ax^b \quad (9)$$

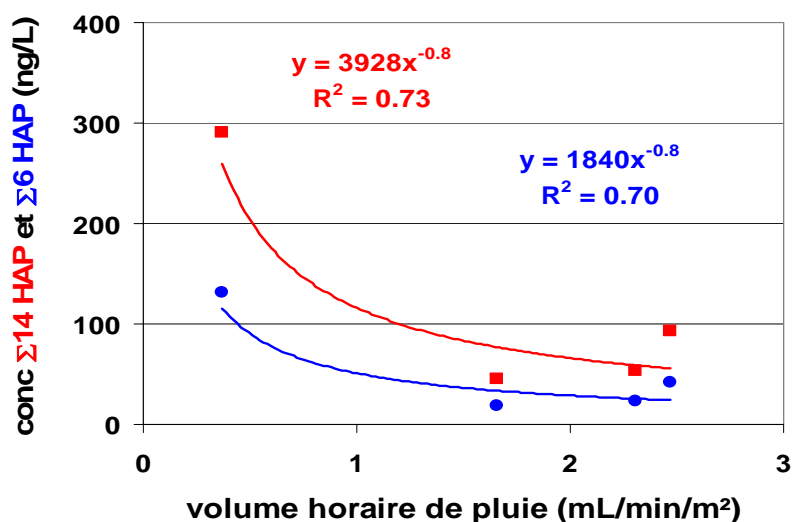


Figure 12 - Concentrations en  $\Sigma 14$  HAP et  $\Sigma 6$  HAP (ng/L) en fonction de l'intensité de la pluie (mL/min/m<sup>2</sup>) au cours de l'épisode pluvieux du 7 au 9 mai 2004.

Du 16 au 17 décembre 2004, en 5 séquences de durées variables, un autre épisode pluvieux a été échantillonné, le vent étant orienté de secteur Sud-Ouest. Les concentrations de  $\Sigma 14$  HAP ont varié de 29.2 à 173 ng/L et s'élevaient en moyenne à 80.5 ng/L (Tableau 5).

Tableau 5 - Prélèvement séquentiel du 16 au 17 décembre 2004.

	16/12 10:30 17/12 08:15	17/12 08:15 - 11:15	17/12 11:15 - 11:50	17/12 11:50 - 12:45	17/12 12:45 - 14:40
Volume (mL)	4310	3580	1550	1520	760
$\Sigma 6$ HAP (ng/L)	77.1	10.6	7.19	10.75	53.4
$\Sigma 14$ HAP (ng/L)	173	33.1	29.2	41.6	125

On observe également en décembre que les concentrations de  $\Sigma 14$  HAP et  $\Sigma 6$  HAP diminuent en fonction de l'intensité de la pluie (Figure 13).

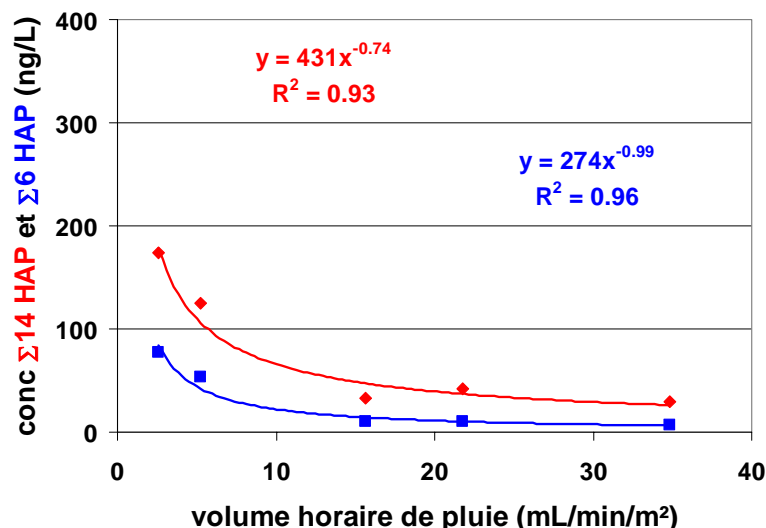


Figure 13 - Concentrations en  $\Sigma 14$  HAP et  $\Sigma 6$  HAP (ng/L) en fonction de l'intensité de la pluie (mL/min/m<sup>2</sup>) au cours de l'épisode pluvieux du 16 au 17 décembre 2004.

La relation  $\Sigma 6$  HAP – intensité de la pluie suit une loi de dilution presque "idéale" avec

$$y = 274 x^{-0.99} \quad (10)$$

Les conditions météorologiques de ces trois épisodes pluvieux étaient bien distinctes et les intensités de pluie étaient très différentes : en moyenne, sur la durée des prélèvements : 207 mL/h/m<sup>2</sup> en mars, 103 mL/h/m<sup>2</sup> en mai et 329 mL/h/m<sup>2</sup> en décembre. Les flux de  $\Sigma 14$  HAP apportés par les pluies ont été calculés :

- En mars, pendant tout l'épisode 1311 ng/m<sup>2</sup>, soit 1303 ng/m<sup>2</sup>/j.
- En mai, pendant tout l'épisode 394 ng/m<sup>2</sup>, soit 193 ng/m<sup>2</sup>/j.
- En décembre, pendant tout l'épisode 842 ng/m<sup>2</sup>, soit 718 ng/m<sup>2</sup>/j.

En mars, la température plus froide explique le flux de HAP plus élevé, mais on ne peut observer de diminution du stock atmosphérique, la durée et l'intensité de la pluie n'ayant sans doute pas été suffisantes, au contraire de la pluie de décembre.

Deux épisodes de neige ont été échantillonnés, pour lesquels les concentrations de HAP atteignent de très fortes valeurs :

En janvier 2004, le vent était orienté de secteur sud lors des précipitations et il n'y avait pas eu d'épisodes pluvieux dans les 72 heures précédentes. Les concentrations varient de 55.4 ng/L à 1665 ng/L pour  $\Sigma 14$  HAP (de 23.7 ng/L à 809 ng/L pour  $\Sigma 6$  HAP) (Tableau 6), mais la qualité de la neige a évolué au cours du temps, passant d'une neige à texture floconneuse dans les 4 premiers prélèvements à de la neige fondue puis à un grésil dans le dernier prélèvement.

Tableau 6 - Prélèvement séquentiel du 1er au 4 janvier 2004.

1 janvier 2004	8h30	9h50	11h10	12h30	17h00	18h00
	9h50	11h10	12h30	17h00	18h00 (j+1)	12h30 (j+3)
V total recueilli (mL)	825	755	1050	840	3600	410
$\Sigma 6$ HAP (ng/L)	44.3	42.6	23.7	95.5	57.4	809
$\Sigma 14$ HAP (ng/L)	102	98.4	55.4	195	145	1665

On observe un phénomène de dilution en fonction de l'intensité de la neige, mais il est reporté ici pour les 4 premiers prélèvements, pour lesquels on peut estimer que les conditions climatiques (surtout taille et vitesse de chute des flocons) sont identiques. Par ailleurs, les deux derniers prélèvements, beaucoup plus longs, incluent des périodes sans précipitation donc des dépôts secs.

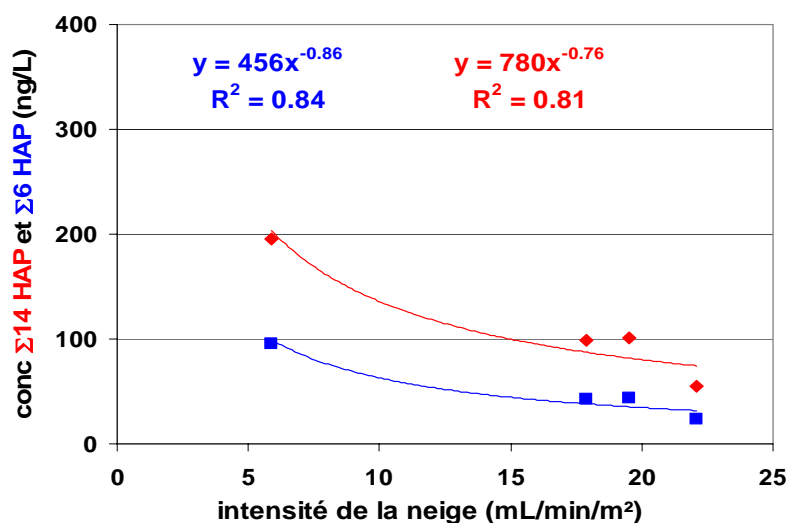


Figure 14 - Concentrations en  $\Sigma 14$  HAP et  $\Sigma 6$  HAP (ng/L) en fonction de l'intensité de la neige (mL/min/m<sup>2</sup>) au cours de l'épisode neigeux du 1er janvier 2004.

En février 2005, le vent était orienté de secteur nord dans les 24 heures précédant l'événement et jusqu'en début de journée, puis a tourné ouest vers midi, et sud lors des précipitations, et il y avait eu des épisodes neigeux dans les journées précédentes. Les concentrations de HAP varient de 333 ng/L à 2129 ng/L pour  $\Sigma 14$  HAP (de 155 ng/L à 1011 ng/L pour  $\Sigma 6$  HAP).

Tableau 7 - Prélèvement séquentiel du 24 février 2005.

24 février 2005	18h	20h45	21h15	21h45	22h15	22h45
	20h45	21h15	21h45	22H15	22h45	23h15
V total recueilli (mL)	2520	537	791	641	625	266
$\Sigma 6$ HAP (ng/L)	209	1011	463	270	155	364
$\Sigma 14$ HAP (ng/L)	446	2129	984	565	333	745

Au contraire des prélèvements de janvier 2004, on n'observe pas de phénomène de dilution.

Dans les 2 épisodes, les flux de HAP diminuent : En janvier 2004, le flux total de  $\Sigma 14$  HAP est de 720 ng/m<sup>2</sup> pendant les 8h30 de prélèvement. On constate que la quantité de HAP déposée diminue régulièrement au cours de l'épisode (Figure 15).

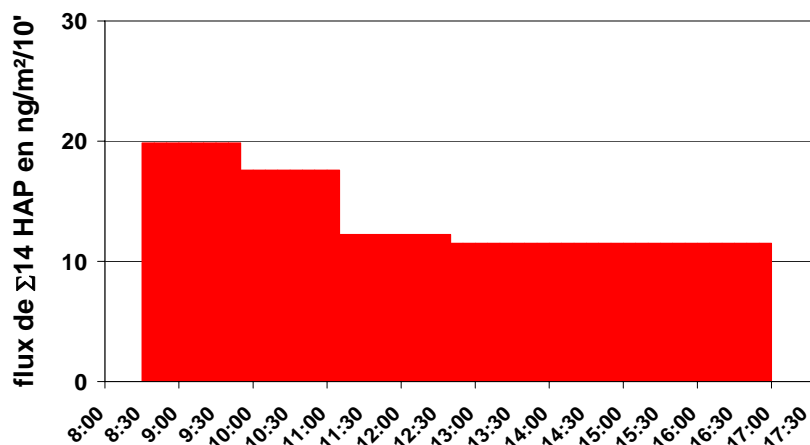


Figure 15 – Evolution des flux de  $\Sigma 14$  HAP pendant l'épisode neigeux du 1<sup>er</sup> janvier 2004.

D'après des données obtenues auprès de AIRPARIF, les concentrations en HAP dans l'air étaient à Paris (1<sup>er</sup> arrondissement) de  $4810 \text{ pg/m}^3$  pour  $\Sigma 6$  HAP le 29 décembre 2003. En considérant que cette concentration concerne une couche d'air d'environ 300 m d'épaisseur, la quantité de  $\Sigma 6$  HAP atmosphériques s'élevait à environ 1443 ng. La quantité de  $\Sigma 6$  HAP déposée lors de l'épisode, de 8h30 à 17h, est de 329 ng/m<sup>2</sup>, ce qui confirme le phénomène de lessivage atmosphérique opéré par la neige : 23 % des  $\Sigma 6$  HAP auraient été rabattus en moins de 9 heures.

En février 2005, les conditions climatiques étaient tout à fait différentes, et les flux sont beaucoup plus élevés, atteignant 1143 ng/m<sup>2</sup> lors du premier prélèvement d'une demie heure (Figure 16).

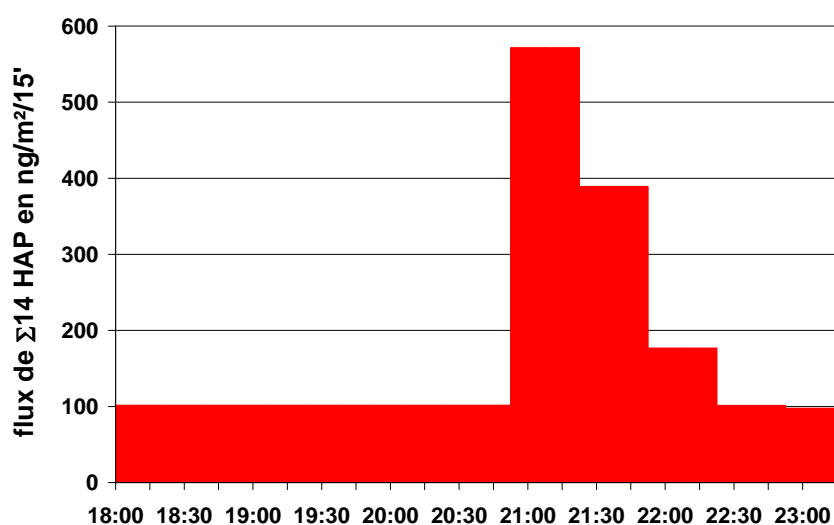


Figure 16 - Evolution des flux de  $\Sigma 14$  HAP pendant l'épisode neigeux du 24 février 2005.

Puis les flux diminuent régulièrement au cours des 4 épisodes de 30 minutes de prélèvement qui suivent. La forte augmentation de flux qu'on observe à 20h45 provient sans doute des brusques variations dans le sens des vents et de l'hétérogénéité des masses nuageuses et d'air qui en résultent. De 20h45 à 23h15, la quantité de  $\Sigma 14$  HAP déposée est de 2673 ng/m<sup>2</sup>, ce qui est nettement plus élevé que le flux de janvier 2004 et que le flux de la pluie de mars 2004 (cf page 13).

La pollution saisonnière incluant le chauffage domestique est confirmée : les épisodes pluvieux de mars 2004 et neigeux de février 2005 sont les plus contaminés, tant en concentrations qu'en flux.

On constate que les conditions météorologiques sont déterminantes dans le processus de lessivage de l'atmosphère par les retombées humides. Cependant, le phénomène de dilution n'est pas systématiquement observé, ni le flush de début de précipitation. Si à l'intérieur du nuage, les équilibres sont à peu près établis entre les phases gazeuse et particulaire de l'air et les phases dissoute et particulaire des gouttes d'eau, ceux-ci sont plus longs à s'établir lors de la chute des gouttes de pluie. Pour la neige, le processus physique est déterminant, le flocon ayant une surface spécifique plus importante, donc une vitesse de chute plus lente, qui permet un meilleur échange, et également l'entraînement des aérosols.

D'autres études devraient être poursuivies afin d'étudier les processus impliqués lors de ces retombées humides. Un système automatique de prélèvement vient d'être réalisé dans ce but.

#### 4. Conclusions – Perspectives

Le suivi annuel du transfert des HAP par la rivière Seine a permis d'établir des relations d'une part entre le débit et les MES, d'autre part entre les MES et les concentrations de HAP, tant à Paris (centre) qu'à Poses, à l'aval du bassin. Lors des crues, la remise en suspension des sédiments entraîne une nette augmentation du transfert des micropolluants en un très court laps de temps, et les apports de HAP par ruissellement sont également mis en évidence lors des épisodes pluvieux importants. En amont de la zone estuarienne, le flux annuel de  $\Sigma 6$  HAP transitant en Seine peut varier de moins de 600 kg à plus de 1600 kg suivant les années. Les conditions hydrologiques de ces trois dernières années ont permis d'appréhender l'impact du cycle de crue unique mais n'ont pas permis d'étudier celui de cycles de crue successifs.

La qualité des retombées atmosphériques humides est extrêmement variable, et il est difficile de déterminer l'ensemble des conditions pouvant aboutir à des "flush" ("bouffées") de pollution. Ainsi, l'intensité des précipitations n'entraîne pas systématiquement un phénomène de dilution. Les épisodes neigeux opèrent un "lessivage" efficace de l'atmosphère, mais les facteurs climatiques (vent, vitesse du vent, température, masses nuageuses, etc...) sont autant d'éléments qui interviennent dans les variations des concentrations de micropolluants, de même que la continuité des émissions. Celles-ci étant plus élevées en période hivernale, avec le chauffage domestique, les flux de HAP déposés par les retombées exclusivement humides lors des périodes froides peuvent dépasser 1200 ng/m<sup>2</sup>/j en région parisienne, hormis les épisodes neigeux pendant lesquels les flux peuvent dépasser 2600 ng/m<sup>2</sup> en quelques heures. Ces retombées humides contribuent en elles-mêmes à une petite partie de la pollution, mais indirectement favorisent l'entraînement par ruissellement jusqu'à la rivière, des dépôts atmosphériques secs, qui sont eux, générés en permanence. L'ensemble de ces processus de déposition et apport à la rivière nécessite encore un gros travail d'investigation.

Ces résultats constituent une partie des éléments qui permettront de mieux comprendre les mécanismes de transfert des HAP et d'aboutir ultérieurement à leur modélisation.

#### 5. Bibliographie

- Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chesterikoff C., Hanselin L., Rolet J., Le Genti L. et Chevreuil M. Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP). Rapport de synthèse *Piren-Seine* 1998-2001, février 2002, 34p.
- Garban, B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M., Ollivon D. 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France : trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, **36**, 5395-5403.
- Meybeck, M. & Idlafkih, Z. (1995) Etude des Flux polluants lors des crues de la Seine. Rapport pour l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, 120p.
- Ollivon D., Garban B. and Blanchard M., 1999. Origin of PAH fluctuations in river. Impact of flood and rainy events. *Water, Air and Soil Pollution* 115, 429-444.
- Ollivon D., Garban B., Teil M.J. Blanchard M. et Chevreuil M. Flux atmosphériques de polluants organiques persistants (POP) sur le bassin versant de la Seine- Comparaison avec des sites éloignés (Bretagne et vosges). Rapport d'activité 2000 Programme *Piren Seine* Thème 5 "*Sources et flux de micropolluants urbains*" février 2001, 5-2, 23p.



- Ollivon, D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris (France). *Atmospheric Environment*, **36** (17), 2891-2900.
- Ollivon D., Garban B., Tiphagne K., Motelay-Massei A., Blanchard M., Teil M.J. et Chevreuil M., 2004. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface. Rapport PIREN. Thème 5, 14p.
- Ollivon D., Garban B., Tiphagne K., Desportes A. et Chevreuil M., 2005. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : eaux de surface et cycle de crue. Rapport PIREN. Thème 5, 15p.
- Teil, MJ., Ollivon, D., Blanchard, M., Garban, B. & Chevreuil M. Mécanismes des émissions et des transferts de micropolluants sur le bassin de la Seine. Chap2. Dépôts atmosphériques en polluants organiques persistants (hydrocarbures Aromatiques polycycliques, Polychlorobiphényles) et Phtalates. Programme *Piren Seine*, février 2003, 10 p + Annexes.