

## Sources, dynamique et bilan des flux de HAP dans le bassin de l'Orge : une approche intégrative dans le continuum atmosphère - sol - rivière

Claire Froger<sup>1,2</sup>, Cécile Quantin<sup>1</sup>, Johnny Gasperi<sup>3</sup>, Emilie Caupos<sup>3</sup>, Gaël Monvoisin<sup>1</sup>,  
Olivier Evrard<sup>2</sup>, Sophie Ayrault<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> UMR8148 GEOPS, Univ. Paris Sud – CNRS - Université Paris Saclay, Bât. 504, 91405 Orsay Cedex

<sup>2</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, 91198 Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup> Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU), Université Paris-Est Créteil, UMR MA 102- Agro ParisTech, 94010 Créteil, France

\* sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr

### Résumé

*Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) produits par de nombreuses activités anthropiques sont omniprésents dans l'environnement et sont devenus une préoccupation majeure en raison de leurs impacts biologiques potentiels. Une meilleure compréhension des sources et du transfert des HAP au niveau du bassin versant est donc nécessaire pour améliorer la gestion des HAP et protéger les rivières. En outre, il convient d'étudier spécifiquement l'impact des modifications des régimes hydrologiques et de l'utilisation des sols sur les flux de HAP. En conséquence, ce rapport présente les résultats de quantification de la contamination des retombées atmosphériques, des sols et des rivières dans le bassin versant de l'Orge (950 km<sup>2</sup>) caractérisé par un gradient d'urbanisation croissant d'amont en aval. Pendant toute une année hydrologique, un suivi environnemental incluant les retombées atmosphériques, la colonne d'eau, et les sources potentielles de particules contaminées (sols, particules de route) a été effectué. La contamination des rivières a été quantifiée grâce à un échantillonnage régulier des matières en suspension (MES) et de la fraction dissoute dans quatre stations de surveillance du bassin versant, reflétant ce gradient d'urbanisation.*

*Les estimations des flux intégrant l'urbanisation croissante et les variations hydrologiques ont mis en évidence l'impact majeur du ruissellement urbain sur la qualité de l'eau et des sédiments de l'Orge. Néanmoins, le flux de HAP exportés par l'Orge (21 kg.an<sup>-1</sup>) reste inférieur aux apports d'HAP déposés par les retombées atmosphériques (173 kg.an<sup>-1</sup>), ce qui démontre l'accumulation continue d'HAP provenant des retombées atmosphériques dans les sols du bassin. En conséquence, le stock particulièrement important de HAP (près de 1 000 tonnes) résultant de la contamination historique de cette région continue d'augmenter en raison des apports atmosphériques actuels.*

### Points clefs

- ✓ *L'apport de la zone urbaine en HAP à la rivière Orge dépend du régime hydrologique et sa contribution est significative durant les moyennes et hautes eaux*
- ✓ *Le bilan des flux de HAP dans le continuum atmosphère – sol – rivière du bassin a démontré l'accumulation annuelle actuelle de HAP déposés via les retombées atmosphériques*
- ✓ *L'homogénéité des signatures en HAP des particules de rivière de l'Orge avec celles des sols et des sédiments du bassin de la Seine ont mis en évidence l'origine historique des HAP.*

## Introduction

Les activités humaines ont eu des effets délétères sur les écosystèmes aquatiques associés au rejet de nombreux contaminants dans l'environnement (Meybeck, 2001 ; Vörösmarty et al., 2010). Parmi ces substances nocives, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), produits lors de la combustion incomplète ou la pyrolyse de matières organiques, ont été classés parmi les polluants prioritaires par les organismes de protection de l'environnement et de la santé depuis les années 1970 en raison de leurs effets néfastes sur la santé (Grimmer, 1985). Pour améliorer la qualité des rivières et contrôler les rejets de contaminants, des politiques et des réglementations ont été mises en place. En Europe, la directive-cadre sur l'eau (directive-cadre sur l'eau, directive 2000/60/CE) fixe les concentrations cibles pour plusieurs contaminants dans les masses d'eau afin d'améliorer la qualité de leur environnement. En France, de nombreux bassins hydrographiques, dont celui de la Seine, dépassent les concentrations cibles avec des valeurs allant jusqu'à  $20 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans la fraction particulaire (Fernandes et al., 1997), empêchant l'atteinte du bon état chimique pour la Seine. En conséquence, l'identification des sources de HAP présents dans les rivières est nécessaire afin d'améliorer la gestion actuelle de ces masses d'eau. La contamination par les HAP étant largement répandue en Europe occidentale en raison des rejets atmosphériques continus depuis 1850 (Fernández et al., 2000), il est particulièrement important de déterminer si les hauts niveaux de contamination observés de nos jours dans les rivières sont principalement expliqués par la remobilisation d'une pollution historique existante ou par les rejets actuels de ces substances. L'étude des mécanismes de transfert de polluants depuis leur source jusqu'à l'exutoire du bassin, en particulier au sein de la phase particulaire, est donc essentielle pour la compréhension des facteurs globaux influençant la contamination. La compréhension des contaminations actuelles de l'environnement aquatique est l'un des objectifs des études menées par le PIREN-Seine, afin de permettre aux acteurs socio-économiques et politiques d'adapter la gestion du bassin.

C'est dans ce cadre qu'a émergé notre étude sur le bassin versant de l'Orge, un laboratoire de terrain pour étudier les relations entre l'utilisation des sols, l'hydrodynamique et la contamination comme l'ont montré des études antérieures (Froger et al., 2018; Le Pape et al., 2012, 2013, 2014). L'objectif de ce présent travail est de quantifier la contamination provenant des zones urbaines en utilisant des traceurs géochimiques comme les isotopes du plomb couplés à des mesures de radionucléides, qui permettent de sonder les temps de transfert ainsi que les compartiments réservoirs des particules. L'ensemble des résultats obtenus devrait permettre de produire un schéma global de la dynamique des contaminants historiques et émergents à l'échelle d'un bassin versant urbain. L'étude s'est plus particulièrement portée sur les éléments en traces spécifiques des contaminations urbaines (Pb, Cu, Zn, Sb) et sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Dans le rapport présenté ici, seuls les résultats de la contamination en HAP vont être détaillés, ceux concernant les métaux ayant fait l'objet du rapport 2017.

Suite à l'évaluation de la contamination globale de la rivière en éléments traces, dans les fractions dissoute et particulaire, et à l'étude de l'évolution des sources de contamination en Pb en fonction du gradient d'urbanisation (Froger et al., 2018 ; 2017), une démarche similaire a été appliquée pour évaluer la contamination en HAP et notamment définir leurs sources grâce à l'étude de la contribution des différents composés.

## 1. Matériel et méthodes

### 1.1. Le bassin versant de l'Orge

Le bassin versant de l'Orge présente des caractéristiques d'occupation des sols et de densité d'habitants, qui en font un site de choix pour l'étude des relations entre occupation des sols, hydrodynamique de la rivière et dynamique de la contamination (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). En effet, pour une surface globale de  $950 \text{ km}^2$ , le bassin versant de l'Orge se caractérise par un gradient d'urbanisation très fort d'amont en aval. La population passe de 300 habitants par  $\text{km}^2$  dans la ville de Dourdan en amont à plus de 5000 habitants au  $\text{km}^2$  en aval à Viry-Châtillon. L'occupation des sols passe de 10 % de surfaces urbanisées en amont à plus de 56 % en aval. Cette spécificité en fait donc un bassin très intéressant pour l'étude des contaminations liées à l'intensification de l'urbanisation.

L'étude sur un petit bassin permet de plus d'avoir un maillage fin d'échantillonnage, et que tous les sites puissent être échantillonnés en quelques heures. De plus, le réseau de collecte des eaux étant séparatif, une très grande partie des eaux usées collectées dans le bassin sont acheminées à la station de Seine-Amont en dehors du bassin versant ([www.syndicatdelorge.fr](http://www.syndicatdelorge.fr)). Seules des petites stations d'épuration de moins de 3000 Equivalents Habitants sont présentes sur le bassin versant (SAGE Orge-Yvette, 2011). On a donc théoriquement une source de contamination qui est absente dans le bassin versant de l'Orge, permettant de se focaliser sur les apports urbains majoritairement liés au ruissellement.

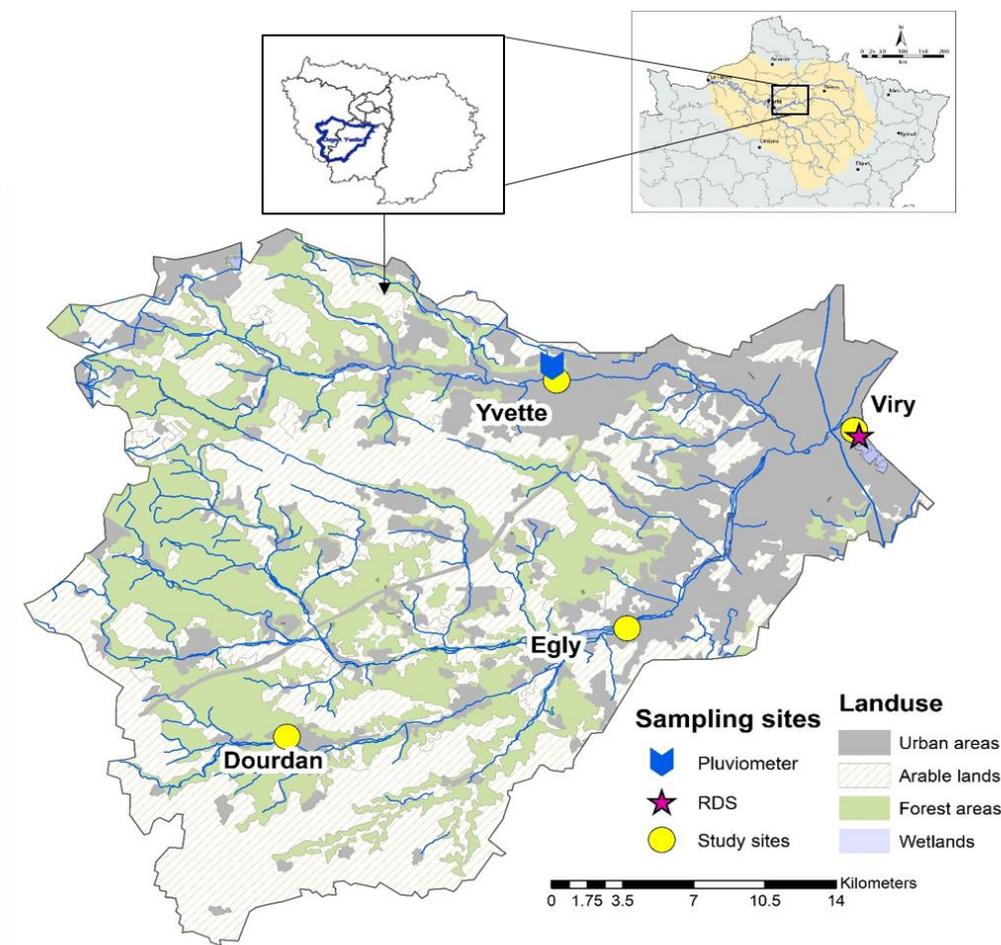


Figure 1. Occupation des sols dans le bassin versant de l'Orge (source : Corine Land Cover, 2012) et localisation des stations de suivi des dépôts atmosphériques et des prélèvements en rivière.

## 1.2. Echantillonnage

La stratégie d'échantillonnage a eu pour objectif d'être représentative de la variation spatiale de l'occupation du sol, de la densité d'habitants et également du régime hydrologique de la rivière. Pour notre étude, nous avons gardé 4 des 7 points de prélèvement suivis par Le Pape et al. (2012). Trois sont placés sur la rivière Orge (Dourdan, Egly et Viry-Châtillon), et un au niveau de l'Yvette, un affluent important en termes de flux de particules et de contamination (Le Pape et al., 2012).

La particularité de l'échantillonnage mis en place au cours de notre étude réside dans le double matériel utilisé afin de pouvoir mesurer, pour chaque campagne, les éléments traces métalliques et les radionucléides (Froger et al., 2017, 2018) et les HAP. Le détail du protocole d'échantillonnage et d'analyses est détaillé dans les travaux de thèse de C. Froger, et les articles associés (Froger et al., 2018, Froger et al., under rev.). Au total 7 campagnes d'échantillonnage ont été effectuées (Figure 3), avec pour chacun des sites des prélèvements ponctuels ( $n = 2$ ) et des prélèvements de matière en suspension intégratifs en utilisant des trappes à sédiments (Figure 2) disposés durant 5 jours dans la rivière. En parallèle, des collectes des

échantillons, les mesures de pH, conductivité et températures ont été effectuées systématiquement sur le terrain.



Figure 2. Trappes à sédiments.

Les campagnes ont été effectuées durant l'année 2015-2016 à différentes périodes hydrologiques et diverses saisons (Figure 3) couvrant ainsi des périodes de basses eaux (juin 2015 et août 2016), de moyennes eaux (janvier et novembre 2016), de hautes eaux (septembre 2015 et avril 2016) et un événement extrême (crue de juin 2016). Les HAP ont été mesurés pour 4 des 7 campagnes effectuées : janvier 2016, avril 2016, août 2016 et novembre 2016.

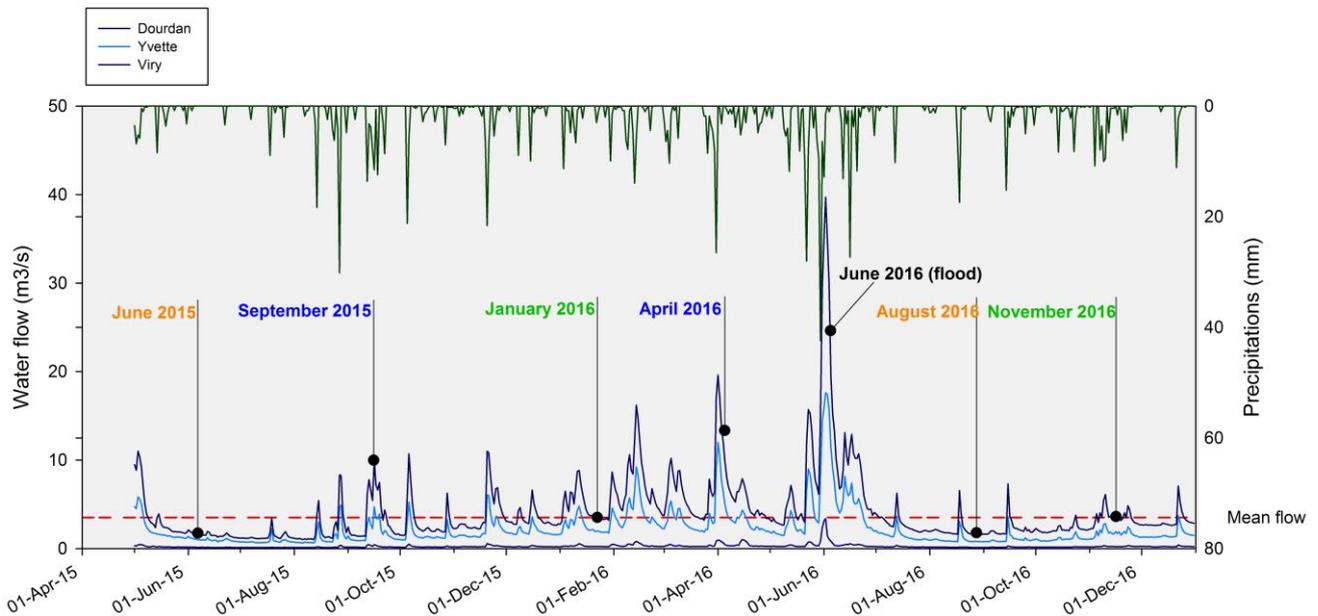


Figure 3. Hydrogramme de l'Orge et l'Yvette, et précipitations.

Des échantillons de dépôts atmosphériques totaux ont été recueillis à Orsay, près du site d'échantillonnage de l'Yvette, du 1<sup>er</sup> février 2016 au 30 mars 2017 (Figure 1). Deux entonnoirs de 21 et 28 cm de diamètre ont été installés avec des collecteurs de bouteilles en verre brun. Des échantillons de retombées atmosphériques (n = 26) ont été recueillis à des périodes variables, selon les hauteurs d'eau précipitée. La durée médiane entre les prélèvements d'échantillons successifs était de 16 jours.

### 1.3. Analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le protocole analytique a été détaillé dans plusieurs études (Bressy et al., 2012 ; Lorgeoux et al., 2016). Brièvement, les échantillons ponctuels d'eau de rivière ainsi que les dépôts atmosphériques ont été filtrés juste après échantillonnage, (filtres de quartz GF/D de porosité 2,7 µm, puis sur GF/F (porosité 0.47µm)) préalablement brûlés à 500°C. Les filtres couverts de particules sont ensuite lyophilisés. L'extraction des HAP de la fraction dissoute a été effectuée avec des cartouches C18 (6 mL et 2000 mg), tandis que les échantillons solides (filtres et MES trappes) ont été extraits sous micro-ondes en utilisant un mélange de dichlorométhane et de méthanol. Suite à l'étape d'extraction, les échantillons ont été purifiés sur des colonnes de gel de silice. La qualité du protocole analytique est vérifiée au moyen d'un échantillon certifié (sédiment lacustre, NIST 1944). Six étalons internes (naphtalène D8, acénaphène D10, phénanthrène D10, pyrène D12, chrysène D12 et perylène D12) a été ajouté à chaque échantillon, tant pour les fractions dissoutes que particulaires.

La mesure des concentrations en HAP a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS, colonne RTX5SIL-MS (Restek, 60 m, 0,25 mm DI, 0,25 µm df)) utilisé en mode SIM avec l'hélium en tant que gaz vecteur et un volume d'injection d'1 µL. Les HAP suivants ont été mesurés : fluorène (Fl), phénanthrène (Phe), anthracène (Ant), fluoranthène (Flh), pyrène (Py), benzo (a) anthracène (BaA), chrysène (Chry), benzo (b) fluoranthène. (BbF), benzo (k) fluoranthène (BkF), benzo (a) pyrène (BaP), indéno (1,2,3-cd) pyrène (IndP), dibenzo (a, h) anthracène (DbahA) et benzo ( g, h, i) pérylène (BghiP). Les résultats ont été exprimés en tant que somme de 13 HAP ( $\sum 13\text{HAP}$ ). Les résultats pour le naphtalène, l'acénaphylène et l'acénaphène n'ont pas été pris en compte, car ces composés sont trop volatils pour être correctement quantifiés.

### 1.4. Calculs des flux journaliers d'HAP

Les flux journaliers exportés par la rivière aux différents sites ont été calculés en utilisant les équations 1 et 2.

$$\Phi_{part.,I,S} = [HAP]_{part.,I,S} \times [MES]_{I,S} \times Q_{riv,I,S} \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$\Phi_{diss.,I,S} = [HAP]_{diss.,I,S} \times Q_{riv,I,S} \times 10^{-6} \quad (2)$$

Où  $\Phi_{part.,I,S}$  et  $\Phi_{diss.,I,S}$  sont les flux de HAP exportés par les phases particulaire et dissoute en  $\text{g.j}^{-1}$  pour chaque campagne  $I$  et chaque site  $S$ ;  $[HAP]_{part.,I,S}$  et  $[HAP]_{diss.,I,S}$  sont les concentrations en HAP des phases particulaire et dissoute respectivement en  $\mu\text{g.g}^{-1}$  et  $\text{ng.L}^{-1}$ ;  $[MES]_{I,S}$  est la teneur en matières en suspension en  $\text{g.m}^{-3}$  mesurée pour chaque campagne  $I$  au site  $S$ ;  $Q_{riv,I,S}$  est le flux moyen pour le site  $S$  durant chaque campagne  $I$  en  $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$ . Les flux ont été estimés en utilisant les valeurs médianes des  $[HAP]_{part.,I,S}$  et  $[HAP]_{diss.,I,S}$  et  $[MES]_{I,S}$ .

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Contamination de la rivière en HAP

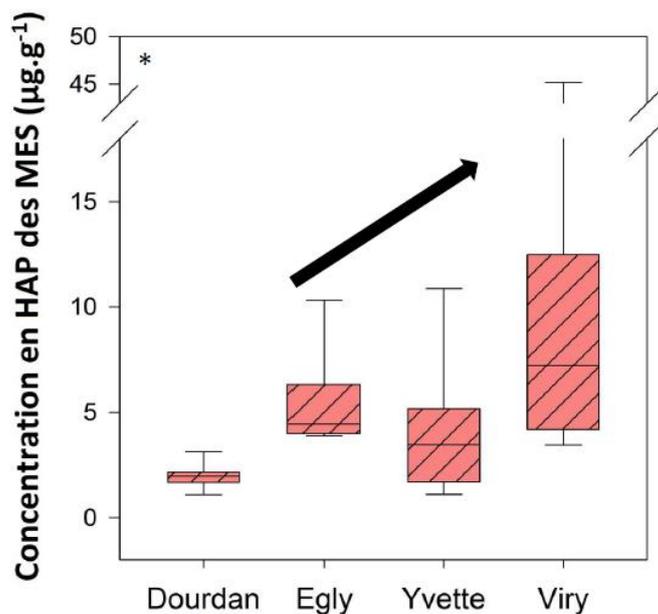
Les concentrations en HAP des MES des rivières sont rassemblées dans le tableau 1 et sont présentées dans les travaux de thèse correspondants (Froger, 2018 ; Froger et al, *under review*). Les concentrations en HAP dans la fraction dissoute varient de 11 à 220  $\text{ng.L}^{-1}$ , avec une concentration médiane de 41  $\text{ng.L}^{-1}$ . Dans la fraction particulaire (MES), les teneurs en HAP augmentent d'amont en aval, d'une valeur médiane de 3,3  $\mu\text{g.g}^{-1}$  à Dourdan à 8,5  $\mu\text{g.g}^{-1}$  à Viry ( $\sum 13\text{HAP}$ , figure 4). En outre, les proportions de HAP de haut poids moléculaires (de 4 à 6 cycles benzéniques) représentent respectivement 43% et 44% de la teneur totale en HAP, avec seulement 11% du total fourni par les HAP de faible poids moléculaire (< 4 cycles). Les teneurs en HAP à 4 cycles ont augmenté de 1,1  $\mu\text{g.g}^{-1}$  à 3,9  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (concentrations médianes) de Dourdan à Viry, celles des HAP à 5-6 cycles sont passées de 1,3 à 3,6  $\mu\text{g.g}^{-1}$  alors que l'augmentation est plus limitée pour les HAP à 3 cycles (de 0,4 à 0,8  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Ces teneurs en HAP sont du même ordre que celles mesurées dans des rivières impactées par l'urbanisation

(Seine :  $5,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ; Elbe :  $4,7 \mu\text{g g}^{-1}$ ; Moselle :  $4,5 \mu\text{g g}^{-1}$ , (Heemken et al., 2000; Le Meur et al., 2017; Ollivon et al., 1995).

**Tableau 1.** Concentrations en HAP des phases dissoute et particulaire de la rivière Orge.

|                        |             | Teneurs en HAP<br>dans la phase<br>particulaire | Teneurs en HAP dans<br>la phase dissoute |
|------------------------|-------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|
|                        |             | $\mu\text{g.g}^{-1}$                            | $\text{ng.L}^{-1}$                       |
| <b>Eaux de rivière</b> | Moyennes    | 4,6                                             | 41                                       |
|                        | (min - max) | (1-23,7)                                        | (11-221)                                 |



*Figure 4.* Evolution de la teneur de 13 HAP dans les MES avec le degré d'urbanisation.

Des variations de concentrations en fonction du régime hydrologique ont également été observées (Figures 5a et 5b). En effet, la proportion de HAP mesurés dans la phase dissoute lors des périodes de hautes eaux d'avril 2016, atteignant une valeur médiane de 70%, est supérieure à celles mesurées pour les périodes de moyennes eaux de janvier et novembre 2016, respectivement de 30 et 40% (Figure 5a). Cette variation des proportions de HAP dissous en fonction du régime hydrologique coïncide avec les variations de concentrations en HAP dans la phase dissoute (Figure 5b). Les variations temporelles de partition des HAP dans la colonne d'eau seraient ainsi attribuées à des variations de contamination de la phase dissoute. L'augmentation des concentrations durant les périodes de hautes eaux pourraient être dues à la désorption de HAP associés à la phase particulaire lors de la remise en suspension de particules (Belles et al., 2016). L'augmentation de contamination en HAP de la phase dissoute lors de pics de débit a ainsi été observée dans plusieurs études (Dong et al., 2016; Mouhri et al., 2008), mais elle n'est pas systématique (Gateuille et al., 2014; Sicre et al., 2008).

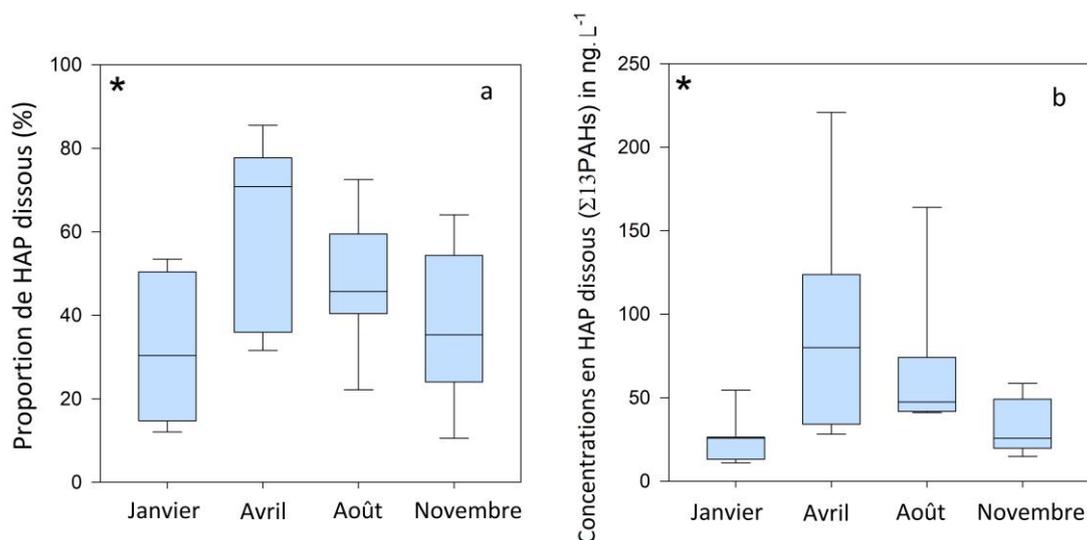


Figure 5. Evolution de la teneur en HAP dans la phase dissoute en fonction du régime hydrologique (\* : différences significatives, Test Kruskal-Wallis,  $\alpha = 0,05$ ).

## 2.2. Estimation des flux d'HAP à l'échelle du bassin versant de l'Orge

Les résultats des flux de HAP à l'échelle du bassin de l'Orge sont détaillés dans les travaux de thèse (Froger, 2018) et l'article correspondant (Froger et al, *under review*).

Les flux de HAP dissous en sortie de bassin varient de 6 à 32 g.j<sup>-1</sup>, avec la plus forte charge mesurée lors des hautes eaux d'avril 2016 et la plus faible charge pendant la période d'étiage en août 2016. Par rapport aux résultats obtenus pour le Seine, caractérisée par un débit variant de 100 à 700 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> et des flux de HAP dissous variant entre 690 et 4838 g.j<sup>-1</sup> (concentration de HAP de 80 ng.L<sup>-1</sup>), l'Orge fournirait 1% des flux de HAP dissous du bassin de la Seine, ce qui reste proportionnel à sa superficie (1,3% du bassin de la Seine).

Les flux de chaque sous-bassin sont illustrés dans la figure 6. La différence entre les flux calculés pour l'ensemble du bassin versant (BV) et les flux des sous-BV amonts, i.e. Egly et Yvette, correspond aux flux d'HAP fournis par l'aval urbain du BV, i.e. Viry<sub>sub</sub>. Il apparaît que la majeure partie des HAP dissous exportés à l'exutoire du BV (Viry) provient de la partie amont du bassin versant (c'est-à-dire des sous-bassins d'Egly et d'Yvette), puisque leurs flux d'HAP sont équivalents à ceux mesurés à l'exutoire. Le calcul du flux apporté par le sous-bassin en aval Viry<sub>sub</sub>, correspondant au flux à l'exutoire du bassin auquel sont soustraits les apports des sous-bassins Egly et Yvette, résulte en un budget de + 6,0 g.j<sup>-1</sup>, - 12,6 g.j<sup>-1</sup>, - 0,5 g.j<sup>-1</sup> et - 0 2 g.j<sup>-1</sup> pour janvier, avril, août et novembre 2016, respectivement. Ce résultat démontre l'absence de contribution significative en HAP dissous du sous-bassin versant Viry<sub>sub</sub>.

En revanche, la variabilité temporelle des flux d'HAP particuliers suggère un fort impact des variations saisonnières du débit du cours d'eau et de l'urbanisation sur les rejets d'HAP. En effet, les flux d'HAP les plus élevés sont observés lors des hautes eaux d'avril 2016, corroborant ainsi les résultats d'études montrant une exportation majeure de HAP lors d'inondations ou des périodes de hautes eaux (Conaway et al., 2013; Mouhri et al., 2008). En période de hautes eaux, les flux d'HAP particuliers du sous BV Viry<sub>sub</sub> ont atteint un maximum de 23,9 g.j<sup>-1</sup>. Ce résultat suggère que, dans la partie aval du bassin versant concentrant la majorité des zones urbaines, jusqu'à 53% du total des HAP sont exportés du bassin versant pour cette campagne par la fraction particulière. Pendant les périodes de débit modéré de janvier et novembre 2016, les charges de Viry<sub>sub</sub> étaient respectivement de 18,9 et 17,0 g.j<sup>-1</sup>, fournissant 62% du flux à la sortie du BV. Une exportation négative de cette section la plus urbaine du BV a été observée pendant la période d'étiage d'août 2016, avec -4,0 g.j<sup>-1</sup> soulignant l'apport particulièrement faible en HAP de cette zone.

Nos résultats montrent que les fortes précipitations ont généré un ruissellement plus important dans les zones urbaines (hautes eaux d'avril 2016 par ex.), augmentant ainsi le flux d'HAP. Ces observations sont en accord avec différentes études menées dans les zones urbaines ayant montré que la contamination en HAP dans les eaux de ruissellement était principalement liée à la phase particulière (85 %) (Gasperi et al., 2009 ; Hwang

and Foster, 2006).

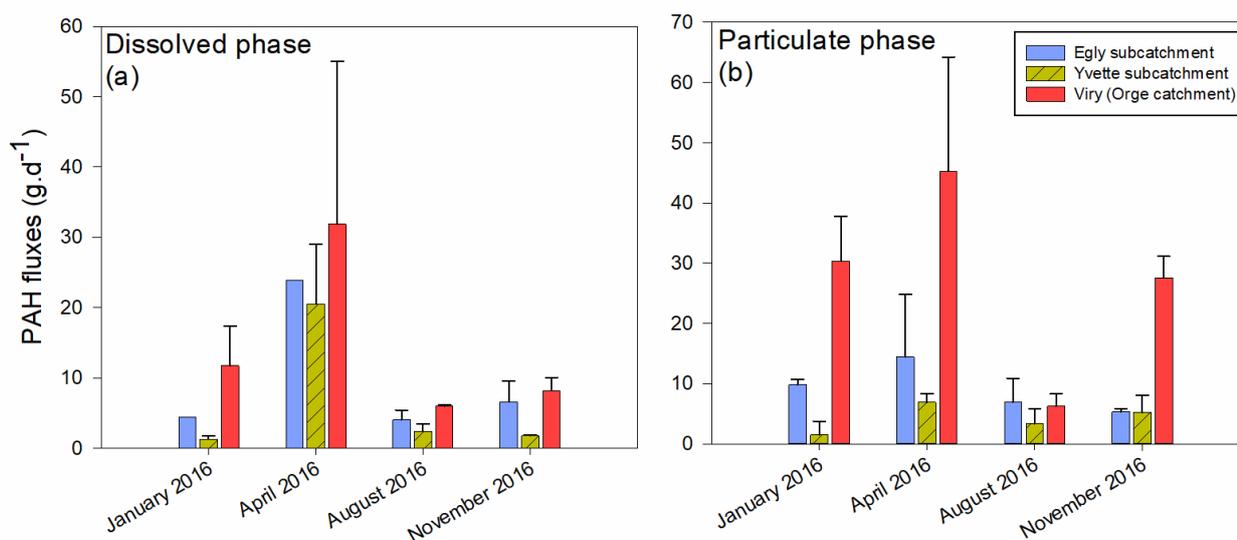


Figure 6. Flux de HAP dissous et particulaires pour les trois sous-bassins versants d'Egly (rural), de l'Yvette (intermédiaire) et de Viry (urbain).

### 2.3. Source des contaminations en HAP : rapports moléculaires spécifiques et corrélations

L'identification des sources de HAP n'est pas aisée, car elles peuvent varier dans le temps (Garban et al., 2002 ; Harrison et al., 1996) et être influencées par de multiples sources locales/ponctuelles (chauffage domestique, émissions des véhicules, émissions industrielles), mais également par des pollutions héritées d'émissions anciennes (Haugland et al., 2008 ; Schifman and Boving, 2015). Classiquement, l'identification des sources de HAP repose sur l'analyse de rapports moléculaires (les plus utilisés sont : Flh/(Flh + Py), BaA/(BaA + Chry), IndP/(IndP + BghiP) et Phe/(Phe + Ant)) mais leur utilisation est controversée (Alam et al., 2013 ; Katsoyiannis and Breivik, 2014). Pour notre étude, des corrélations d'HAP ont alors été utilisées afin de mieux distinguer les sources et les voies de HAP liées aux particules dans l'atmosphère, les sols et la rivière (Froger et al, in prep).

La figure 7 présente ainsi les corrélations entre fluoranthène et chrysène dans les MES de l'Orge, les particules atmosphériques et les particules de route (RDS) échantillonnées au cours de cette étude, ainsi que dans des échantillons de sols (Gaspéri et al., 2018), particules de ruissellement (Gasperi et al., 2018), et sédiments de la Seine (Lorgeoux et al., 2016).

Deux ensembles peuvent ainsi être distingués : un premier ensemble comprenant les MES de l'Orge et des sédiments de crue, les échantillons de sol, les particules de ruissellement et les sédiments de la Seine, et un second composé de particules atmosphériques (Figure 7). La différence significative des profils moléculaires des HAP des particules atmosphériques comparées au reste des échantillons suggère ainsi que les HAP issus des retombées atmosphériques directes ne sont probablement pas responsables de la signature observée dans les sédiments de rivière de l'Orge. De plus, la conservation des corrélations entre les MES de l'Orge, les sols du bassin de la Seine, les particules de ruissellement urbain et les sédiments de la Seine déposés depuis 1950 suggère une origine historique des HAP mesurés actuellement dans le bassin de l'Orge. Cette contamination historique serait liée aux rejets massifs de HAP par les industries dans le bassin durant le siècle dernier (Pacyna et al., 2003).

Ces corrélations montrent également, que les signatures de HAP atmosphériques sont différentes des corrélations observées pour les particules de ruissellement (Figure 7). Cette observation suggère ainsi que, si les HAP issus des retombées atmosphériques récentes contribuent aux HAP transportés par le ruissellement urbain, ils sont probablement mélangés avec des HAP déjà présents sur les surfaces (Blanchard et al., 2001), ces derniers présentant une signature correspondant à la contamination historique en HAP.

La persistance des HAP historiques dans le bassin, pourrait s'expliquer par un phénomène de vieillissement des sols (Biache et al., 2011), résultant en une stabilisation et une séquestration des HAP réduisant leur disponibilité et donc leur potentielle dégradation (Cébron et al., 2013; Chung and Alexander, 2002). A ce phénomène de stabilisation, s'ajoute la faible dégradation naturelle des HAP en milieu aquatique (Fasnacht and Blough, 2002; Ge et al., 2016). Cette absence de dégradation expliquerait l'homogénéité des signatures entre les sols du bassin, les sédiments de la Seine déposés depuis 1950 et les MES de l'Orge.

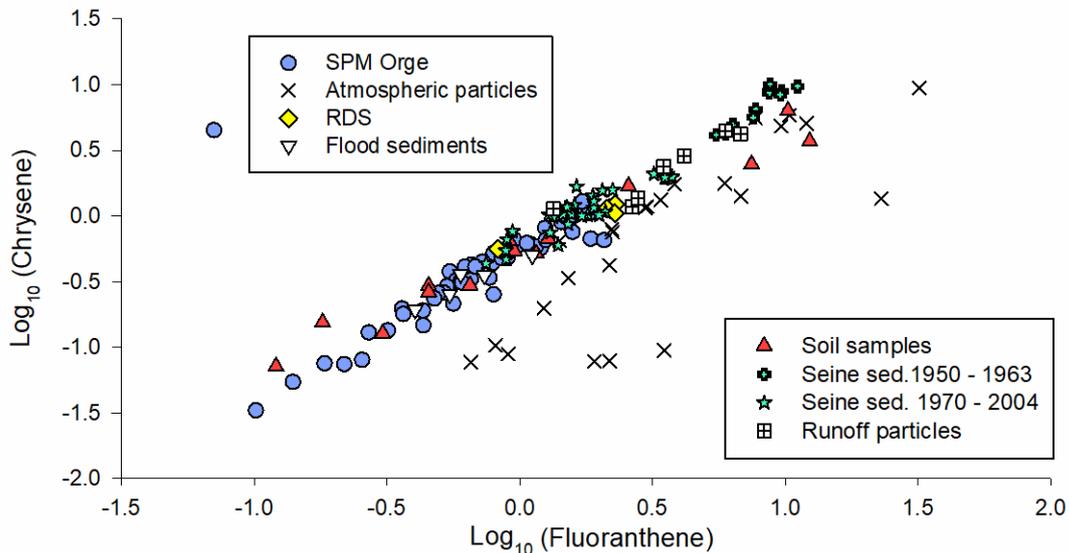


Figure 7. Corrélation entre fluoranthène et chrysène dans les matières en suspension de l'Orge, les particules atmosphériques, les particules de route (RDS), des sédiments de fond, ainsi que dans des sols (Gasperi et al., 2016), particules de ruissellement (Gasperi et al., 2018), et sédiments de la Seine (Lorgeoux et al., 2016).

### 3. Conclusions

En conclusion, l'étude de la dynamique des HAP dans le bassin versant de l'Orge a mis en évidence une contamination historique très importante du bassin, due aux activités industrielles du siècle dernier. A ce stock déjà présent, s'ajoute un flux atmosphérique significatif, supérieur au flux exporté par la rivière. L'occupation des sols tient, de plus, un rôle majeur dans la dynamique des HAP, puisque les zones urbaines en aval du bassin engendrent un transfert accru des particules et donc des HAP associés à la rivière. Ce transfert de particules résulte en une contamination en HAP qui s'accroît avec le gradient d'urbanisation. Néanmoins, cet apport par la zone urbaine est dépendant des régimes hydrologiques, en particulier lors des hautes et moyennes eaux. La gestion des flux de HAP dans le bassin est donc majoritairement liée au transfert de particules, des zones agricoles comme des zones urbaines, étant donnée la contamination d'origine historique présente dans le bassin. Le modèle présenté en Figure 8 illustre le stock de HAP dans les sols ainsi que les « boîtes » lente et rapide de transferts de particules correspondant respectivement à l'amont - agricole et forestier - du bassin, et son aval urbanisé, en fonction des situations hydrologiques.

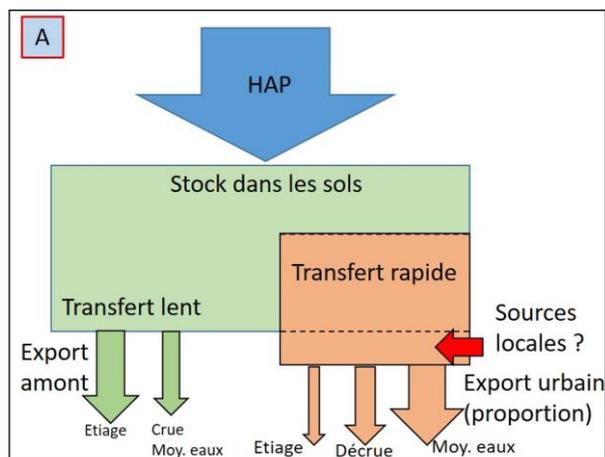


Figure 8. Modèle conceptuel de la dynamique des HAP dans le bassin versant de l'Orge (Froger, 2018).

## Bibliographie

- Alam, M.S., Delgado-Saborit, J.M., Stark, C., Harrison, R.M., (2013). Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. *Atmos. Environ.* 77, 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.068>
- Belles, A., Mamindy-Pajany, Y., Alary, C., (2016). Simulation of aromatic polycyclic hydrocarbons remobilization from a river sediment using laboratory experiments supported by passive sampling techniques. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 2426–2436. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5462-y>
- Bertrand, O., Mondamert, L., Grosbois, C., Dhivert, E., Bourrain, X., Labanowski, J., Desmet, M., (2015). Storage and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments downstream of a major coal district in France. *Environ. Pollut.* 207, 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.028>
- Biache, C., Ghislain, T., Faure, P., Mansuy-Huault, L., (2011). Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *J. Hazard. Mater.* 188, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.102>
- Blanchard, M., Teil, M.-J., Ollivon, D., Garban, B., Chestérikoff, C., Chevreuil, M., (2001). Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the paris area (FRANCE). *Water Res.* 35, 3679–3687. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00078-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00078-1)
- Bressy, A., Gromaire, M.-C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G., (2012). Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. *Water Res.* 46, 6799–6810. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.017>
- Cébron, A., Faure, P., Lorgeoux, C., Ouvrard, S., Leyval, C., (2013). Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environ. Pollut.* 177, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.043>
- Chung, N., Alexander, M., (2002). Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere* 48, 109–115. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00045-0)
- Conaway, C.H., Draut, A.E., Echols, K.R., Storlazzi, C.D., Ritchie, A., (2013). Episodic Suspended

- Sediment Transport and Elevated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in a Small, Mountainous River in Coastal California. *River Res. Appl.* 29, 919–932. <https://doi.org/10.1002/rra.2582>
- Dong, J., Xia, X., Wang, M., Xie, H., Wen, J., Bao, Y., (2016). Effect of recurrent sediment resuspension-deposition events on bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments. *J. Hydrol.* 540, 934–946. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.07.009>
- Fasnacht, M.P., Blough, N. V, (2002). Aqueous Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4364–4369. <https://doi.org/10.1021/es025603k>
- Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., Boireau, A., Tronczynski, J., (1997). Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 857–867. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00063-5)
- Fernández, P., Vilanova, R.M., Martínez, C., Appleby, P., Grimalt, J.O., (2000). The Historical Record of Atmospheric Pyrolytic Pollution over Europe Registered in the Sedimentary PAH from Remote Mountain Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1906–1913. <https://doi.org/10.1021/es9912271>
- Froger, C., Ayrault, S., Evrard, O., Monvoisin, G., Bordier, L., Lefèvre, I., Quantin, C., (2018). Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 28667–28681. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2892-3>
- Froger, C. Sources et dynamiques spatiale et temporelle des contaminations en éléments traces et hydrocarbures aromatiques polycycliques du continuum atmosphère – sol – rivière d’un bassin versant contrasté. Thèse de doctorat de l’Université Paris Saclay, Soutenue le 18 octobre 2018. 340 p.
- Froger C., Ayrault S., Quantin C., Monvoisin G., Evrard O., Bordier L., Gaspéri J., (2017). Evaluer la contamination de l’ Orge par une approche multi-traceurs. Rapport synthèse phase 7 PIREN-Seine, 2017, 12 p
- Froger, C., Quantin, C., Gaspéri J., Caupos, E., Monvoisin, G., Evrard, O., Ayrault, S. Impact of increasing urban pressure on the spatial and temporal dynamics of PAH fluxes in an urban tributary of the Seine River (France). *Chemosphere*, under review
- Froger, C., Ayrault, S., Quantin, C., Gaspéri J., Caupos, E., Monvoisin, G., Evrard, O. Innovative combination of tracing methods to differentiate between legacy and current PAH sources in the atmosphere-soil-river continuum in an urban catchment (Orge River, France), in prep. 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. *Atmos. Environ.* 36, 5395–5403. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00414-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00414-4)
- Gaspéri, J., Ayrault, S., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Labadie, P., Budzinski, H., Blanchard, M., Muresan, B., Caupos, E., Cladière, M., Gateuille, D., Tassin, B., Bordier, L., Teil, M.-J., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M., Moilleron, R., (2018). Contamination of soils by metals and organic micropollutants: case study of the Parisian conurbation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23559–23573. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8005-2>
- Gasper, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., (2009). Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). *Sci. Total Environ.* 407, 2900–2908. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.024>
- Gasper, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Kessoo, M.D., Gasper, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., (2018). Contamination des eaux pluviales par les micropolluants : avancées du projet INOGEV. <https://doi.org/hal-01581007>
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., (2014).

Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Sci. Total Environ.* 470–471, 608–617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.009>

Ge, L., Na, G., Chen, C.-E., Li, J., Ju, M., Wang, Y., Li, K., Zhang, P., Yao, Z., (2016). Aqueous photochemical degradation of hydroxylated PAHs: Kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents. *Sci. Total Environ.* 547, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.143>

Grimmer, G., (1985). PAH—Their contribution to the carcinogenicity of various emissions†. *Toxicol. Environ. Chem.* 10, 171–181. <https://doi.org/10.1080/02772248509357101>

Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ. Sci. Technol.* 30, 825–832  
ST—Source apportionment of atmospheric.

Haugland, T., Ottesen, R.T., Volden, T., (2008). Lead and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil from day care centres in the city of Bergen, Norway. *Environ. Pollut.* 153, 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.028>

Heemken, O.P., Stachel, B., Theobald, N., Wenclawiak, B.W., (2000). Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 38, 11–31. <https://doi.org/10.1007/s002449910003>

Hwang, H.-M., Foster, G.D., (2006). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA. *Environ. Pollut.* 140, 416–426. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.003>

Katsoyiannis, A., Breivik, K., (2014). Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environ. Pollut.* 184, 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>

Le Meur, M., Mansuy-Huault, L., Lorgeoux, C., Bauer, A., Gley, R., Vantelon, D., Montargès-Pelletier, E., (2017). Spatial and temporal variations of particulate organic matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation. *Org. Geochem.* 110, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.04.003>

Le Pape, P., Ayrault, S., Michelot, J.-L., Monvoisin, G., Noret, A., Quantin, C., (2013). Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chem. Geol.* 344, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.018>

Le Pape, P., Ayrault, S., Quantin, C., (2012). Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *J. Hydrol.* 472–473, 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.042>

Le Pape, P., Quantin, C., Morin, G., Jouvin, D., Kieffer, I., Proux, O., Ghanbaja, J., Ayrault, S., Le Pape, P., (2014). Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11901–11909. <https://doi.org/10.1021/es500680x>

Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., (2016). Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *Sci. Total Environ.* 541, 1355–1363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.147>

Meybeck, M., (2001). Global alteration of riverine geochemistry under human pressure, in: Ehlers, E and Krafft, T. (Ed.), *Understanding the Earth System: Compartments, Processes and Interactions*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg Platz 3, D-14197 Berlin, Germany, pp. 97–113.

Mouhri, A., Motelay-massei, A., Massei, N., Fournier, M., Laignel, B., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon transport processes on the scale of a flood event in the rural watershed of Le Bebec, France. *Chemosphere* 73, 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.046>

Ollivon, D., Garban, B., Chesterikoff, A., (1995). Analysis of the Distribution of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments and Suspended Matter in the River Seine (France). *Water, Air Soil Pollut.* 81, 135–152. <https://doi.org/10.1007/BF00477261>

Pacyna, J.M., Breivik, K., Münch, J., Fudala, J., (2003). European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995. *Atmos. Environ.* 37, 119–131. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00240-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00240-1)

SAGE Orge-Yvette, (2011). Actualisation de l'état des lieux et du diagnostic.

Schifman, L.A., Boving, T.B., (2015). Spatial and seasonal atmospheric PAH deposition patterns and sources in Rhode Island. *Atmos. Environ.* 120, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.056>

Sicre, M.-A., Fernandes, M.B., Pont, D., (2008). Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhône River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle: Impact of floods. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 1935–1942. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.07.015>

Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 387–396. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00200-3)

Vörösmarty, C.J., McIntyre, P.B., Gessner, M.O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S.E., Sullivan, C.A., Liermann, C.R., Davies, P.M., (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature* 467, 555–561. <https://doi.org/10.1038/nature09440>