



Les
microcontaminants
dans le bassin
de la **Seine**



Les **microcontaminants** dans le bassin de la **Seine**

Sous la direction de :
Hélène Blanchoud^[1], Thomas Thiebault^[1]

Contributeurs :

**Fabrice Alliot^[1], Sophie Ayrault^[2], Marc Benedetti^[3], Arnaud Blanchouin^[4], Rachid Dris^[5], Johnny Gasperi^[6],
Alexandre Gélabert^[3], Elodie Guigon^[1], Pierre Labadie^[7], Bruno Tassin^[5]**

[1] Sorbonne Université, CNRS, EPHE, UMR Metis 7619 - [2] LSCE/ISPL, UMR 8212 (CEA, CNRS, UVSQ), Université Paris-Saclay -

[3] Institut de physique du globe de Paris (IPGP), Université Paris Cité, CNRS, UMR 7154 - [4] INRAE, U.R. HYCAR - [5] Leesu, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Créteil -

[6] Université Gustave Eiffel, Laboratoire eau environnement (LEE) - [7] Univ. Bordeaux, CNRS, EPOC, EPHE, UMR 5805

Le socio-hydrosystème Seine en bref



Le bassin de la Seine s'étend sur plus de 76 000 km², dont 65 000 km² en amont de son estuaire, l'exutoire du bassin étant situé à Poses. La Seine prend sa source sur le plateau de Langres, en Côte-d'Or, avant de se jeter dans la Manche, entre le Havre et Honfleur. Représentatif de l'Anthropocène, le bassin versant de la Seine est fortement influencé par la société humaine. Depuis plusieurs siècles, il subit et continue de subir une forte pression anthropique, en raison de son industrie et de l'agriculture liées notamment au développement de l'agglomération parisienne, creuset économique et social de la France.

Entre 1901 et 2016, la densité de population de la région Île-de-France, et plus particulièrement de l'agglomération parisienne, n'a cessé de croître et de s'étendre spatialement (Figure A). Dans cette région, elle varie entre 1 000 et 5 000 habitants par km² dans les zones urbaines, alors que la densité moyenne est de 250 habitants par km² pour l'ensemble du bassin, et est inférieure à 20 habitants par km² dans les zones en amont. Actuellement, environ 18 millions de personnes, soit plus du quart de la population française, y habitent.

Cette évolution de la densité de la population se traduit par une pression urbaine sur le réseau hydrographique qui augmente d'amont en aval, pour culminer à l'aval de l'agglomération parisienne. Elle se traduit notamment par

des modifications des niveaux d'oxygène, des teneurs en matières organiques, en nitrites, ainsi qu'en bactéries fécales (importantes lors d'événements orangeux). À ces pressions urbaines, s'ajoutent des pressions agricoles qui se manifestent par un accroissement, non pas de pollutions ponctuelles, en aval de points de rejet, mais par des pollutions diffuses, plus difficiles à contrôler. En effet, après la Seconde Guerre mondiale, l'agriculture française a subi une transformation profonde sous l'impulsion de grandes politiques telles que le plan Monnet (1945), le plan Marshall (1947), et la Politique agricole commune (1962). Ces décisions avaient alors pour but de favoriser des exploitations à la fois plus grandes et plus productives pour répondre à la demande parisienne de plus en plus forte, mais également aux demandes européenne et mondiale.

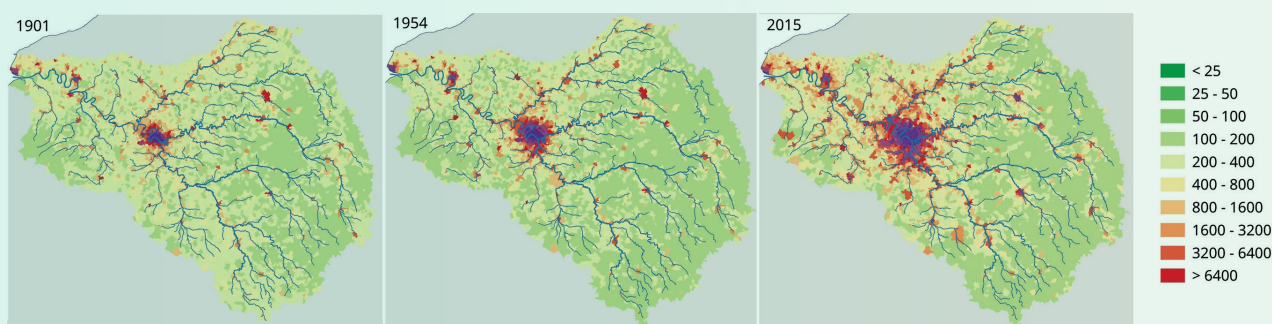


Figure A : Évolution de la densité de population du bassin de la Seine en 1901, 1954 et 2015 (d'après Flipo et al., 2020).

Ces politiques se traduisent aujourd’hui par une occupation du sol du bassin de la Seine très contrastée avec près de 8 % de sols artificialisés, principalement avec l’agglomération parisienne et les métropoles de Rouen et du Havre (Figure B). Soixante pour cent de la surface du bassin est, quant à elle, dédiée à l’agriculture, dont la très grande majorité

est occupée par des terres arables. Cette prédominance de grandes cultures, couplée à un usage généralisé des pesticides et des engrais azotés, a largement contribué à la dégradation de nombreuses masses d’eau souterraines et de surface. Une pression qui risque de s’accroître avec le changement climatique et la raréfaction de la ressource en eau.

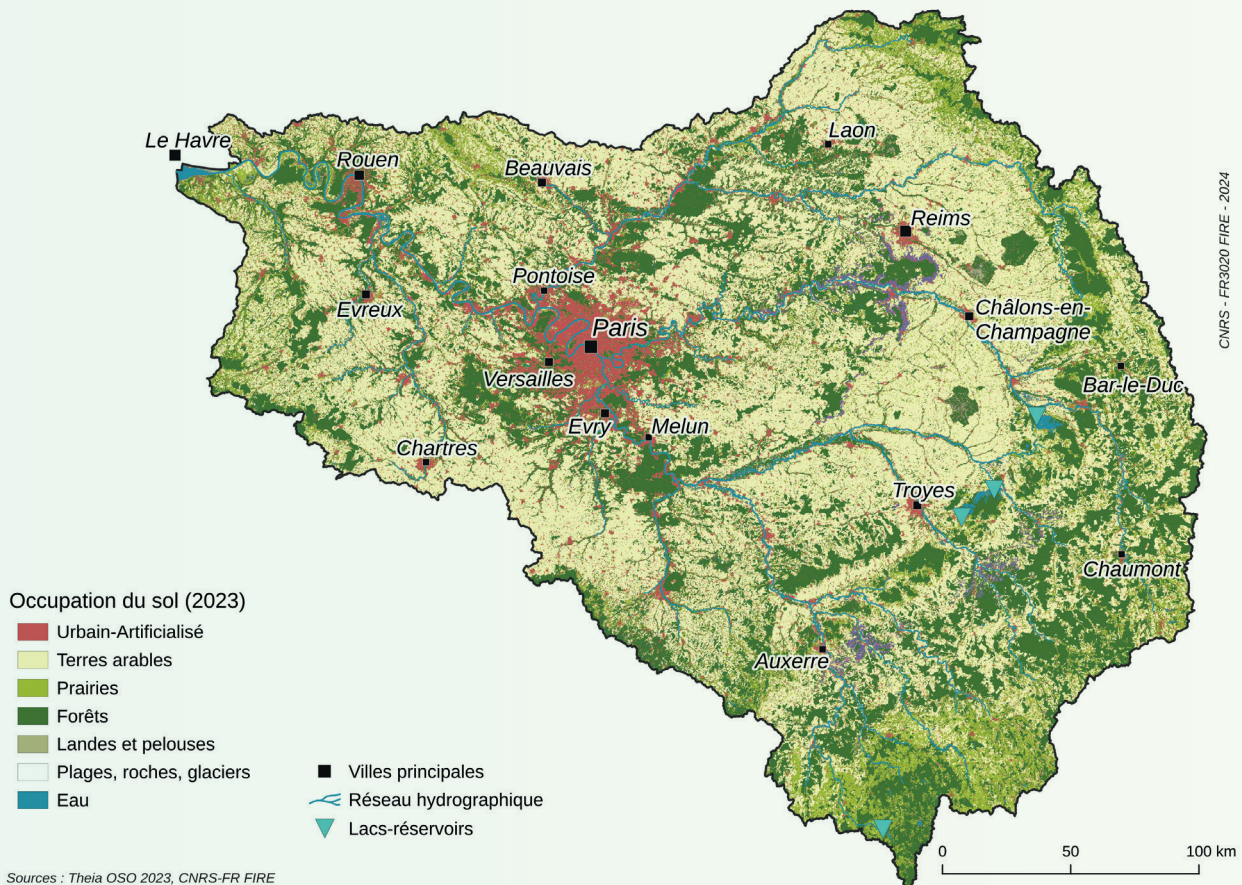


Figure B : Occupation du sol du bassin versant de la Seine (d’après Théia OSO, 2023).

Type de sol	Occupation du sol (en %)
Terres arables	45,7
Urbain-Artificialisé	8
Prairies	13,5
Cultures permanentes	1
Forêts	30
Landes et pelouses	0,5
Plages, roches, glaciers	0,04
Surfaces en eau	0,8
Serres	0,01

Tableau : Statistiques de l’occupation du sol sur le bassin de la Seine (données Theia OSO 2023).

L'hydrogéologie du bassin de la Seine en bref

Le bassin versant de la Seine coiffe une grande partie du bassin sédimentaire de Paris, ce dernier étant l'un des plus grands réservoirs d'eau souterraine d'Europe. De ce fait, les ressources en eau dans le bassin de la Seine y sont très importantes. Le bassin de Paris est composé d'un empilement de roches calcaires, argileuses et sableuses qui ont été déposées lors des ères secondaires, tertiaires et quaternaires (Figure C). Les nombreuses nappes phréatiques et alluviales qui le composent contribuent significativement à l'alimentation des cours d'eau et des rivières suivant le pendage naturel du bassin du sud-est vers le nord-ouest, son relief étant peu marqué avec une altitude moyenne inférieure à 300 m. L'ensemble de ces rivières et cours d'eau représente un linéaire de 27 500 km.

La pluviométrie moyenne du bassin (prise sur la période 2003-2020) est d'environ 760 mm/an, mais tous ses territoires ne sont pas soumis aux mêmes quantités de précipitations. En effet, son centre (Beauce, Gâtinais, ...) ne reçoit que 550 mm/an en moyenne, contre plus de 1200 mm/an pour les côtes normandes. De cette eau

apportée par les précipitations, 70 % repartent dans l'atmosphère par évapotranspiration, et 17 % rechargent les nappes, qui en retour contribuent aux deux tiers du débit de la Seine à l'entrée de son estuaire à Poses. Par ailleurs, la saisonnalité de l'évapotranspiration est marquée entre l'hiver et l'été, jouant également sur le débit des rivières selon les saisons.

À titre d'exemple, le débit moyen de la Seine à la station de Paris, Pont Austerlitz est de 310 m³/s, avec des extrêmes hydrologiques marqués : d'un minimum de 20 m³/s pour la sécheresse historique de 1921 à un maximum de 2 600 m³/s pour la crue historique de 1910.

Cette variabilité spatiotemporelle des débits (Figure D) est aujourd'hui, en grande partie, compensée par quatre grands lacs-réservoirs disposés à l'amont du bassin. Ces « Grands Lacs de Seine » peuvent stocker 840 millions de m³ d'eau et sont gérés par l'EPTB Seine Grands Lacs. Construits durant la seconde moitié du XX^e siècle, ils ont pour but de réguler le débit de la Seine, en le soutenant lors des étiages et en écrétant les crues. Ce dispositif permet également de maintenir un niveau d'eau plus ou moins constant nécessaire aux activités humaines.



Figure C : Géologie à l'affleurement du bassin de la Seine et réseau hydrographique principal.



Figure D : Réseau hydrographique du bassin de la Seine et principaux sous-bassins versants.

Numéro sur la carte	Station	Nom du cours d'eau	Débit moyen (2007-2023) en m ³ s ⁻¹
1	Bazoches-lès-Bray	Seine	70,9
2	Saint-Fargeau	Seine	199,1
3	Austerlitz	Seine	307,9
4	Vernon	Seine	462,5
5	Creil	Oise	101,4
6	Créteil	Marne	100,2
7	Arcis-sur-Aube	Aube	32,5
8	Pont-sur-Yonne	Yonne	88,7
9	Épisy	Loing	19
10	Ballancourt	Essonne	8
11	Morsang	Orge	3,9
12	Louviers	Eure	21,2

Tableau : Débits moyens sur la période 2007-2023 aux différentes stations hydrologiques de la Seine et celle à l'aval des sous-bassins du bassin de la Seine (d'après les données Hydroportail / EauFrance).

Les pratiques anthropiques influencent fortement le devenir de la ressource en eau souterraine. Outre les pollutions liées aux activités humaines, 1,15 milliards de m³ sont prélevés chaque année dans les aquifères, ce qui représente un tiers des prélèvements totaux pour les usages anthropiques (alimentation en eau potable, secteur industriel et agriculture). Les deux autres tiers correspondent aux prélèvements qui ont lieu directement en rivière.

La gestion de la ressource en eau se trouve actuellement confrontée à des tensions significatives. Cette pression est appelée à s'intensifier, d'une part, en raison de la croissance démographique au sein du bassin, et d'autre part, sous l'effet des bouleversements climatiques affectant le bassin de la Seine. Face à ces défis croissants, il devient impératif d'interroger nos stratégies collectives afin d'anticiper ces évolutions, d'atténuer les impacts du changement climatique et, *in fine*, d'assurer une adaptation durable à ces transformations.



Sommaire



INTRODUCTION

10

CHAPITRE 1 : Contaminants d'intérêt, propriétés, classification et sources

12

1. Les microcontaminants hydrophiles 14
2. Des microcontaminants amphiphiles, les PFAS 17
3. Les microcontaminants hydrophobes 18
4. Les microcontaminants particulaires 20

CHAPITRE 2 : Approche par milieu : méthode d'interprétation de la dynamique temporelle des contaminations du milieu

24

1. Air (et retombées + particulaire) pour caractériser les risques associés 31
2. L'eau 33
3. Le milieu urbain 37
4. Le biote 44
5. Les sédiments 50

CHAPITRE 3 : Comment interpréter la contamination de l'axe Seine au regard de nos connaissances ?

58

1. Les retombées atmosphériques 60
2. L'Orgeval 60
3. L'axe Seine 62
4. Les archives sédimentaires 69

CONCLUSION GÉNÉRALE

74

Références

76

Sigles

85

Glossaire

87



Introduction



Cet ouvrage est le troisième fascicule du PIREN-Seine, depuis sa création en 1989, consacré à la contamination de molécules organiques présentes à l'état de traces dans l'environnement. Le premier, édité en 2009, était destiné à faire le point sur l'origine des contaminants organiques d'origine anthropique et les risques de transfert dans le bassin de la Seine (Chevreuil, 2009). Un bilan des connaissances sur les polychlorobiphényles (PCB), les phtalates et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) était alors réalisé. Le comportement de ces microcontaminants dans les environnements urbains était présenté, démontrant notamment le transport atmosphérique à longue distance et l'importance des propriétés physico-chimiques dans la capacité de dissémination de certains composés au sein de l'hydrosystème. Des calculs de flux avaient également permis de mettre en évidence le rôle de la dynamique sédimentaire dans leur transport depuis les zones amont jusqu'à l'estuaire.

Dans le deuxième fascicule édité en 2017, des études de contamination du bassin de la Seine par de nouvelles substances ont été présentées (Gasperi et al., 2018). Dans un contexte urbain tel que l'agglomération parisienne, les effluents de stations d'épuration sont le vecteur majeur de transport de nos produits de consommation. Ainsi, les substances comme les résidus médicamenteux, les alkylphénols, les composés perfluoroalkylés ou le bisphénol A ont été plus particulièrement étudiées. Pour cela, plusieurs sites expérimentaux ont été suivis : des bassins versants urbains tels que l'Orge ou en milieu agricole sur le bassin de l'Orgeval, mais aussi des surverses d'orage et des rejets de stations d'épuration. Au-delà de mettre en évidence l'ubiquité de ces substances dans les environnements urbains, il s'agissait aussi d'estimer leurs effets sur les écosystèmes aquatiques. La bioaccumulation des microcontaminants organiques a été évaluée pour certains modèles biologiques de niveaux trophiques différents (depuis le biofilm périphytique jusqu'aux

poissons). Le suivi des antibiotiques dans les cours d'eau a également conduit à l'étude du potentiel de dissémination de l'antibiorésistance aux bactéries autochtones.

De nouveaux thèmes d'intérêt émergent ont fait débat jusque dans les médias et nous aurions pu pour ce fascicule écrire un chapitre sur l'antimoine, les microplastiques ou les nanoparticules... Cependant, de nouveaux marqueurs globaux de la contamination et/ou d'effets écotoxicologiques ont été développés et l'approche par famille de composés n'est plus pertinente aujourd'hui. En effet, ces dernières années, les techniques d'analyse en chimie ont été largement améliorées, permettant la recherche directe d'un nombre croissant de substances à des concentrations toujours plus faibles. Le devenir d'un contaminant est maintenant étudié plus en détail, incluant sa transformation en sous-produits de dégradation. Les matrices biologiques ne sont plus uniquement vues comme des organismes réagissant à une contamination du milieu,

mais aussi comme des acteurs de la métabolisation au sein de l'hydrosystème. Les méthodes indirectes se sont également développées, proposant des mesures intégrées sur une période de temps plus ou moins longue.

Ces approches globales font l'objet de ce nouveau fascicule. L'intégration de l'ensemble des marqueurs de contamination permet une meilleure vision du risque d'exposition au sein du bassin de la Seine. Le risque écotoxicologique sera quant à lui traité dans un fascicule séparé même si le lien entre ces deux approches est fort (cf. le fascicule « Le rôle du biote comme témoin de la qualité de l'eau de la Seine »).

Les travaux présentés dans ce fascicule reprennent une partie des actions de l'axe 5 « Dynamique des contaminants : de la compréhension des processus au métabolisme territorial » et sont organisés en trois chapitres.

Le chapitre 1 est un rappel des connaissances sur les sources de contamination dans le bassin de la Seine. Avec l'évolution du cadre réglementaire, les sources de microcontaminants sont en constante évolution, tant en termes de nouveaux usages ou réemploi qu'en fonction des retraits d'homologation. Cette dynamique temporelle des sources est essentielle pour comprendre la succession des substances utilisées en fonction de la réactivité du milieu. Il s'agira également de rappeler les processus de transfert et de transformation déjà connus qui justifient le choix des substances d'intérêt.

Le deuxième chapitre est une synthèse des nouvelles approches métrologiques et d'analyse de l'état de contamination des milieux. Les échantillonnages ponctuels montrent leur limite dans les têtes de bassin très réactives ou en cas d'évènements hydrologiques extrêmes. Les préleveurs passifs peuvent pallier cela. De plus, si l'eau reste la matrice préférentiellement étudiée, d'autres environnements permettent de mieux appréhender l'occurrence de certains contaminants en Seine. L'air, les sédiments et le biote sont autant d'indicateurs de l'état des milieux incluant la compréhension de la dynamique spatio-temporelle. Afin de caractériser au mieux cette dynamique, les équipes du PIREN-Seine ont privilégié des sites d'étude de tailles plus réduites, comme le bassin de l'Orge ou de l'Orgeval.

Le troisième chapitre intégrera ces connaissances au bassin de la Seine. L'axe Seine est resté un sujet d'étude à part entière. Les sites de suivi historiques que sont Marnay, Bougival et Triel ont été complétés par Poses afin de faire le lien avec les études menées en estuaire de Seine. L'objectif est de compiler les données issues des sites d'études pour expliquer la contamination globale du fleuve depuis l'amont et lors de la traversée de l'agglomération parisienne où se concentrent les rejets urbains et les principaux affluents de la Seine. Enfin, ces données seront mises en regard avec les normes actuelles et les effets potentiels ou avérés mis en évidence par les approches **biomarqueurs**. Cela nécessite du recul, car l'état des connaissances reste encore parcellaire.





CHAPITRE 1



Contaminants d'intérêt, propriétés, classification et sources

Au sein de la grande diversité des microcontaminants, les techniques analytiques ne permettent pas un suivi exhaustif notamment du fait de la grande variabilité de leurs propriétés physico-chimiques. Des priorisations autour de groupes de molécules identifiées comme (i) problématiques d'un point environnemental, ou (ii) dont les dynamiques de contamination ont évolué sur les dernières années sont principalement ciblées, notamment dans le cadre d'un programme de long terme comme le PIREN. Enfin, la présence dans les matrices environnementales de plusieurs types de composés (PFAS, microplastiques) n'a fait l'objet que d'une documentation récente (les contaminants dits d'intérêt émergent), et le bassin versant de la Seine a été un terrain de recherche particulièrement riche y compris pour ces recherches innovantes.

Ce premier chapitre classe les contaminants recherchés dans le cadre du PIREN-Seine en fonction de leur comportement potentiel dans l'environnement. Ils sont regroupés par grands types de propriétés physico-chimiques, étant entendu qu'on représente ici les propriétés médianes de chaque famille, et que quelques composés spécifiques peuvent présenter des propriétés atypiques, les regroupements recoupant des types de molécules avec des propriétés physico-chimiques communes (PCB, PFAS) ou des types d'usage (produits pharmaceutiques ou pesticides). La diversité des molécules constituant chacun des groupes ne sera pas décrite plus avant, à l'exception de cas plus emblématiques. Des détails plus précis seront abordés spécifiquement dans les chapitres suivants.

Au sein de la grande diversité des contaminants organiques, différentes caractéristiques liées à leur structure et leur fonctionnalisation, contrôlent leur répartition au sein des matrices environnementales ainsi que leur devenir (Figure 1). On peut en citer trois principales, (1) le K_{ow} ou coefficient de partition octanol/eau, renseigne sur le caractère lipophile/hydrophile des molécules. Lorsque qu'une valeur seuil de $\log K_{ow}$ de 3 et au-delà est atteinte, le composé est considéré comme plutôt hydrophobe/lipophile et potentiellement bioaccumulable, (2) le K_d ou coefficient de partition solide/liquide, indique l'affinité avec le matériel particulaire avec une valeur seuil de $\log K_d$ de 2,5 au-delà de laquelle on considère qu'une molécule est plutôt affine avec les particules, et (3) le K_H ou constante de Henry, indiquant le coefficient de partition air/eau. Les valeurs de ces constantes sont également corrélées avec d'autres paramètres, par exemple la volatilité est supérieure pour une masse moléculaire plus faible (à structure chimique équivalente). Le K_d est souvent normalisé au carbone organique de l'échantillon solide, résultant en un K_{oc} , considérant le rôle clé du carbone organique dans la sorption des contaminants. Enfin, le K_{ow} fait fi de l'état d'ionisation des molécules dans l'estimation de leur occurrence particulaire, impliquant fréquemment le calcul d'un paramètre D, qui tient compte de l'impact de la variation de pH dans cette partition. Les contaminants particuliers ne sont pas représentés ici, les notions de polarité et de volatilité ne s'y appliquant pas réellement.

1. Les microcontaminants hydrophiles

Les produits pharmaceutiques

L'histoire commerciale des produits pharmaceutiques commence à la fin du XIX^e siècle avec la commercialisation de l'acide acétylsalicylique par l'entreprise Bayer en 1899 après une découverte en 1853 (Rinsema, 1999). Mais c'est réellement après la Seconde Guerre mondiale que le nombre de principes actifs mis sur le marché a réellement explosé. En France, on compte environ 2800 principes actifs à la base de 11000 médicaments (ANSM, 2014). Ces principes actifs sont regroupés au sein de familles thérapeutiques différentes correspondant à un usage spécifique (e.g. analgésiques, antidiabétiques). Actuellement, la famille thérapeutique la plus consommée en tonnage par les Français est les analgésiques, qui représentent plus de 25 % du marché des officines, pour le paracétamol notamment, ainsi que la codéine et le tramadol. Parmi les autres familles thérapeutiques significativement vendues, on retrouve les antibiotiques (e.g. amoxicilline), les antidiabétiques (e.g. metformine) ou encore les anti-inflammatoires non stéroïdiens (e.g. ibuprofène, diclofénac).

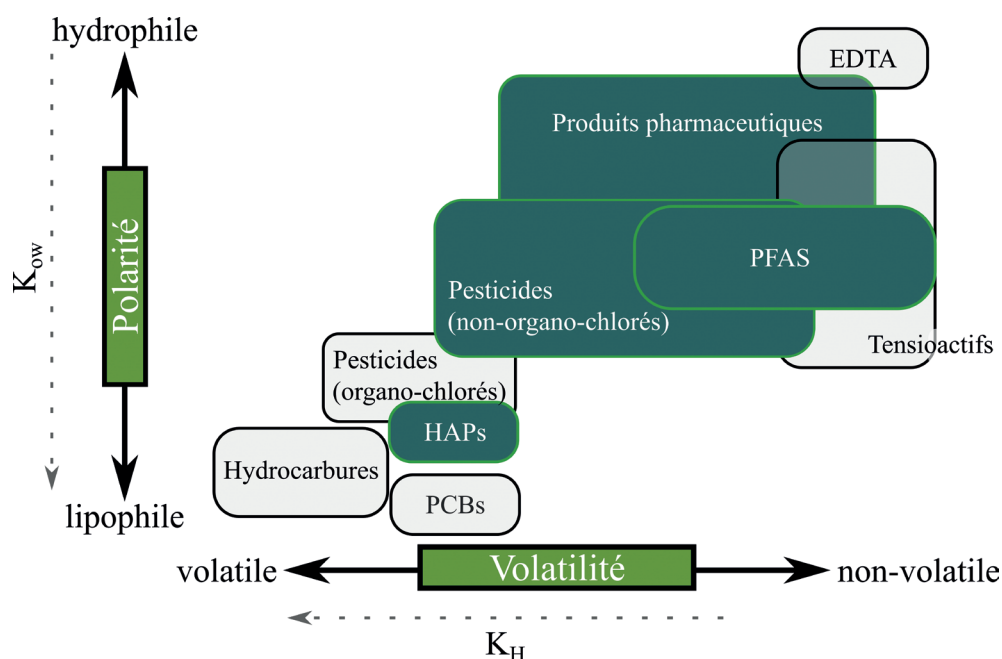


Figure 1 : Répartition des propriétés physico-chimiques en fonction des gammes de polarité et volatilité, les encarts verts correspondent aux molécules évoquées dans ce fascicule.

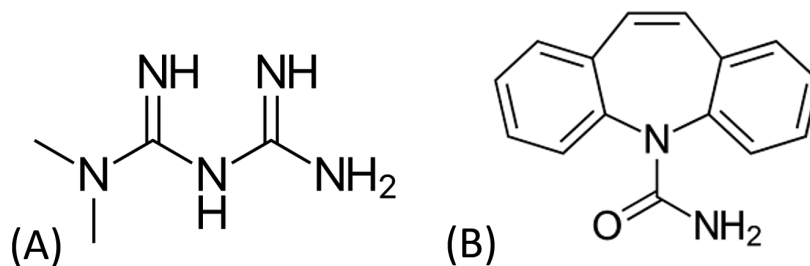


Figure 2 : Formules développées de la metformine (A) et de la carbamazépine (B).

Leur usage est presque exclusivement humain, si l'on excepte les usages vétérinaires notamment en antibiotiques et antiparasitaires, les principales sources de contamination de l'environnement sont donc bien identifiées pour ces molécules avec une contribution significative de la consommation/excrétion et donc des sources ponctuelles que représentent les effluents de station de traitement des eaux usées.

La première détection de médicaments dans les eaux superficielles date de 1976 où ont été mesurées des concentrations de 1 et 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ d'acide clofibrique et d'acide salicylique dans un lac du Nevada (Hignite & Azarnoff, 1977). Depuis, presque toutes les catégories de substances pharmaceutiques ont été retrouvées dans les eaux superficielles (Wilkinson et al., 2022), ainsi que dans d'autres matrices environnementales permettant d'affirmer que pour certaines molécules comme la carbamazépine, un anticonvulsivant, la contamination peut être considérée comme ubiquiste (Björlenius et al., 2018).

Malgré la grande diversité de molécules (e.g. Figure 2), on peut proposer quelques grands principes de comportement liés à leurs propriétés physico-chimiques générales. Les pressions de vapeur saturante, c'est-à-dire la pression nécessaire pour passer de la phase liquide à la phase gazeuse, des médicaments sont très faibles (Pereira et al., 2020), indiquant que ceux-ci sont très peu susceptibles d'être volatilisés. Néanmoins, cela n'exclut pas la possibilité de transfert vers le compartiment atmosphérique à l'état adsorbé sur des aérosols particuliers.

La solubilité des médicaments est très variable, de l'ordre de quelques mg (diclofénac 2,37 mg.L^{-1}) à quelques centaines de g.L^{-1} (norfloxacine 178 g.L^{-1}). Elle n'est toutefois pas clairement établie pour toutes les molécules, mais on peut considérer que ces molécules sont de modérément solubles à très solubles dans l'eau impliquant que la phase dissoute est le compartiment d'analyse

préférentiel. Les médicaments ont généralement des log Kow autour de 2 avec des valeurs extrêmes d'environ 0,5 et 5, et sont donc considérés comme plutôt hydrophiles et faiblement bioaccumulables sauf exception.

Les produits pharmaceutiques ont également des valeurs de Kd très variables, de 0,3 à 6310 L/kg selon les molécules considérées et la nature des solides. Leur adsorption et leur mobilité sont donc variables, et dépendent à la fois de l'état d'ionisation des molécules et de la géochimie des particules, on peut notamment évoquer le taux de carbone organique, qui est généralement un paramètre clé augmentant cette adsorption. Comme évoqué précédemment, le caractère plutôt hydrophile de ces composés rend leur étude dans les solides environnementaux peu fréquents.

Les médicaments peuvent être dégradés par des processus biotiques (biodégradation) et **abiotiques** (hydrolyse, photolyse). Leurs durées de demi-vie dans l'environnement sont très variables en fonction des molécules et peuvent varier de quelques heures à plusieurs semaines entre les **molécules** les plus **labiles** (paracétamol) et les **molécules** les plus **rémanentes** (e.g. carbamazépine). Ces mécanismes induisent des transformations structurales des molécules, générant des **métabolites** dont le suivi devient de plus en plus impérieux au vu des risques potentiels posés par ces sous-produits. Les produits pharmaceutiques sont étudiés dans le cadre du PIREN-Seine depuis 2003, avec pour objectifs initiaux l'identification des voies de contamination du milieu naturel avant d'évoluer vers le devenir environnemental de ces substances et enfin, le risque pour les écosystèmes.

Les pesticides

Les pesticides sont utilisés majoritairement en agriculture pour améliorer les rendements en limitant la compétition

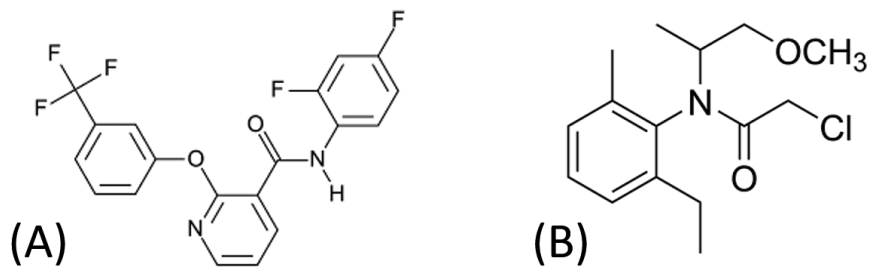


Figure 3 : Formules développées du diflufénican (A) et du métolachlore (B).

avec les **adventices** ou protéger les cultures d'actions fongique et insecticide, mais ils incluent aussi les produits biocides utilisés pour la protection des matériaux et la désinfection. La complexité de cette famille vient du regroupement d'une grande diversité de molécules n'ayant pas les mêmes usages ou les mêmes propriétés physico-chimiques sous une seule appellation. De plus, au niveau réglementaire, sont aussi considérés comme pesticides tous les produits de dégradation, qu'on appellera les métabolites de pesticides.

Depuis les années 50, les pesticides les plus médiatisés sont le DDT pour sa persistance (Li et al., 2023), l'atrazine pour la contamination récurrente des eaux souterraines françaises (Baran et al., 2021), le glyphosate pour sa présence dans les urines (Muñoz et al., 2023) et les néonicotinoïdes pour leurs effets sur les abeilles (Main et al., 2021). Leur point commun est un usage agricole marqué, ce qui a amené à considérer cet usage phytosanitaire comme l'origine unique de la contamination par les pesticides. Une première expertise collective a fait état que l'usage de pesticides serait la deuxième cause de perte en biodiversité dans le monde, après la perte d'habitat (INSERM, 2021).

Pour qu'un pesticide soit utilisable en France, il doit au préalable avoir une autorisation de mise sur le marché (AMM) délivrée par l'ANSES qui est chargée de l'évaluation des dangers, des risques et de l'efficacité de la substance active (qu'elle soit à usage biocide ou phytosanitaire). Depuis la convention de Stockholm en 2001, les composés présentant à la fois une forte persistance dans l'environnement, un facteur de bioaccumulation élevé ainsi qu'une propagation trop élevée dans l'environnement doivent être éradiqués. Les nouvelles substances sont évaluées pour ne pas présenter de tels risques. Le $\log K_{ow}$ est utilisé comme substitut pour prédire la bioaccumulation d'une substance et celle-ci ne sera pas homologuée si elle présente un risque trop élevé. Les substances aux propriétés hydrophiles seront donc privilégiées, malgré le risque de

contamination des milieux aquatiques qu'elles engendrent. En 2024, 385 substances actives sont autorisées pour un usage phytosanitaire (e-phy.anses.fr). En fonction de leurs usages (quantité, dose et date d'application), elles seront susceptibles de contaminer les cours d'eau. C'est le cas pour le métolachlore, dont le maximum de contamination après la période d'application est atteint en mai-juin, alors que le chlortoluron est majoritairement présent en décembre (Blanchoud et al., 2018). Les résidus d'atrazine sont encore détectés malgré l'interdiction de son usage en 2003, en lien avec des apports d'eau de nappe contaminée.

Ces pesticides actuellement homologués présentent des propriétés physico-chimiques très contrastées, allant de molécules très hydrophobes comme le diflufenican ou le prosulfocarbe ($\log K_{ow}$ de 4,9 et 4,5 respectivement), présentant le risque d'être fixées dans les sols jusqu'à des molécules plus hydrophiles comme le métolachlore ou le glyphosate (Figure 3). Il est donc difficile de standardiser le comportement et le devenir environnemental de ces molécules. De la même manière, ces molécules sont plutôt peu volatiles (à l'exception des pesticides organochlorés historiques), mais une contamination du compartiment atmosphérique peut se produire du fait du mode d'application par pulvérisation parfois utilisé, qui favorise le transfert vers l'atmosphère sans toutefois que le transport longue distance soit systématique. Les mécanismes d'atténuation de ces molécules ne sont pas différents des autres contaminants préalablement présentés, mais affectent les contaminations environnementales de manières très hétérogènes au vu des propriétés physico-chimiques qui le sont tout autant.

Récemment, de nouveaux questionnements sont apparus autour des métabolites de pesticides (Chow et al., 2020). Ils sont parfois plus persistants que la substance active et généralement plus hydrophiles. Des métabolites nouvellement recherchés comme le métolachlore ESA ou encore le R471811 (un métabolite du chlorothalonil)

apparaissent de façon récurrente dans les masses d'eau de surface et souterraine, voire dans l'eau potable, car ils ne sont pas retenus par les filières de traitement. Sans que l'on sache quel impact ils peuvent avoir sur la santé humaine et des écosystèmes.

Les travaux effectués dans le cadre du PIREN-Seine depuis la fin des années 1990 ont successivement fait la preuve de la contamination généralisée des compartiments environnementaux par ces molécules avant de contribuer à l'amélioration des connaissances sur leur devenir, puis à la modélisation de leur transfert.

2. Des microcontaminants amphiphiles, les PFAS

Les composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS) constituent une famille de molécules **amphiphiles** en raison de leur structure constituée d'une chaîne alkyle poly- ou perfluorée (hydrophobe et lipophile) et d'un groupement fonctionnel polaire (principalement alcool, acide carboxylique, sulfonate ou sulfonamide). Les PFAS sont employés essentiellement comme agents antisalissures, retardateurs de flamme ou en tant qu'additifs dans de nombreuses formulations (shampoings, pesticides...). Leur production industrielle a débuté à la fin des années 1940 et une connaissance précise des tonnages produits est délicate (Ng et al., 2021). On évalue à l'échelle européenne un tonnage produit d'environ 1,5 Mt, correspondant à un rejet environnemental d'environ 4 millions de tonnes en Europe dans les 30 prochaines années (ECHA, 2023). Si la présence de ces composés est avérée dans des milieux récepteurs et que leurs sources commencent à être relativement bien caractérisées, les connaissances sur leur devenir et leur transfert entre les divers compartiments environnementaux demeurent largement incomplètes. La prise de conscience de la contamination ubiquiste par les PFAS a induit des évolutions réglementaires, notamment avec l'inclusion de l'acide perfluorooctane sulfonique

(PFOS) dans la Convention de Stockholm sur les Polluants organiques persistants en 2009, auquel ont été ajoutés l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) en 2019 et l'acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS) en 2022.

Les PFAS constituent une vaste famille de molécules dont le dénombrement précis pose toujours question, mais recouvre plusieurs milliers de composés (Kwiatkowski et al., 2021). Leur point commun est de comporter une chaîne aliphatique fluorée (C_nF_{2n+1}). On distingue les composés perfluoroalkylés, pour lesquels tous les atomes d'hydrogène de la chaîne alkyle ont été substitués par des atomes de fluor, des composés polyfluoroalkylés pour lesquels au moins un atome de la chaîne aliphatique est perfluoré (Figure 4). On distingue également les composés non polymériques des polymères fluorés.

Au sein du groupe des non-polymères, on distingue les acides perfluoroalkylés, constitués d'une chaîne perfluoroalkyle et d'un groupement fonctionnel de type acide carboxylique, sulfonique, sulphinique, phosphonique ou phosphinique (Buck et al., 2021). Les acides carboxyliques et sulfoniques sont les composés les plus fréquemment recherchés dans l'environnement, en raison de leur abondance et leurs propriétés physico-chimiques qui peuvent leur conférer un caractère de contaminants globaux (susceptibles d'être transportés à l'échelle globale), bioaccumulables et toxiques. Deux principales sources d'acides carboxyliques et sulfoniques perfluoroalkylés existent dans l'environnement : les sources directes (diffuses ou ponctuelles) et les sources indirectes, résultant par exemple de l'oxydation troposphérique de précurseurs volatils par réaction avec les radicaux hydroxyles ou de la dégradation microbienne (oxydation aérobie).

La stabilité des PFAS, dits « polluants éternels » provient de l'extrême solidité de la liaison covalente entre l'atome de carbone et celui du fluor (C-F), qui augmente avec le degré de substitution. Par ailleurs, la présence d'atomes de fluor sur la chaîne alkyle renforce également les liaisons carbone-carbone (C-C) de la chaîne perfluoroalkyle à travers

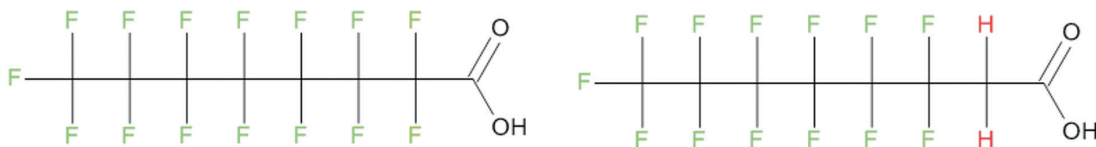


Figure 4 : Composés perfluoroalkylé (gauche) et polyfluoroalkylé (droite).

des effets **stériques** et électrostatiques qui la protègent des réactions de type « attaque nucléophile ». En outre, les chaînes perfluoroalkyles présentent peu d'interactions intermoléculaires et repoussent virtuellement tous les composés non fluorés, possédant ainsi l'originalité d'être à la fois hydrophobes et lipophobes. Lorsque ce type de chaîne est associé à un groupement fonctionnel polaire fortement hydrophile (ex. : acide ou alcool), d'excellentes propriétés tensio-actives sont obtenues.

Deux paramètres clés contrôlent les propriétés physico-chimiques des acides perfluoroalkylés : la longueur de la chaîne perfluoroalkyle et la nature du groupement fonctionnel. Ces paramètres influent directement sur le devenir des PFAS dans l'environnement.

L'adsorption des acides perfluoroalkylés sur les sols et sédiments a été largement documentée, sur des supports modèles (quartz, alumine, calcite) ou naturels. Les coefficients de partage de type K_d ou K_{oc} augmentent avec la longueur de la chaîne perfluoroalkyle. A longueur de chaîne égale, les acides sulfoniques présentent des K_d supérieurs à ceux observés pour les acides carboxyliques. De manière similaire, ces caractéristiques conditionnent également les propriétés toxicocinétiques des PFAS, contrôlant ainsi leur aptitude à la bioaccumulation. Seuls les acides dont la chaîne perfluoroalkyle comporte plus de 7 atomes de carbone sont ainsi considérés comme bioaccumulables et les temps de demi-vie chez les poissons sont également corrélés à la longueur de la chaîne alkyle (Sun et al., 2022). Le processus de bioamplification (élévation des niveaux de contamination avec le niveau trophique) a été mis en évidence pour différents PFAS, par exemple dans les eaux continentales (Munoz et al., 2022).

Certains PFAS sont réactifs (sulfonamides ou alcools) et peuvent être dégradés par des processus biotiques et abiotiques en des sous-produits potentiellement problématiques. A l'inverse, il n'existe pas de voie de dégradation connue pour les acides carboxyliques et sulfoniques en conditions environnementales (Brunn et al., 2023).

Les travaux réalisés depuis 2011 dans le cadre du PIREN-Seine, pour documenter la contamination de l'axe fluvial de la Seine par les micropolluants de type PFAS (composés per- et polyfluoroalkylés) ont mis en évidence le caractère ubiquiste de ces composés. Lors des premières campagnes,

des PFAS « historiques » ont systématiquement été détectés, principalement en phase dissoute même si les PFAS les moins hydrosolubles sont également présents dans les matières en suspension transportées par le fleuve. Cette contamination était croissante de l'amont à l'aval, d'un facteur dix environ sur l'axe Seine (de quelques ng.L^{-1} à plusieurs dizaines de ng.L^{-1}); l'augmentation du flux d'un facteur 80 environ entre les secteurs amont et aval résultait de l'influence de sources urbaines et industrielles dont la diversité pour les PFAS demeure difficile à appréhender précisément.

3. Les microcontaminants hydrophobes

L'antimoine

A l'échelle mondiale, l'histoire de l'antimoine est étroitement associée à celle du plomb, tous deux émis majoritairement par la combustion des énergies fossiles comme dans les centrales électriques au charbon jusque dans les années 1990 (Paces et al., 2023). Le bassin de la Seine est le premier bassin versant anthropisé où l'émergence de la contamination par l'antimoine, symbole chimique Sb, a été observée dès le début des années 2000, hors de tout impact minier, et le seul où l'origine urbaine de cette contamination a été démontrée sans ambiguïté (Froger et al., 2018). Toutefois, bien que certaines sources d'antimoine soient localement identifiées, il est pour le moment impossible de quantifier la part de ces sources dans le schéma de contamination globale. Il est principalement utilisé pour ses propriétés ignifuges comme retardateur de flamme, dans certaines matières plastiques, comme durcisseur du plomb dans les munitions militaires et batteries, comme pigment dans les peintures, mais aussi en remplacement de l'amiante dans les lubrifiants de plaquettes de frein (Nishad et Bhaskarapillai, 2021).

En raison de ses usages, les sources principales de rejet dans l'environnement urbain sont l'incinération des déchets et le trafic routier. Selon une étude récente, les émissions issues de l'incinération des déchets domestiques représentaient moins de 10 % des émissions mondiales en Sb en 2012 contre plus de 60 % pour la source routière (Zhu et al., 2020). Sa faible concentration naturelle et l'augmentation de sa concentration observée en région parisienne dès

2002 dans l'air (Ayrault et al., 2010), mais aussi dans les matières en suspension des eaux de surface (Le Pape et al., 2012), font de l'antimoine l'un des éléments métalliques en traces (ETM) les plus enrichis dans les environnements urbains par rapport au fond géochimique.

Des études récentes démontrent que les activités urbaines participent de manière importante à ces contaminations, notamment aux abords des routes (e.g. Földi et al., 2018). En effet, certaines plaquettes de frein émettent des particules contenant de l'antimoine lors du freinage, en raison du remplacement de l'amiante interdit en 1997 dans la fabrication des lubrifiants des plaquettes. Cela fut d'ailleurs le cas à l'échelle mondiale entre les années 2000 et 2010. Une nouvelle réglementation parue en 2010 aux Etats-Unis (EPA : *Copper-Free Brake Initiative*), visant à réduire l'impact des systèmes de freinage vis-à-vis de l'émission en cuivre dans l'environnement, cible également l'utilisation du nickel, du zinc et de l'antimoine comme contaminants associés dans les plaquettes de frein. Une fois libéré dans l'environnement, l'antimoine suit différents chemins en fonction de ses formes chimiques et des conditions environnementales. Ainsi, l'antimoine atmosphérique se présente principalement sous forme de particules fines. Ces particules peuvent être transportées sur de longues distances par le vent avant de retomber sur les sols et les plans d'eau via la pluie ou la sédimentation sèche. Dans l'atmosphère, l'antimoine peut réagir avec d'autres composants chimiques, mais ces réactions sont relativement lentes. Dans les milieux aquatiques, l'antimoine peut exister sous forme dissoute ou adsorbée sur des particules en suspension. Sa solubilité dépend du pH, de la présence de substances complexantes et des conditions redox dans lesquelles il se trouve. La biodisponibilité de l'antimoine dépend de ses formes chimiques, qui peuvent être influencées par les conditions redox et le pH. Enfin, le biote peut absorber l'antimoine, mais cette absorption est généralement faible. C'est le cas en particulier des organismes aquatiques qui peuvent accumuler de l'antimoine, ce qui peut entraîner

une **biomagnification**, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration, le long des chaînes alimentaires.

On s'intéresse particulièrement à l'antimoine du fait du caractère réémergent de sa contamination et de sa toxicité pour les organismes vivants, avec des effets plus prononcés sous la forme Sb(III), la plus biodisponible. Il peut également causer des problèmes de santé tels que des irritations cutanées, des troubles respiratoires et des effets sur le système digestif chez les humains.

En résumé, l'antimoine est un contaminant environnemental préoccupant qui est suivi dans le PIREN-Seine depuis le début des années 2000 par la caractérisation des flux globaux (atmosphériques et hydriques), des enregistrements sédimentaires et une compréhension plus mécanistique de son devenir et des rétroactions entre l'antimoine et les communautés microbiennes.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques composés d'au moins deux cycles condensés de type benzénique (Figure 5). Dans l'environnement, les HAPs sont majoritairement issus des activités humaines. On distingue usuellement deux types de sources, les HAPs **pyrolytiques**, principalement d'origine anthropique (cokeries, chauffage domestique, réseau routier, etc.), mais aussi naturelle (feux de forêt, volcans), et les HAPs d'origine pétrogénique (rejet d'essence, d'huile, etc.) (Gateuille et al., 2014). Ces composés sont assimilés aux polluants organiques persistants, car, bien que leurs durées de demi-vies dans l'environnement soient courtes comparativement à d'autres molécules comme les PCBs, leurs émissions par les usages domestiques courants rendent la lutte contre leur émission compliquée et leur présence dans l'environnement difficilement évitable. Pourtant, les HAPs présentent un véritable risque pour

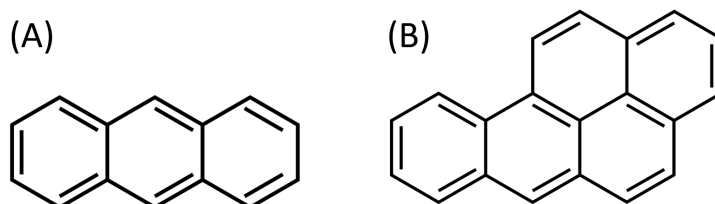


Figure 5 : Exemples de structures de HAPs à 3 cycles condensés pour l'anthracène (A), et 5 pour le benzo(a)pyrène (B).

l'environnement et la santé humaine. En effet, de nombreuses études ont démontré que ces éléments peuvent être cancérigènes, mutagènes, **tératogènes** et/ou perturbateurs endocriniens (e.g. Stading et al., 2021). Les propriétés des HAPs dépendent du nombre de cycles condensés qui les composent. Ainsi les plus lourds sont aussi les moins volatiles, les moins solubles et les plus lipophiles.

Ces différences de propriétés physico-chimiques entre les HAPs influencent leur cycle géochimique. Aujourd'hui, les HAPs sont présents dans tous les compartiments de l'environnement du Bassin parisien. Dans l'air ou dans l'eau, ils se répartissent sous forme gazeuse/aqueuse et particulaire. Dans les deux cas, les HAPs les plus lourds vont se lier rapidement et presque exclusivement à la phase particulaire avec des $\log K_{ow}$ entre 5 et 7,8. Ceci implique une sédimentation plus rapide des HAPs lourds lors des transports éoliens et hydriques.

Les HAPs pyrolytiques sont émis principalement au niveau des zones urbaines dans l'atmosphère. Il s'établit alors un équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Une fois dans l'atmosphère, les HAPs peuvent être photo-oxydés. En fonction de leurs liaisons aux particules, les HAPs peuvent être protégés de la photolyse. Avec les mouvements des masses d'air, les HAPs sont transportés avec une sédimentation plus rapide de la phase particulaire. Les HAP volatiles peuvent parcourir plusieurs dizaines de kilomètres avant de se déposer sur les sols. Une fois retombés, les HAPs ont tendance à se lier à la matière organique. Ces retombées sont fonction de la couverture des sols. Les HAPs pétrogéniques sont généralement émis de manière plus directe (sans passer par l'atmosphère) dans l'environnement, que ce soit par le réseau routier, l'épandage d'huile de vidange ou l'épandage des boues issues de stations d'épuration. Ces dernières peuvent aussi contenir des HAPs d'origine pyrolytique issus des eaux usées de réseaux unitaires.

Avec les précipitations, les HAPs sont lessivés ou érodés avec les particules de sols et ruissellent jusqu'aux cours d'eau où un nouvel équilibre va s'établir entre la phase aqueuse, la phase particulaire et les sédiments de surface. Les flux de HAPs alors exportés sont essentiellement fonction des flux sédimentaires avec un impact majeur des crues. Ces pollutions en HAPs présentent une forte hétérogénéité liée aux différences d'activités humaines et

peuvent être locales, diffuses, chroniques, accidentelles ou résiduelles. Cette variabilité des sources rend très complexe la compréhension du cycle biogéochimique des HAP dans l'environnement.

Beaucoup des résultats présentés ci-après concernent la liste des 16 HAPs de l'agence de protection de l'environnement américaine, moins le naphthalène, le composé le plus léger et le plus instable. Ces molécules sont analysées dans le cadre du PIREN-Seine depuis les années 2000, avec notamment des analyses sur les archives sédimentaires et du compartiment atmosphérique.

4. Les microcontaminants particuliers

Les microplastiques

Les microplastiques (MPs) sont des fragments de plastique d'une taille comprise entre 1 μm et 5 mm, et ils proviennent de diverses sources et sont par définition des contaminants particuliers. Les principales sources de contamination des MPs sont :

- (i) Les déchets plastiques de plus grande taille, tels que les sacs en plastique, les bouteilles et les emballages, qui se fragmentent en MPs à travers des processus de dégradation mécanique, thermique et photochimique. L'exposition aux UV, à l'eau et à l'air accélérant cette fragmentation ;
- (ii) De nombreux produits de consommation courante contiennent des MPs. Les cosmétiques, comme les exfoliants et les dentifrices, peuvent contenir des microbilles de plastique. Les fibres synthétiques des vêtements libèrent des MPs lors du lavage ;
- (iii) L'usure des pneus et des routes produit des particules fines, souvent considérés comme des MPs qui peuvent être transportés les eaux pluviales jusqu'aux milieux aquatiques ;
- (iv) Les processus industriels tels que le sablage avec des billes de plastique et l'utilisation de granulés de résine pour la fabrication de plastiques contribuent également à la libération de MPs.

Les MPs, une fois libérés dans l'environnement, suivent différents chemins et peuvent alors persister pendant de longues périodes en raison de leur durabilité. Ils peuvent

être transportés par voie aérienne et par les hydrosystèmes. Les cours d'eau, les rivières et les océans sont des vecteurs majeurs de dispersion. Les courants océaniques et les vents contribuent à leur distribution globale, les emportant parfois vers des régions éloignées comme les abysses marins ou les pôles. Ils peuvent également s'accumuler dans les sédiments des rivières, des lacs et des océans. Cette accumulation pose un risque pour les organismes **benthiques** et peut entrer dans la chaîne alimentaire. Le biote est concerné par le risque d'ingestion de MPs pouvant générer des risques directs, comme des lésions internes, et des risques indirects liés à l'accumulation de contaminants sur les MPs en tant que tels.

Les MPs possèdent des propriétés physico-chimiques variées qui influencent leur comportement environnemental et leur interaction avec les organismes vivants, telles leur taille et leur forme (e.g. fragments, fibres, des sphères; Figure 6), leur densité en fonction du type de polymère. Par exemple, les plastiques comme le polyéthylène et le polypropylène ont une faible densité et peuvent flotter sur l'eau, tandis que d'autres comme le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène téréphtalate (PET) ont une densité plus élevée. L'association avec les MES ou la matière organique peut toutefois modifier le devenir environnemental des polymères, quelle que soit leur densité. Les différents polymères, tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), et le polyéthylène téréphtalate (PET), ont une composition chimique différente. Toutefois, quel que soit le plastique considéré, il contient des additifs, qui peuvent être relargués tout au long de leur usage, puis présent dans l'environnement. Leur état de surface, souvent hétérogène et parfois ionisé, influence leur capacité à interagir avec les contaminants et les organismes.

La contamination des milieux naturels par les MPs a été étudiée sur le bassin de la Seine dès 2013. Les premiers suivis se sont focalisés sur les fibres anthropiques totales (synthétiques et non synthétiques) en suspension dans la colonne d'eau. Ces travaux ont démontré des concentrations élevées en fibres totales ($> 100 \mu\text{m}$) variant entre $4\text{-}108 \text{ particules.m}^{-3}$, avec des variations spatio-temporelles importantes, mais qui ne semblent pas liées au débit de la Seine. Un second suivi, réalisé dans le cadre de la thèse de Robin Treilles, s'est concentré sur les fibres totales et les microplastiques dont la taille est supérieure à $80 \mu\text{m}$ (Treilles et al., 2022). Ce suivi, également réalisé sur la colonne d'eau, a mis en évidence que les concentrations en fibres totales ou en fragments les plus élevées sont relevées sur les sites les plus en aval en période de basses eaux ou lors d'une crue. Des concentrations relativement stables en dépit du gradient d'urbanisation et de l'augmentation de la population sont observées malgré le gradient d'urbanisation et les variations de débit. Contrairement aux concentrations, les flux de MPs sont fortement affectés par l'urbanisation et les conditions hydrologiques.

Si ces travaux ont fourni des éléments précieux sur la dynamique des MPs en Seine, ils concernent principalement les MPs de grande taille, et ne permettent pas d'apprécier les niveaux de contamination et la dynamique des MPs de plus faible taille ($< 80 \mu\text{m}$). Investiguer une gamme plus large de MP constitue un enjeu important au regard du risque d'ingestion de ces particules par les organismes aquatiques et du risque écotoxicologique de ces particules. Dans le cadre de la phase 8 du PIREN-Seine et du programme MeSeine Innovation, la thèse de Cleo Stratmann, financée dans le cadre du projet européen LimnoPlast, visait à étudier, plus spécifiquement les MPs de petite taille

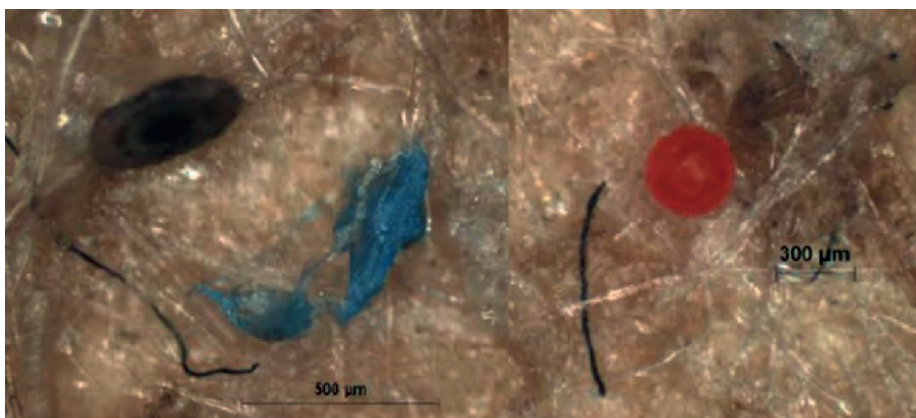


Figure 6 : Fragments de microplastiques retrouvés dans des échantillons d'eau de Seine.

(> 25 μm) et l'influence des conditions hydrodynamiques et des événements extrêmes (crues et période d'étiage sévère) sur la contamination en MP sur l'axe fluvial Seine (Rocher et Guérin-Rechdaoui, 2024). Dans ce but, plusieurs évolutions méthodologiques ont été nécessaires sur l'ensemble de la chaîne analytique, de l'échantillonnage des eaux jusqu'à l'analyse des MPs par spectroscopie infrarouge. A la suite de ces développements méthodologiques, un suivi des MPs de la colonne d'eau a été réalisé sur l'axe Seine. Aux quatre sites ateliers du PIREN-Seine (Marnay, Bougival, Triel-sur-Seine et Poses), d'autres sites au sein de la zone centrale parisienne ont été ajoutés pour mieux examiner l'influence de l'agglomération parisienne (Stratmann et al., 2024). Les objectifs étaient de déterminer l'abondance des MPs (> 25 – 300 μm) en amont et en aval de Paris et de vérifier l'hypothèse que les zones urbaines contribuent significativement à la contamination des MPs dans les rivières.

Sur l'axe Seine, parallèlement à l'étude des MPs dans la colonne d'eau, et étant donnée l'importance des crues dans les flux de MP exportés pendant les périodes de hautes eaux et de crues, un focus sur les laisses de crue a également été mené dans le cadre de la thèse de Nadia Bouzid, financée par le projet ANR Sedi-Plast (2020-2024), et notamment le défi analytique d'y analyser les MPs (Bouzid et al., 2022). La crue de janvier-février 2021 qui a atteint un pic de $1250 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à la station d'Austerlitz et qui correspond à une crue hivernale caractérisée par une période de retour < 10 ans a offert une opportunité inédite pour caractériser le matériel transporté pendant ces événements extrêmes et vient compléter de manière plus intégrée l'étude de la contamination des masses d'eau dans ces conditions hydrodynamiques spécifiques.

Les nanoparticules

Les nanoparticules (NPs, $\leq 100 \text{ nm}$ de diamètre) et plus généralement les **colloïdes** ($\leq 1000 \text{ nm}$) constituent un pool environnemental hautement dynamique avec une large gamme de tailles, de réactivités, d'agrégations et de propriétés de transport (Mansor et al., 2021). Depuis la révolution industrielle, des NPs incidentelles ont été libérées dans l'environnement, s'ajoutant au pool naturel existant. Les systèmes fluviaux ont atteint un état où ils ne sont plus uniquement contrôlés par des processus naturels, mais aussi par des forces anthropogéniques dans de nombreuses

régions du monde. Les rivières apportent des NPs aux bords continentaux et aux marges océaniques à hauteur d'environ 10^3 à $10^4 \text{ Tg} \cdot \text{an}^{-1}$ de nanomatériaux naturels avec des quantités beaucoup plus faibles de NPs incidentelles (de 100 à 1000 fois moins; Hochella et al., 2019). Étant données leurs propriétés chimiques et physiques distinctes, cette libération a suscité de nombreuses préoccupations concernant leur destin et leur transport dans les milieux aquatiques. Les colloïdes, y compris les NPs, sont connus pour être d'importants vecteurs de contaminants dans les eaux de surface, car ils sont des adsorbants efficaces pour les métaux et les contaminants organiques (Hammes et al., 2013). Il est maintenant crucial de quantifier et de caractériser les colloïdes/NPs afin d'évaluer leur impact sur les milieux aquatiques et de mettre en œuvre des remédiations appropriées.

Les nanoparticules (NPs) présentent des tailles inférieures à 100 nm et des compositions géochimiques très disparates, depuis des polymères jusqu'à des oxydes métalliques. Elles peuvent être libérées dans l'environnement à partir de plusieurs sources, tels les cosmétiques, les médicaments, les textiles et les peintures ou également dans les déchets industriels par les usines qui les produisent ou les utilisent. Et enfin en tant que sous-produits de dégradation d'éléments plus gros, comme certains plastiques qui libèrent les NPs dans l'environnement durant leur dégradation. Il existe également des sources naturelles, comme le volcanisme et les feux, mais qui restent mineures dans le contexte qui nous concerne ici.

Leur taille très faible autorise un transport aérien sur des NPs sur de longues distances, avant d'être redéposée principalement par les pluies. Le transport par voie aqueuse peut également générer une contamination de toutes les masses d'eau, depuis les aquifères jusqu'aux eaux océaniques, leur sédimentation est plus limitée au vu de ces propriétés, mais n'est pas à négliger dans certains contextes. Cette faible taille génère également une grande réactivité de ces NPs, impliquant une possible adsorption de contaminants organiques, ou de l'agglomération entre les NPs elle-même, ou encore une contamination secondaire par dissolution, notamment pour les NPs contenant des éléments trace métalliques, impactant leur biodisponibilité. Ce sont également des particules qui peuvent s'accumuler dans les réseaux trophiques, ou être métabolisées par les **biocénoses** impactées.

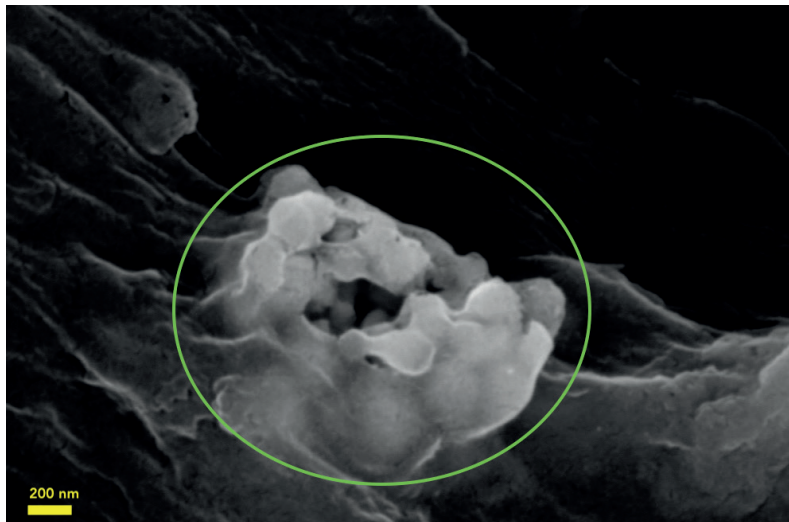


Figure 7 : Agrégat de NPs de dioxyde de titane d'eau de surface du bassin versant de la Seine, issu de Wang et al. (2022).

Au-delà de leur taille très faible, impliquant une surface spécifique très importante, d'autres paramètres comme la forme joue également un rôle clé sur la mobilité et la réactivité des NPs (sphère, tubes, etc.). En conclusion, les NPs, par leurs propriétés uniques, posent des défis particuliers en termes de contamination et de gestion environnementale. Leur petite taille, leur grande surface spécifique et leur réactivité chimique les rendent potentiellement plus dangereux que les particules plus grosses, nécessitant une attention particulière à leur cycle de vie et à leur impact environnemental.

La Seine est l'une des rivières européennes les plus gravement endommagées (Boët et al., 1999). Avec l'urbanisation et une population dense, le système a été entièrement anthropisé et la qualité de l'eau a considérablement diminué (Lestel et al., 2023). Une entrée de NPs de dioxyde de titane anthropogéniques, le nanomatériau fabriqué le plus produit dans le monde et en France (Piccinno et al., 2012), a été identifiée dans le passé dans la Seine et ses affluents (Phalyvong et al., 2021 ; Wang et al., 2022), mais sa contribution globale à la fraction colloïdale/NPs sous sa forme actuelle (pure ou agrégée) était peu claire (Figure 7). Dans le cadre du PIREN-Seine, toutes les sources plausibles de colloïdes dans la Seine d'un point de vue chimique de l'eau sont investiguées. De plus, les flux de colloïdes (y compris les NPs) ont été étudiés en régime régulier puis comparés aux flux de colloïdes lors d'une crue occasionnelle, tout en différenciant les apports anthropogéniques et naturels en explorant tous les types (composition élémentaire) de colloïdes présents dans l'eau de la Seine.

Conclusion

Les sept typologies de contaminants susmentionnées présentent des historiques de suivi contrastés dans le cadre du programme et pourtant, on peut identifier quelques points communs. Si les sources sont globalement bien identifiées (Figure 8), des enjeux forts existent toujours au niveau de la caractérisation de la contamination du bassin versant en fonction, (i) de la matrice étudiée, les travaux priorisant souvent les matrices les plus favorables à la détection/quantification en fonction des propriétés physico-chimiques des composés, (ii) pour la plupart des types de contaminants, on relève aussi la nécessité d'embrasser de manière la plus large possible les molécules qui les constituent, dans une approche plus exhaustive, mais également en prenant en compte les éventuels métabolites, et (iii) l'intérêt de documenter la contamination de nouvelles matrices, et notamment les biocénoses, à plusieurs positions trophiques et selon les modes d'habitat afin de remarquer l'imprégnation généralisée en contaminants, sans évoquer toutefois les effets, qui sont l'objet d'un autre fascicule (cf. le fascicule « Le rôle du biote comme témoin de la qualité de l'eau de la Seine »).



CHAPITRE 2



Approche par milieu : méthode d'interprétation de la dynamique temporelle des contaminations du milieu

Les sources de contaminants impactent fortement leur transfert dans les écosystèmes. On en distingue deux principales, urbaines ou agricoles en fonction des usages effectués et préalablement présentés comme correspondant principalement à des contaminations (i) ponctuelles, notamment pour les rejets urbains aqueux, concentrés en sortie de STEUs et (ii) diffuses, notamment pour les rejets liés aux lessivages des surfaces agricoles. Toutefois, dans tous les cas, c'est l'eau qui sera le réceptacle et le principal vecteur de cette dissémination par voie directe (dissolution) ou indirecte (transport de matériel sédimentaire contaminé). Ce second chapitre propose un état des lieux des niveaux de contamination chimique observés dans différentes matrices

(eau, sol, air, biote) pour les microcontaminants présentés en chapitre 1. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, certains composés sont principalement recherchés dans certaines matrices (hydrophiles dans l'eau, volatils dans l'air, etc.) mais l'une des questions de recherche en cours est également de comprendre les matrices les plus impactées par chaque type de composé, et donc de rechercher des molécules au sein de matrices a priori moins favorables pour leur détection. Ces approches nécessitent des nouveaux développements métrologiques et analytiques, permettant une bonne quantification au sein de ces matrices nouvelles, qui seront également discutées dans ce chapitre.

Le réseau hydrographique est le milieu récepteur de toutes ces eaux atmosphériques, des rejets directs ou apports diffus d'origines agricole ou urbaine (Figure 8). Afin de comprendre l'impact des différentes sources de contamination au sein de l'hydrosystème, on étudie le devenir de chaque substance dans la colonne d'eau et au cours de son transport jusqu'à l'estuaire. Différentes techniques d'échantillonnage sont développées selon que l'on souhaite mettre en évidence leur dissipation, leur potentiel de dégradation ou d'accumulation au sein des matrices solides et biologiques. L'intérêt de ces innovations métrologiques est de pouvoir comprendre le devenir de ces substances à des doses environnementales.

Les rejets vers l'atmosphère peuvent s'effectuer par émission directe depuis des centres industriels, de la circulation automobile, du chauffage urbain, lors d'épandages agricoles, ou alors par émission diffuse par volatilisation depuis les matériaux ou les sols traités. Mais la volatilité et la persistance de chaque substance permettent leur transport atmosphérique à plus au moins longue distance. Lors d'évènements pluvieux, la pluie va lessiver l'atmosphère et ramener tous ces contaminants, qu'ils soient sous forme gazeuse ou particulaire, vers le réseau hydrographique, par les retombées atmosphériques.

En milieu agricole, la perméabilité des sols favorise l'infiltration des contaminants comme les pesticides, qui vont lentement migrer vers l'aquifère sous-jacent. Les interactions avec les éléments du sol et notamment la matière organique sont relativement bien connues et peuvent être calculées à partir du coefficient de partage propre aux molécules. La matière organique ayant une action forte sur l'adsorption, le K_{oc} (valeur du K_d rapportée à la teneur en matière organique du sol) est souvent utilisé. L'adsorption va ralentir la migration des substances vers les eaux souterraines et permettre la biodégradation en surface. Le stock dans les sols est difficile à estimer, et en fonction des molécules d'intérêt, ce sont les produits de dégradation qui sont principalement détectés.

Au contraire, en zone urbanisée, le cycle de l'eau est modifié, privilégiant l'exportation rapide via les réseaux d'eaux usées ou pluviales vers les cours d'eau, selon que les contaminants soient rejetés à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments. Dans le réseau d'eaux usées, les substances issues des usages domestiques ou des résidus du métabolisme humain vont être exportées vers les

stations d'épuration qui vont les retenir via les boues et les dégrader avec un taux d'abattement qui dépend de la dégradabilité ou de l'hydrophobicité de chaque substance. Les eaux pluviales vont quant à elles être dirigées vers les cours d'eau soit après mélange avec les eaux usées pour les réseaux unitaires, mais également sans traitement en cas de surcharge ou pour des zones périurbaines et ainsi lessiver les surfaces urbaines ou non et mobiliser sur son passage tout un cortège de composés, par exemple les traitements des matériaux de construction et les dépôts sur les chaussées imperméables. Il n'est pourtant pas si simple de discriminer ces sources, les réseaux urbains étant composés de dérivation, de mauvais raccordements ou de réseaux unitaires qui sont encore présents comme c'est le cas pour l'agglomération parisienne.

Le biote est une matrice particulière, car il peut à la fois accumuler certaines substances, les dégrader en générant des métabolites, mais ils peuvent aussi subir les effets de cette contamination et faire évoluer les communautés présentes dans l'écosystème. Ce dernier aspect est traité dans le fascicule (cf. le fascicule « Le rôle du biote comme témoin de la qualité de l'eau de la Seine ») et ne sera pas présenté ici. Pourtant, la mesure de contaminants au sein de la chaîne trophique est un indicateur d'occurrence dans le milieu et peut être considérée comme un biomarqueur. En fonction de la lipophilité d'un composé donné par sa valeur de K_{ow} , les organismes vivants exposés vont parfois le bioaccumuler et il sera alors possible de révéler une contamination par l'analyse du biote malgré l'absence de détection dans l'eau.

Une fois dans le réseau hydrographique, les substances les plus hydrophobes seront adsorbées et transportées sous forme particulaire par les sédiments. Dans la dynamique de transfert amont-aval, les particules seront soit transportées jusqu'à l'exutoire par des sédiments en suspension, ou MES, soit déposées dans les sédiments de fonds. Alors que la contamination des MES est considérée à l'équilibre avec la contamination dissoute, les sédiments de fonds intègrent également la contamination globale du site, du moins pour les microcontaminants dont le K_{oc} est le plus fort, permettant dans des zones d'accumulation spécifique de former des archives sédimentaires présentant le potentiel de retracer les contaminations passées.

C'est la conjugaison des sources et des propriétés physico-chimiques qui va nous orienter vers le risque de

contamination d'un compartiment de l'environnement plutôt qu'un autre. La connaissance du comportement de substances parangon depuis leur(s) source(s) vers le réseau hydrographique nous permettra d'anticiper le risque potentiel d'exposition pour d'autres contaminants qui ne seraient pas encore recherchés. C'est pourquoi tous les mécanismes explicatifs de l'état de contamination actuel d'un milieu doivent être étudiés. Les microcontaminants étant par définition des substances potentiellement toxiques à de faibles doses, leur détection soulève parfois de nouveaux défis technologiques en chimie analytique,

mais ils ne seront pas détaillés dans ce fascicule. Afin de limiter les inconvénients liés à la dilution des contaminants dans les cours d'eau, les études sont principalement menées au plus près des sources identifiées. Ainsi, deux sites sont étudiés en priorité dans le PIREN-Seine : l'Orgeval pour les contaminations d'origine agricole et l'Orge pour celles d'origine urbaine. L'axe Seine est également suivi pour intégrer l'ensemble des sources du bassin et la compréhension de l'évolution de contamination depuis l'amont jusqu'à l'estuaire.

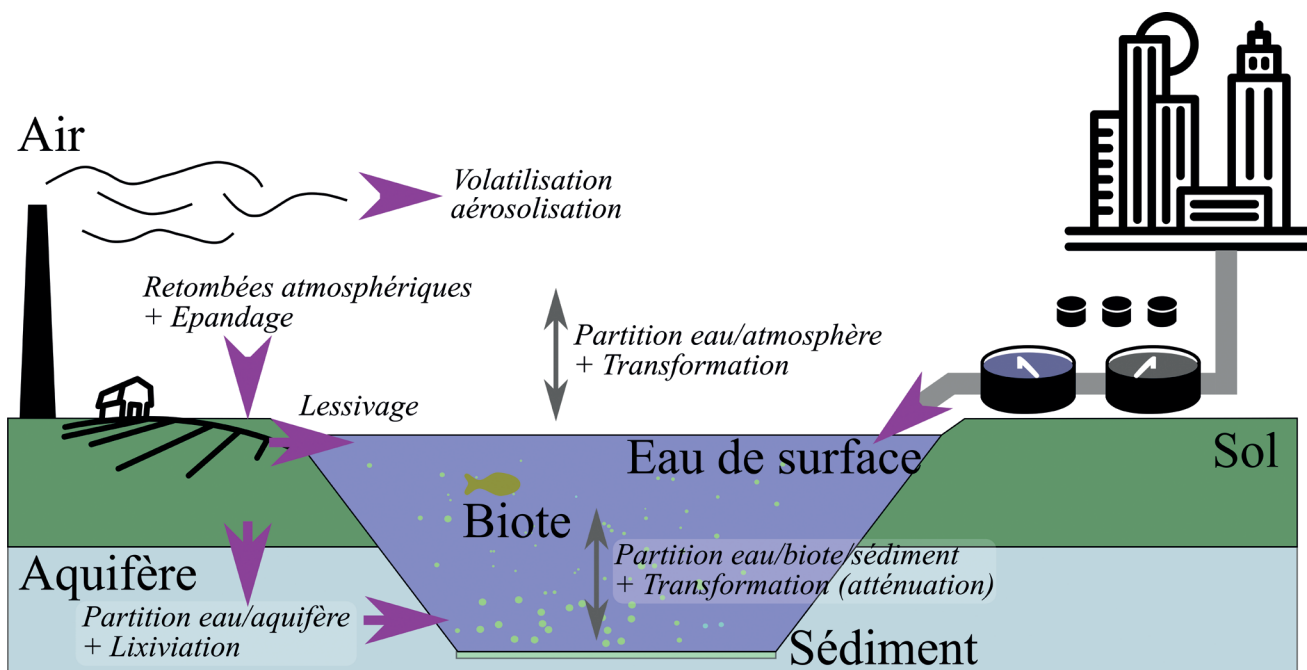


Figure 8 : Sources, voies de transfert et matrices d'intérêt des microcontaminants.



Les sites ateliers du PIREN-Seine

Le site atelier de l'Orgeval

L'Orgeval, sous bassin versant de la Marne, affluent du Grand Morin, est situé sur le plateau de la Brie à une soixantaine de kilomètres à l'est de Paris (Figure 9). Sa superficie est de 104 km² et son débit spécifique est de l'ordre de 5 L.s⁻¹.km² (ORACLE, 2022). Sur ce bassin versant expérimental, un focus est réalisé sur le ru des Avenelles (47,5 km²). L'aquifère permanent dans la formation de Brie et les sables de Fontainebleau ainsi que la présence de niveaux plus imperméables dans les limons entraînent la formation de nappes superficielles. Dans la région de grande culture de la Brie, le recours au drainage agricole pour désengorger les parcelles a permis l'extension des cultures (80 % de la surface du bassin), augmenté la capacité de transfert vers le réseau hydrographique et a entraîné une modification du rapport entre l'infiltration et le ruissellement. On distingue des transferts d'eau rapides (horizontaux) impliquant le drainage artificiel très largement implanté (80 % de la surface agricole utile) et des transferts d'eau plus lents correspondant à une infiltration profonde (transferts verticaux), qui alimentent deux principales nappes : les nappes de Brie et du Champigny.

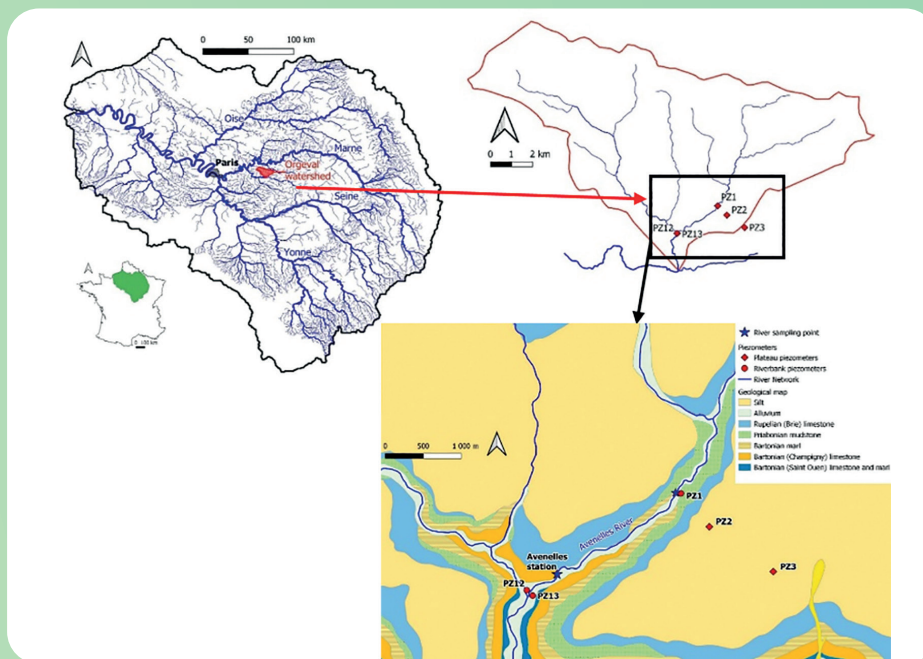


Figure 9 : Localisation des équipements pour l'étude des pesticides dans le bassin versant de l'Orgeval (77).

L'intérêt de l'Orgeval est qu'il est intégré dans l'observatoire ORACLE (Figure 9). Ainsi, un réseau de mesures dit « de base » est maintenu en permanence sur ce bassin versant (pour certaines depuis 1962). La longueur et la continuité de certaines chroniques sont nécessaires pour appréhender correctement le fonctionnement de l'hydrosystème (Loumagne et Tallec, 2013 ; Tallec, 2012).

Ainsi, la pluviométrie, les niveaux piézométriques et les débits sont suivis en continu. Des mesures physico-chimiques et des expérimentations complémentaires y sont menées, financées par l'OSU ECCE TERRA, le PIREN-Seine ou encore la FIRE. Un suivi régulier de la contamination par les pesticides a été initié en 2008 et se prolonge encore actuellement. La méthode de prélèvements choisie est un prélèvement continu hebdomadaire asservi au débit : chaque semaine, l'eau est récupérée pour éviter le débordement du flacon et permettre de conserver l'échantillon (Blanchoud et al., 2021). Les échantillons hebdomadaires sont ensuite regroupés mensuellement.

Le site atelier de l'Orge

La zone d'étude du bassin versant de l'Orge (956 km²) est située à 30 km au sud de Paris. L'Orge est un affluent de la Seine avec une confluence à Athis-Mons (Figure 10). La température moyenne annuelle est de 13 °C sur les 10 dernières années et les précipitations annuelles sont comprises entre 400 et 700 mm par an. D'un point de vue géologique, le bassin versant de l'Orge est principalement une succession de sables éocènes (principalement en amont) et de carbonates oligocènes (principalement en aval) qui sont tous deux des aquifères, séparés par des niveaux marneux et argileux (Le Pape et al., 2013).

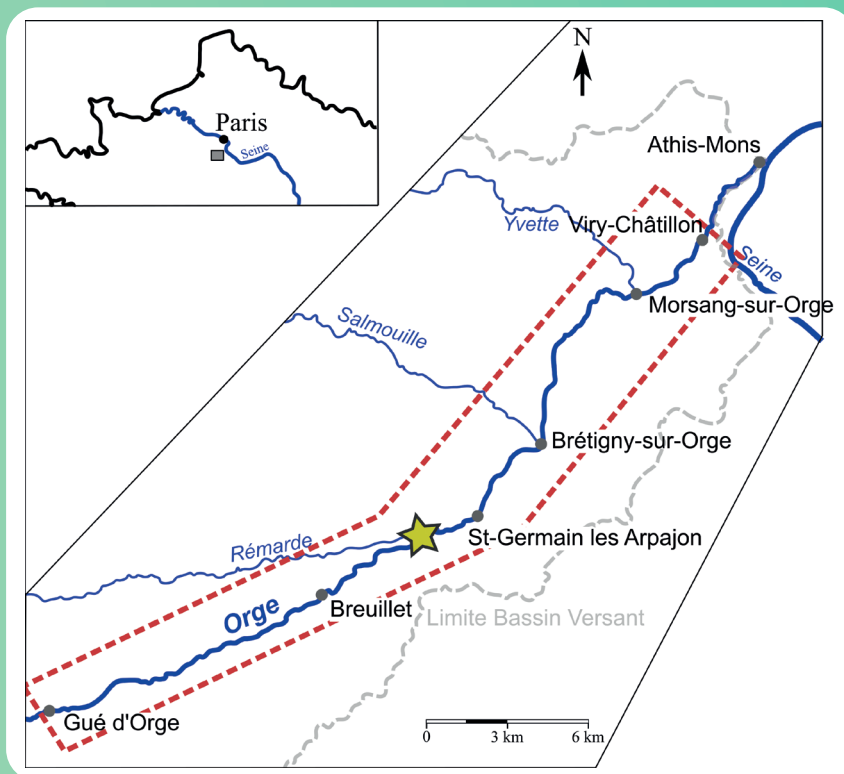


Figure 10 : Carte de situation du site atelier de l'Orge et de ses principaux affluents, le rejet de la principale station de traitement des eaux usées (à la fois dans l'Orge et la Rémarde, un affluent) est symbolisé avec l'étoile jaune.

Le bassin de l'Orge présente une densité de population de 3000 hab. km⁻² dans la zone aval. Ce bassin versant présente un gradient d'urbanisation allant de zones principalement agricoles et partiellement boisées en amont à des zones plus densément urbanisées en aval et à proximité de la jonction avec la Seine. Une grande station d'épuration d'une capacité de 66 667 EH (équivalent habitant) est située au centre de la zone d'étude et rejette 60 % de ses effluents dans l'Orge et 40 % dans la Rémarde, un affluent de l'Orge (Figure 10). En amont, une dizaine de petites STEUs rejettent leurs effluents dans la Rémarde avec un EH cumulé de 8 000, déjà caractérisée dans des études antérieures (Dinh et al., 2017).

Du fait de ce gradient d'anthropisation et de ses dimensions plus aisées à appréhender, l'Orge a été et est encore un terrain de prédilection pour mener des études sur le devenir des contaminants. Les études sont souvent menées dans des logiques amont/aval, avec comme point amont (notamment de la station de traitement des eaux usées de Saint-Germain les Arpajon, Figure 10), le site de Saint-Martin de Bréthencourt (ou Gué d'Orge) ou Dourdan et des sites aval soit à Savigny-sur-Orge, soit à Viry-Châtillon. Il faut noter ici que la partie aval de l'Orge est canalisée et a donc une hydrologie très impactée par les aménagements.

L'Axe Seine

Les sites d'étude sont localisés le long de l'axe fluvial Seine et sont représentatifs de différents niveaux d'urbanisation et de pression anthropique sur le milieu (Figure 11). Marnay-sur-Seine est situé environ 200 km en amont de Paris, dans la plaine alluviale de la Bassée, un territoire essentiellement agricole également site atelier du PIREN-Seine (Baratelli et al., 2021). Bougival et Triel-sur-Seine sont localisées en zone urbaine : Bougival se trouve juste en aval de Paris et de la station d'épuration Seine-Centre, Triel est localisée en aval de l'agglomération parisienne, de la confluence avec l'Oise et de la station d'épuration Seine-Aval. Le site le plus en aval considéré dans cette étude est celui de Poses, situé à l'entrée de l'estuaire de la Seine, dans une zone où l'occupation du sol est à prédominance agricole. Les sites Marnay, Bougival, Triel et Poses sont étudiés depuis longtemps dans le cadre du PIREN-Seine (e.g. : Barjhoux, 2016 ; Gaspéri and Moreau-Guigon, 2010 ; Cladière et al., 2009).

Le choix des sites expérimentaux était en partie différent pour les campagnes focalisées sur la mesure des effets écotoxiques via les réponses des biomarqueurs et sur l'étude des nanoparticules. Dans ces cas, les mesures ont eu lieu dans les sites suivants (Figure 11) : Champigny-sur-Marne (sur la Marne juste avant la confluence avec la Seine), Choisy-le-Roi, Bougival, Conflans-Sainte-Honorine (sur l'Oise juste avant la confluence avec la Seine), Triel.

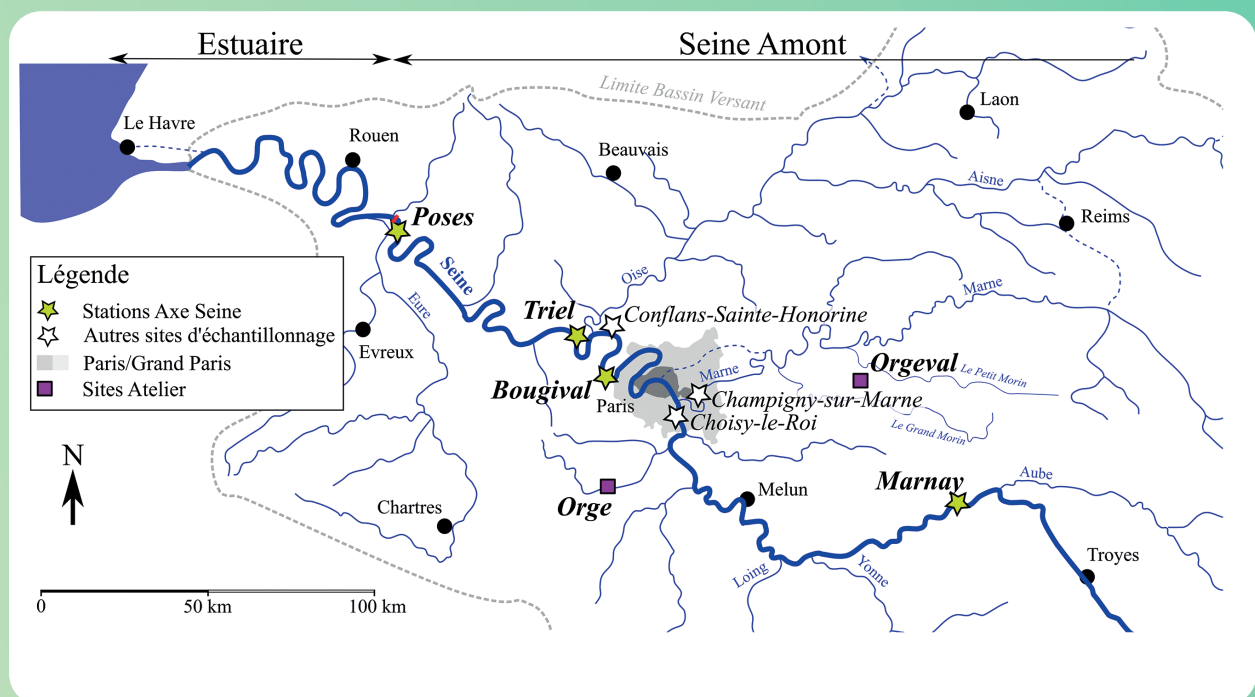


Figure 11. Les sites d'échantillonnage des campagnes 2020-2023.

1. Air (et les retombées particulaires) pour caractériser les risques associés

Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont encore aujourd'hui responsables de la dégradation de la qualité chimique de plus de la moitié des eaux superficielles dans le bassin de la Seine. Ce sont des molécules organiques semi-volatiles, dont les propriétés physico-chimiques varient en fonctions du nombre de cycles aromatiques qui les composent. Les HAP dits de faible poids moléculaire ayant 2 à 3 cycles aromatiques sont faiblement solubles, relativement volatils et peu adsorbés sur la matière organique. A l'inverse, les HAP de haut poids moléculaire avec plus de 3 cycles aromatiques sont peu solubles, peu volatils et très adsorbés sur la matière organique. Ainsi au sein de cette famille de composés, ceux-ci vont avoir un comportement dans l'environnement variable en fonction de leur nombre de cycles aromatiques. De plus, certaines molécules, comme le benzo-a-pyrène, présentent aussi une forte toxicité et ont des propriétés cancérogènes pour les animaux et l'humain, et sont donc une menace pour l'environnement.

De nombreuses études se sont attachées à renseigner la contamination de différents compartiments environnementaux par les HAP : l'air, les dépôts atmosphériques, le sol, les eaux de surface ou les sédiments afin de comprendre la dispersion et le devenir de ces contaminants. Dans le PIREN-Seine, ces molécules sont suivies depuis plus de 25 ans et ont fait l'objet de nombreuses études et travaux de thèse.

La particularité de la contamination en HAP est que celle-ci est émise par les zones urbaines, majoritairement vers le compartiment atmosphérique. Ces composés sont donc des contaminants principalement atmosphériques qui vont pouvoir se disperser sous forme gazeuse, particulaire ou associée aux retombées atmosphériques et contaminer des zones éloignées des sources urbaines, comme l'amont des bassins versants, les zones agricoles ou forestières. Cette connaissance acquise pour les HAPs est transposable à d'autres microcontaminants dont les propriétés physico-chimiques sont similaires et dont les sources urbaines sont connues, mais pour lesquelles le mode de dispersion l'est moins.

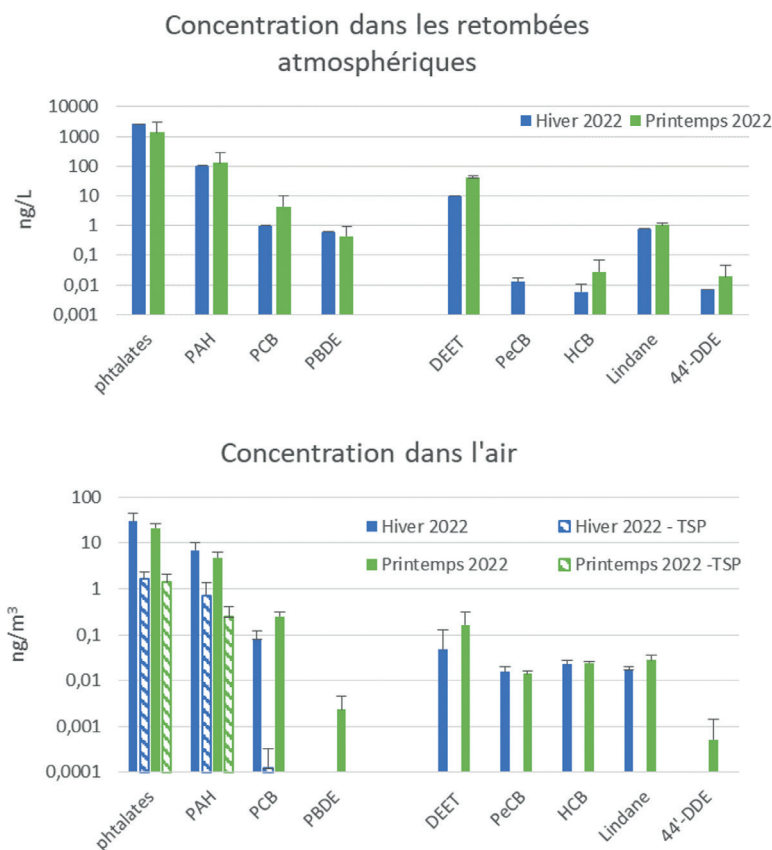


Figure 12 : Concentrations en micropolluants dans les retombées atmosphériques (dépôts secs et humides) à Paris (en haut) et dans l'air (phase gaz et particulaire) et les particules (TSP) (en bas).



Ainsi, les composés semi-volatils sont transportés en phase gazeuse, mais les échanges à l'équilibre entre les micropolluants en phase gazeuse de l'air et les aérosols liquides (composant les nuages) n'expliquent pas la totalité de la contamination. Les particules atmosphériques peuvent également jouer un rôle dans la dispersion des micropolluants adsorbés. Des études récentes montrent que la charge en certains contaminants varie en fonction de la taille des particules, or cette taille peut également influencer le transfert des particules dans les retombées atmosphériques (Hassanvand et al., 2015; Kaupp et McLachlan, 1999; Ma et al., 2014).

En 2022, deux campagnes de prélèvements ont été réalisées à Paris dans le 13^e arrondissement. Chaque campagne comprend trois prélèvements successifs de 15 jours à l'aide d'une pompe équipée d'une cartouche d'adsorbant et d'un porte-filtre pour les mesures dans l'air (phase gazeuse et particulaire); et d'un pluviomètre en inox et un bidon en aluminium pour les retombées atmosphériques (Moreau-Guigon et al., 2016). Lors de ces campagnes, les HAPs ont été analysés avec d'autres familles de contaminants semi-volatils tels les phtalates, les PCB, PBDE, le DEET et 4 composés organochlorés (Figure 12).

La répartition des familles de micropolluants et les concentrations sont similaires à celles observées sur la période 2010-2014 (Moreau-Guigon et al., 2016). En effet, les phtalates sont la famille de composés dominante avec des concentrations souvent supérieures d'un ordre de grandeur par rapport aux HAPs. Ces composés sont très présents dans tous types de matériaux de la vie courante (les cosmétiques, les peintures et crépis, le mobilier, les composés électriques, les jouets, les textiles...) et se diffusent progressivement vers l'atmosphère.

Les concentrations dans la pluie, supérieures à 1000 ng.L⁻¹, démontrent que cette voie de transfert vers les cours d'eau n'est pas à négliger pour ces substances classées perturbateurs endocriniens. On remarque aussi la présence de DEET, un répulsif antimoustique, dans l'air et les retombées atmosphériques. La présence de ce composé dans l'air avait été relevée par Laborie et al. (2016) et confirmée par la suite dans d'autres régions françaises (Atmo Hauts-de-France, 2017; Atmo Picardie, 2016). Dans les retombées atmosphériques, sa concentration varie de 10 ng.L⁻¹ en moyenne en hiver à 40 ng.L⁻¹ au printemps, lorsque les moustiques se manifestent. Les teneurs en PCB, PBDE et organochlorés restent très faibles et pour ces derniers correspondent au bruit de fond européen (Halse et al., 2011).

Lors de la phase 8 du PIREN-Seine, les équipes de recherches se sont également attachées à étudier la répartition des micropolluants, dont les HAP, sur les particules en zone urbaine afin de comprendre le rôle de ces particules dans la contamination des retombées atmosphériques. En effet, leur contribution à la contamination des retombées atmosphériques est très mal estimée. Pour cela, des prélèvements complémentaires ont été effectués à l'aide d'un impacteur en cascade (Moudi NR 110). Ce dispositif permet de prélever 11 fractions de particules selon leur diamètre aérodynamique de 18 µm à <0,056 µm. Trois prélèvements de 3 à 4 jours ont été réalisés au début de chaque campagne.

Les concentrations en particules de ces différents diamètres ne sont pas homogènes et varient entre 1 et 8 µg de particules par mètre cube d'air (Figure 13). Les concentrations en saison hivernale sont d'ailleurs supérieures à celles en saison estivale, provenant très probablement du chauffage

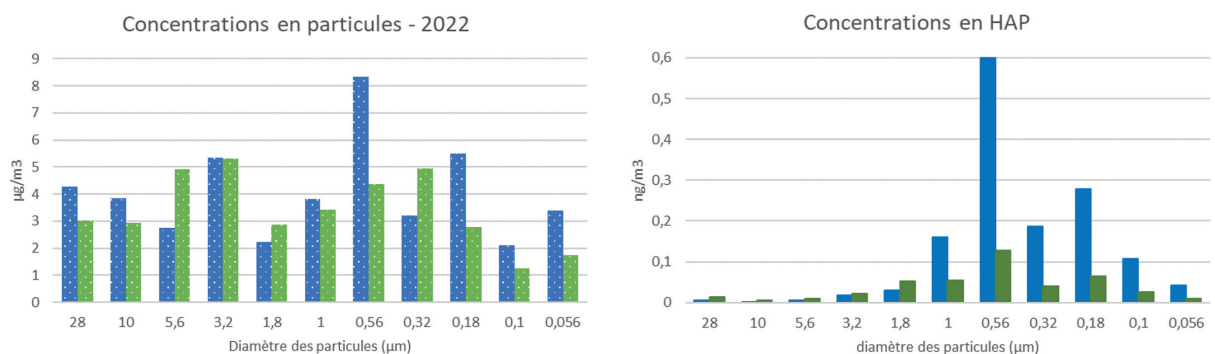


Figure 13 : Concentrations en particules (ng.m⁻³) et en HAP (ng.m⁻³) selon leur diamètre aérodynamique en 2022 et au cours des deux périodes, hiver en bleu et printemps en vert.

urbain. Les particules de diamètre moyen de 3,2 μm , 0,56 μm , 0,32 μm et 0,18 μm sont les plus abondantes. Les HAP sont principalement présents sur les particules de diamètre inférieur à 1 μm (Guigon et al. 2023,).

Ces résultats sont en accord avec Sheu et al. (1997) qui observaient que les HAPs avaient tendance à être associés aux particules de petits diamètres granulométriques, surtout lorsque la source est proche du trafic routier. Cela s'explique par l'origine des émissions sous forme de suie lors de la combustion de produits pétroliers. Le cumul du trafic routier et du chauffage urbain est à l'origine des teneurs plus élevées en hiver. En outre, les particules plus petites ont une surface spécifique plus élevée. Elles peuvent donc contenir une plus grande quantité de carbone organique, ce qui permet une plus grande adsorption des HAPs.

De plus, les HAPs qui contribuent à cette répartition sont les HAPs de haut poids moléculaire et peuvent aussi avoir des implications sanitaires. En effet, ces HAPs sont aussi les plus toxiques, leur présence sur les particules inférieures à 1 μm peut contribuer aux impacts sanitaires liés à la pollution de l'air, puisque les particules inférieures à 1 μm peuvent pénétrer dans les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires et même rejoindre la circulation sanguine.

2. L'eau

L'eau est de loin la matrice la plus étudiée. Les techniques d'échantillonnage et d'analyse ont particulièrement été élaborées dans les phases aqueuses par des méthodes multicontaminants. Cette surveillance est aussi justifiée par les enjeux de préservation de la qualité de la ressource en eau potable.

Les pesticides en milieu agricole

Le transfert lent dans le système sol – nappe – rivière des pesticides utilisés en agriculture implique qu'on répertorie les pratiques phytosanitaires des agriculteurs avec un recul historique compris entre 20 et 30 ans (Nicola et al., 2012 ; Schott et al., 2015). La présence récurrente de l'atrazine et de son principal produit de dégradation, la déséthylatrazine (DEA) dans les cours d'eau malgré son interdiction en 2003 en est la démonstration. De nouvelles matières actives

ont depuis lors été mises sur le marché, complexifiant l'approche globale de transfert des pesticides dans les bassins versants. Depuis 2008, la Banque Nationale des Ventes des distributeurs (BNV-d) est alimentée par les déclarations des bilans annuels de ventes de produits phytosanitaires transmis par les distributeurs. Elle permet de suivre à l'échelle nationale et départementale l'évolution des produits vendus chaque année, toutes cultures confondues.

Sur le bassin versant de l'Orgeval, 30 pesticides sont actuellement suivis à la station des Avenelles (Tableau 1). Ces composés sont recherchés en fonction des pratiques actuelles et passées des agriculteurs, qui sont elles-mêmes directement liées aux types de cultures présentes en Seine-et-Marne. Ce suivi donne une vision globale de la contamination sur le long terme en pesticide d'un bassin versant agricole. Plus récemment, 5 piézomètres ont été échantillonnés (cf. encart sur les Sites ateliers du PIREN-Seine).





Résidu de pesticide	LQ	Résidu de pesticide	LQ
Atrazine	0,1	Métaldéhyde	3,9
Bentazone	0,2	Métazachlore	0,7
Carbendazim	0,1	Métolachlore ESA	0,1
Chlortoluron	0,1	Métolachlore	0,3
Déséthyl atrazine	0,2	Métolachlore OXA	5,4
Déséthyl terbuthylazine	0,5	Nicosulfuron	0,5
Déisopropyl atrazine	0,2	Oxadiazon	0,2
Dichloroaniline 3,4	0,1	Pendiméthaline	0,7
Diflufénican	0,5	Penoxsulam	0,5
Hydroxyatrazine	0,8	Propanil	0,9
Imidaclopride	0,8	Prosulfuron	0,6
Imidaclopride olefin	0,4	Simazine	0,3
Imidaclopride urée	0,5	Tébuconazole	0,1
Irgarol	0,5	Tébufénozide	0,5
Isoproturon	0,2	Terbuthylazine	1,3

Tableau 1 : Liste des substances recherchées actuellement et leur limite de quantification (LQ) en ng.L⁻¹.

Les seules molécules dont le taux de quantification est proche de 100 % sont l'atrazine et son produit de dégradation la DEA, le métolachlore total, l'isoproturon et le chlortoluron. Cependant, la simazine, la terbuthylazine et la déséthylterbuthylazine (DET) sont à nouveau détectées.

Transfert d'un pesticide persistant : l'atrazine et son produit de dégradation, la DEA

Au début de la mise en place du suivi en 2008, l'atrazine était déjà interdite depuis 5 ans. Les études antérieures ont montré des pics de contamination allant jusqu'à 30 µg.L⁻¹ sur le bassin de l'Orgeval en 1999, quand l'atrazine était encore autorisée (Guivarc'h-Blanchoud, 2001). Aujourd'hui, elle est toujours détectée dans les eaux de surface et souterraines à des concentrations bien plus faibles. Ce suivi est cependant intéressant, car il montre qu'on a toujours une saisonnalité observable dans le cours d'eau (Figure 14). Globalement, les concentrations en atrazine et DEA sont plus élevées en période estivale, c'est-à-dire quand les débits sont les plus faibles.

Contrairement aux molécules encore utilisées sur le bassin versant, l'atrazine n'a plus que de faibles fluctuations entre 1 et 50 ng.L⁻¹. Par contre, la DEA est toujours très

présente dans le ru des Avenelles avec des concentrations pouvant atteindre 200 ng.L⁻¹. L'atrazine étant interdite depuis 2003, ces détections correspondent à l'élimination progressive des stocks contenus dans les sols et/ou la nappe. Les prélèvements en nappe mettent en évidence que la contamination par la DEA du cours d'eau s'explique par celle de la nappe de la Brie (Blanchoud et al., 2021). Les fluctuations saisonnières sont alors en lien avec les variations de contribution de la nappe de la Brie au cours d'eau.

Les stocks encore présents dans les sols sont progressivement dégradés en DEA qui continue d'augmenter jusqu'en 2016, date à laquelle une crue exceptionnelle s'est produite au printemps. Les études menées dans la carrière de Saint-Martin-le-Noeud (Oise) montrent également que le maximum de contamination en DEA n'est pas encore atteint, notamment par la désorption progressive de l'atrazine et de sa lente dégradation et progression dans les sols (Chen et al., 2019).

Malgré les fluctuations saisonnières des concentrations en DEA et atrazine dans le cours d'eau, le DAR montre une évolution constante linéaire à l'augmentation de ce ratio entre la DEA et l'atrazine montre que l'atrazine est progressivement dégradée en DEA.

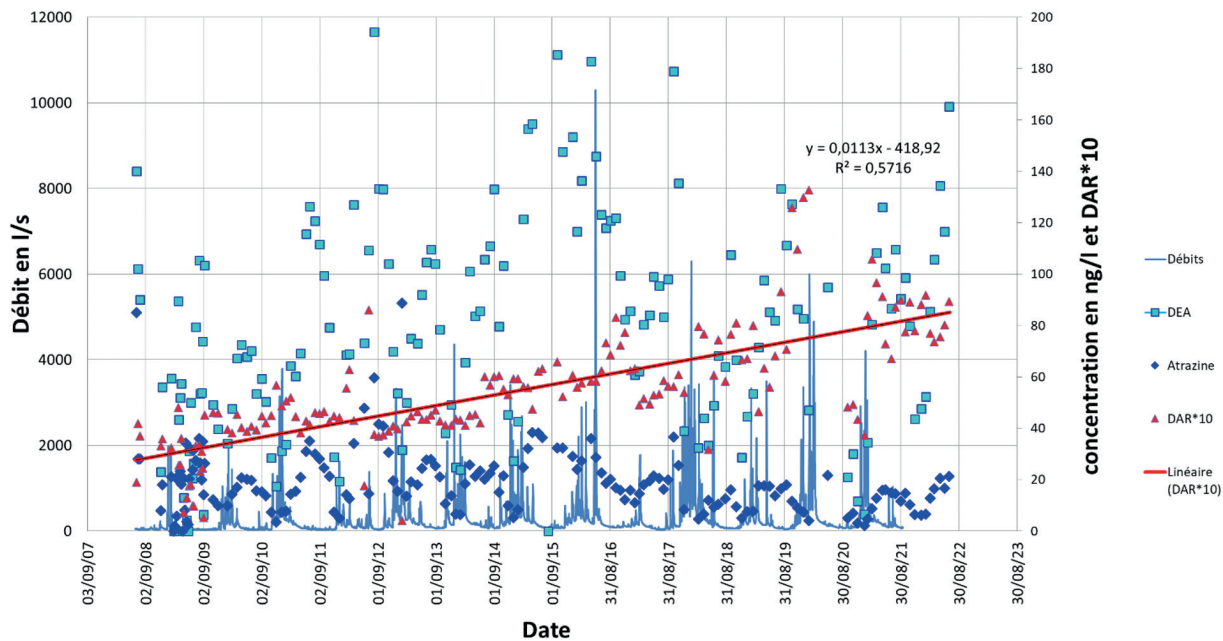


Figure 14 : Evolution temporelle de la concentration moyenne mensuelle de l'atrazine (en bleu foncé) et de son produit de dégradation la DEA (en bleu clair) et des débits associés. Le rapport entre la DEA et l'atrazine (le DAR * 10, en rouge) et la régression linéaire.

En milieu agricole, il faut cependant tenir compte de l'inertie du transfert dans le système sol – nappe – rivière. Les études précédentes menées sur le bassin de l'Orgeval ont permis de mettre en évidence que la dégradation et l'adsorption se produisent majoritairement dans le sol de surface. Une fois dans la zone non saturée, le transfert des résidus de pesticides est conservatif. Ce temps de transfert étant de l'ordre de plusieurs années, des stocks de résidus se forment dans les sols, dans la zone non saturée et dans les eaux souterraines. Cette saturation des compartiments du bassin augmente progressivement le bruit de fond mesuré en rivière en dehors des périodes de traitement. Seuls les suivis sur le long terme permettent de le mettre en évidence. Ces études servent de base pour la mise en place de la modélisation des pesticides à l'échelle du bassin de la Seine (cf. le fascicule « Impacts des pollutions diffuses agricoles sur la ressource en eau »).

L'exportation d'un herbicide employé sur le long terme : cas du métolachlore

Le retrait progressif des Autorisations de mise sur le marché (AMM) génère une utilisation restreinte à quelques molécules. Dans le cas du S-Métolachlore, c'est le retrait de l'atrazine, puis de l'alachlore qui a concentré les usages notamment sur cette molécule. Les fluctuations saisonnières observées sont liées aux usages printaniers

et sont classiquement observées pour tous les herbicides printaniers (Figure 15). Dans le cas du métolachlore, les fluctuations oscillent d'un facteur mille, du ng au $\mu\text{g.L}^{-1}$ (échelle log). La tendance progressive à l'augmentation depuis 2008 s'explique par des usages plus importants sur le bassin et en lien avec notamment une augmentation des minima (Blanchoud et al., 2021).

Les moyennes mensuelles maximales sont mesurées peu de temps après la période d'application et des valeurs dépassant $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ sont régulièrement observées. Par contre, si les valeurs maximales annuelles ne semblent pas évoluer au cours du temps, ce n'est pas le cas des minima qui passent progressivement de 2ng.L^{-1} en 2012 à 80ng.L^{-1} en 2021. Cette augmentation des concentrations minimales correspond à l'accumulation progressive du métolachlore dans les eaux souterraines qui ne diluent plus les eaux de surface en dehors des périodes de traitement phytosanitaire.

Effet d'une interdiction récente : l'isoproturon et le chlortoluron

Ces phénylurées sont des herbicides pour blé d'hiver et sont principalement appliquées en octobre. Ils sont utilisés seuls ou en association. L'isoproturon fait polémique, car il contamine régulièrement les cours d'eau, mais son

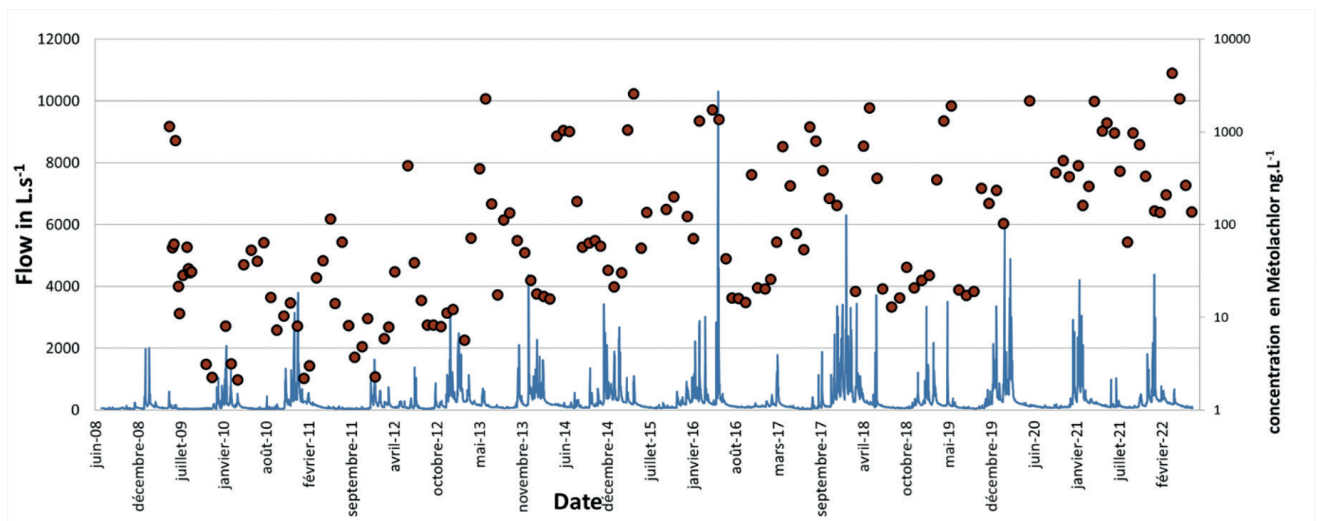


Figure 15 : Evolution temporelle de la concentration moyenne mensuelle du métolachlor total et sa courbe de tendance exponentielle avec les débits associés.

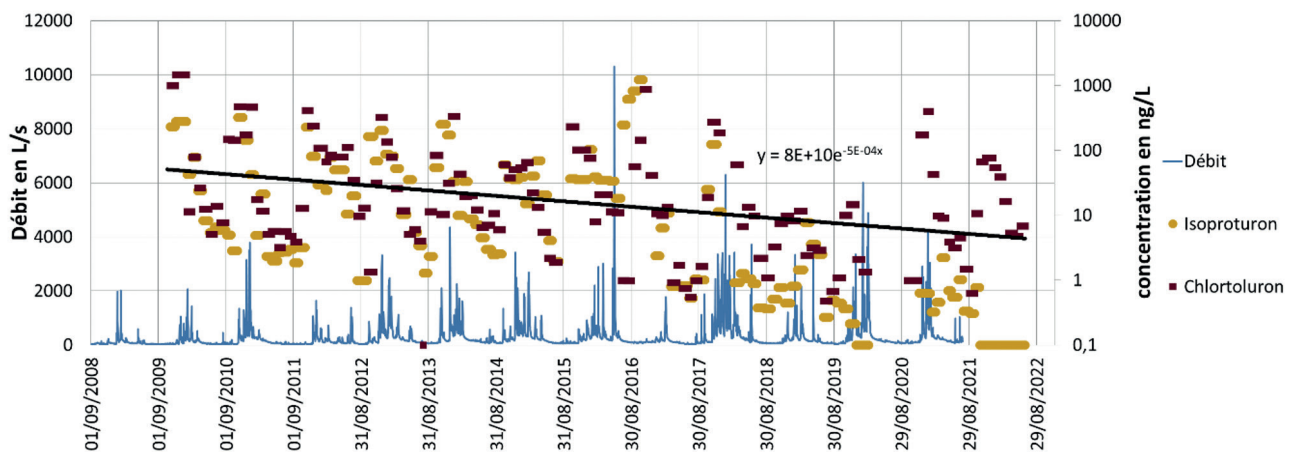


Figure 16 : Evolution temporelle de la concentration moyenne mensuelle dans les eaux (de surface) de l'isoproturon (en ocre) et du chlortoluron (en marron) sa courbe de tendance exponentielle avec les débits associés.

efficacité rend difficile son retrait du marché. D'après les professionnels, la disparition de l'isoproturon favorise la progression des dicotylédones et des graminées résistantes. L'isoproturon constituerait ainsi la seule solution actuelle pour maîtriser le vulpin en postlevée de la culture (Soufflet agriculture, 2016).

A la suite des restrictions d'usage et de dose depuis une dizaine d'années, on observe une tendance à la diminution des concentrations de l'isoproturon et du chlortoluron dans les eaux de surface (Figure 16). En septembre 2017, l'isoproturon a été retiré du marché. Cette réglementation a des répercussions sur l'évolution de la contamination dans les années qui ont suivi tant par l'isoproturon (qui n'est plus détecté en hiver 2021) que par le chlortoluron qui sera une des matières actives de substitution. Contrairement à l'atrazine, l'isoproturon a des concentrations inférieures

à la limite de quantification peu de temps après son interdiction. Deux explications permettent de justifier cette différence : d'une part l'isoproturon est un herbicide utilisé en hiver, alors que les réseaux de drainage sont actifs. Les drains permettent d'évacuer vers les cours d'eau les eaux de nappe quand le niveau piézométrique est trop élevé afin d'éviter l'engorgement des sols et le pourrissement des racines des cultures. Le drainage limiterait donc le transfert de cet herbicide vers les eaux souterraines. De plus, l'isoproturon est moins persistant que l'atrazine (DT_{50} typique = 12 jours pour l'isoproturon et 75 jours pour l'atrazine; Lewis et al., 2016). La comparaison avec les tendances d'évolution avec celles de l'atrazine met en évidence l'effet des propriétés physico-chimiques et notamment la persistance de la contamination sur le potentiel de contamination des milieux.

3. Le milieu urbain

La particularité des rivières urbaines est qu'elles subissent des contaminations en lien avec la présence de rejets directs traités ou non. Sur l'Orge, le gradient d'urbanisation amont-aval est visible pour certaines substances comme les antibiotiques ou les parabènes (Figure 17). Les parabènes et le triclosan (TCS) sont issus des agents de conservation intégrés dans les produits d'usage et de consommation domestique (cosmétiques, produits d'entretien et de soins corporels, produits alimentaires ou médicaments) et sont exportés principalement vers l'hydrosystème via les rejets de stations d'épuration (Gasperi et al., 2014). Les concentrations restent cependant très faibles dans l'Orge au regard de leur polarité élevée et des études menées directement dans les eaux usées.

Au contraire, l'augmentation des concentrations en antibiotiques à Saint-Germain-lès-Arpajon démontre l'origine urbaine de ces substances. Malgré la présence de quelques bovins sur le bassin susceptibles de générer un transfert d'antibiotiques à usage vétérinaire, ce sont les rejets de STEP qui sont principalement responsables de cette contamination. L'amoxicilline représente près de 80 % de la contamination de l'Orge par les antibiotiques. D'autres substances comme le sulfaméthoxazole, la tétracycline et le triméthoprime sont également quantifiées. Ceci corrobore les études précédentes sur le devenir des antibiotiques au cours du traitement en STEP : les fluoroquinolones sont principalement éliminées par adsorption aux particules dans les boues. Le sulfaméthoxazole et le triméthoprime sont respectivement peu ou pas adsorbés sur les particules et leur élimination par les traitements est moindre (cf. le fascicule « Les micropolluants dans le bassin de la Seine », édition 2018). L'amoxicilline, bien que très présente dans l'Orge est retenue à plus de 60 % lors du traitement en STEU.

Pour les pesticides, il y a une grande influence des régions agricoles en amont de l'Orge, notamment par les cultures de céréales d'hiver expliquant les concentrations en chlortoluron en automne de l'ordre de 70 ng.L⁻¹ à Gué d'Orge. Au printemps, c'est le métolachlore et ses métabolites qui dominent et des apports venant du bassin de l'Yvette, dont la confluence est située en amont de Viry-Châtillon (80 ng.L⁻¹ pour la somme des résidus de métolachlore).

Des travaux complémentaires menés au niveau de la STEU d'Ollainville ont permis de cibler l'impact des rejets de la STEU pour d'autres substances que celles précédemment étudiées. Outre les antibiotiques et les parabènes, des pesticides et des médicaments ont été prélevés en amont et en aval pour voir l'impact du rejet sur l'Orge (Figure 18).

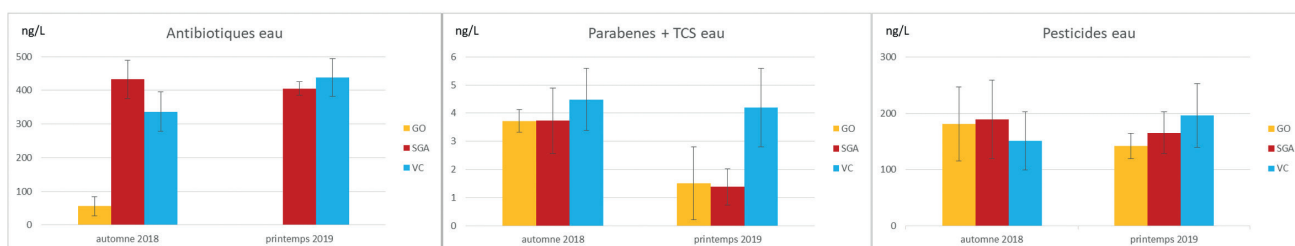


Figure 17 : concentrations moyennes (en ng.L⁻¹) en antibiotiques, parabènes et triclosan (TCS) et pesticides dans l'Orge à Gué d'Orge (GO), Saint-Germain-lès-Arpajon (SGA) et Viry-Châtillon (VC).

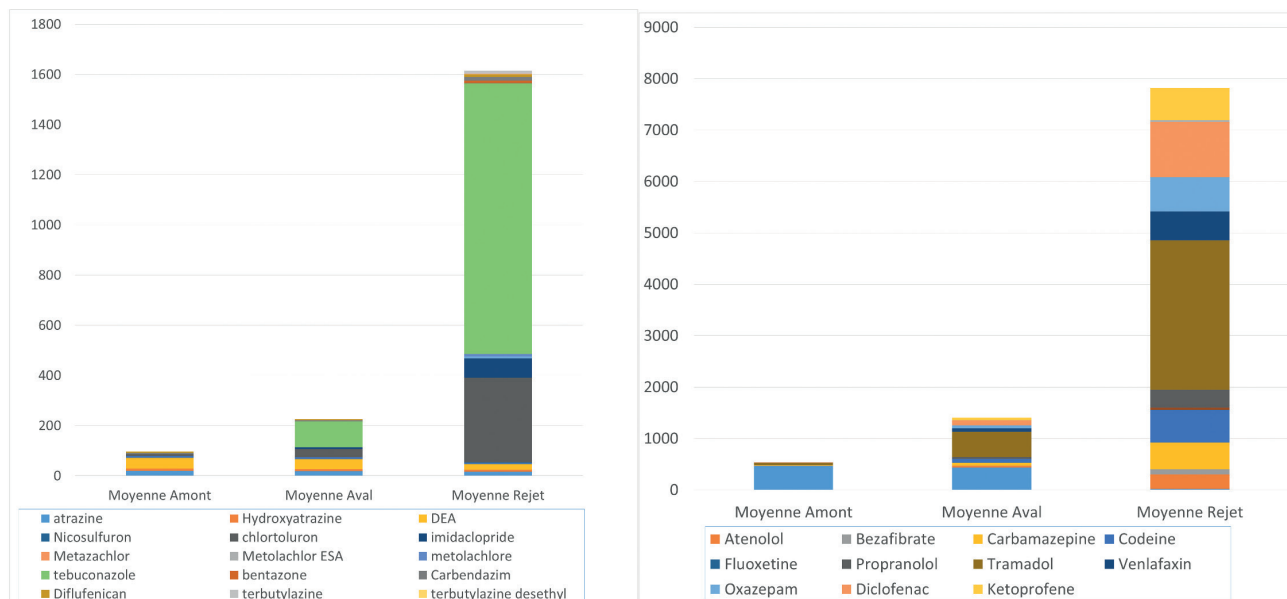


Figure 18 : concentrations moyennes (en ng.L⁻¹; n=4) du cumul des pesticides (à gauche) et des médicaments (à droite) dans l'Orge en amont et en aval du rejet et du rejet lui-même.

Ces résultats montrent l'effet du rejet sur la qualité de l'Orge pour ces substances. Comme pour les antibiotiques, les sources les plus probables de médicaments dans l'Orge sont les rejets de STEP. La concentration moyenne de la somme des médicaments (hors antibiotiques) atteint presque les 8000 ng.L⁻¹. Les substances les plus présentes sont le tramadol, le diclofénac, l'oxazépam l'ibuprofène et le kétoprofène. Des études plus récentes sur la Seine ont mis en évidence la présence de résidus de metformine, une molécule particulièrement hydrophile, autour de 100 ng.L⁻¹. La concentration en ces composés pharmaceutiques dans le milieu naturel va dépendre de l'efficacité de traitement des STEUs vis-à-vis de ces substances et la présence de rejets non traités. Ceux-ci peuvent se produire lors de crues engendrant le dysfonctionnement des STEUs ou dans le cas de mauvais raccordements. Ceci pourrait expliquer la présence de paracétamol dans l'Orge alors que ce médicament est presque intégralement dégradé durant son passage en STEUs (sa concentration en entrée de STEUs est de 74 µg.L⁻¹).

Il est plus surprenant de constater que les pesticides soient aussi présents dans le rejet de STEP. Depuis la mise en place de la loi Labbé en 2017, les pesticides hors produits de biocontrôle sont interdits pour les zones non agricoles. Dans le rejet, le tébuconazole domine largement avec une concentration moyenne de 1078 ng.L⁻¹. Ce fongicide est également utilisé comme biocide pour la protection des revêtements (peintures, plastiques...). Il est donc

largement présent dans les eaux usées. C'est le cas aussi de l'imidaclopride dont l'usage vétérinaire pour la lutte antiparasitaire est avéré. Le cas du chlortoluron est quant à lui surprenant, mais des usages biocides sont également relevés pour cet herbicide (produit de protection contre les organismes nuisibles (microorganismes, algues, moules, etc.) des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication. D'autres substances présentant un bruit de fond sont également détectées. C'est le cas des résidus d'atrazine qui sont toujours détectés dans les eaux de surfaces et souterraines et dans les eaux destinées à la consommation humaine. Il n'est donc pas surprenant que ces substances soient détectées dans les eaux usées traitées.

Il est essentiel d'évaluer toutes les sources des contaminants, car localement, celles-ci peuvent engendrer des détections difficiles à justifier. Le cas du glyphosate en milieu urbain en a été l'exemple le plus démonstratif, conduisant à son interdiction pour l'entretien des voiries (Botta, 2009).

Les nanoparticules

Les échantillons d'eau de la Seine ont été collectés pendant trois années consécutives en hiver autour de Paris à ses confluences avec la Marne et l'Oise, plus précisément à Marnay-sur-Seine, Choisy-Le-Roi, Bougival,

Triel-sur-Seine, Champigny-sur-Marne et Conflans-Sainte-Honorine (cf. encart Les sites ateliers du PIREN-Seine). Au total, 44 échantillons d'eau non filtrée ont été collectés dans des bouteilles de 1L prélevées à l'acide. En 2020, quatre séries d'échantillons d'eau ont été collectées sur un mois, à des intervalles hebdomadaires, à tous les sites de prélèvement, de la mi-novembre à la mi-décembre. En 2021, les eaux de rivière ont été collectées à des intervalles de trois semaines en novembre et décembre à tous les sites de prélèvement sauf à Marnay-sur-Seine. En 2023, les eaux de rivière ont été collectées à des intervalles de trois semaines au début et à la fin janvier à tous les sites de prélèvement sauf Marnay-sur-Seine. Les méthodes de préparation par différentes étapes de filtration (Wang et al., 2024) et d'analyse par spICP-TOF-MS (Tharaud et al., 2022) ont été optimisées permettant d'analyser le fond dissous et les nanoparticules. Ici, nous nous sommes concentrés sur Al, Si, Ti, Fe, La et Ce.

Les familles de nanoparticules sont désignées en fonction de leur composition élémentaire globale et leur fraction dans le flux de masse des colloïdes est détaillée dans la Figure 19. Les compositions élémentaires données ici sont certainement incomplètes étant donné que certains

éléments majeurs ont été masqués en raison de leur haute concentration ou de fortes interférences. La famille ou cluster «traces» combine les particules restantes contenant du Ti et celles contenant du Ce-La. Ce cluster «traces» a probablement aussi été sous-estimé en raison des limites de détection de l'instrument, en particulier pour le Ti. Les mêmes clusters sont clairement identifiés le long des rivières de la Seine et, dans ses affluents, les rivières Marne et Oise. Étant donné que les rivières Seine, Marne et Oise traversent la même formation géologique composée d'une combinaison de calcaire, d'argiles et de sable déposés, il était attendu de trouver les mêmes types de colloïdes dans ces trois rivières.

Le cluster «AlFe» ($36,1 \pm 3,3$ %) émerge comme le plus substantiel en termes de masse, suivi par les clusters «Si» ($23,3 \pm 6,9$ %), «Al» ($14,1 \pm 4,4$ %), «Fe» ($9,6 \pm 6,2$ %), «AlSiFe» ($13,5 \pm 5,7$ %) et «traces» ($3,4 \pm 1,6$ %). À faibles flux de masse colloïdale (Figure 19, panneau A), les principaux clusters sont préservés, mais la distribution des clusters est déformée en raison du faible nombre de particules détectées pendant l'analyse. Cette distorsion était encore plus prononcée pour la campagne d'échantillonnage de 2020 lorsque le débit d'eau était

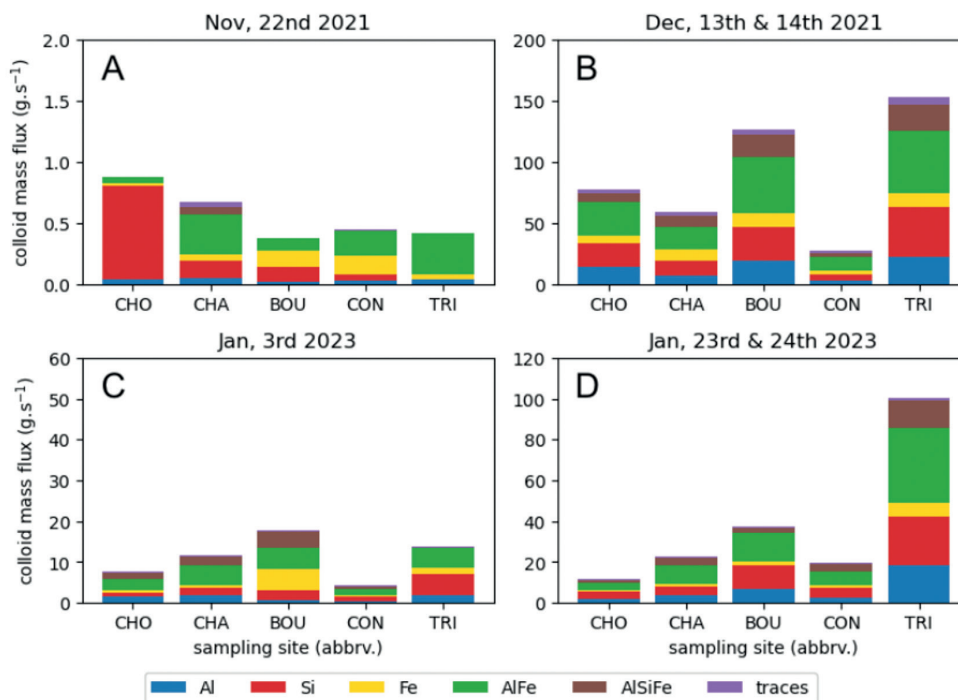


Figure 19 : Familles/cluster de colloïdes identifiés dans la Seine à Choisy-Le-Roi (CHO), Champigny-sur-Marne (CHA), Bougival (BOU), Conflans-Sainte-Honorine (CON), et Triel-sur-Seine (TRI) pour les campagnes d'échantillonnage de 2021 et 2023. Les groupes sont désignés en fonction de leur composition élémentaire globale, bien qu'il existe des variations dans les rapports élémentaires au sein des groupes. Les groupes « traces » comprennent des colloïdes contenant du Ti, du Ce et du La.; issue de Wang (2024).



particulièrement bas. Les rivières Marne et Oise, ayant un débit d'eau plus faible, drainent naturellement moins de colloïdes comparés à la rivière Seine. En 2021 (Figure 19, panneaux A et B), l'augmentation des flux de colloïdes peut être expliquée par l'augmentation du débit d'eau. Le débit d'eau a environ triplé entre les deux dates de prélèvement. En 2023 (Figure 19, panneaux C et D), le débit d'eau a doublé, mais l'augmentation des flux de colloïdes n'est pas aussi prononcée qu'en 2021, à cause de l'inondation qui s'est produite à Choisy-le-Roi et Champigny-sur-Marne entre les deux dates de prélèvement perturbant fortement notre échantillonnage.

Le rapport des éléments aiderait à distinguer les NPs naturels des NPs anthropogéniques s'ils sont comparés aux différentes sources plausibles (Praetorius et al., 2017; Bland et al., 2022). En se concentrant sur le cluster «AlSiFe», les particules détectées le long de la rivière Seine et de ses affluents suivent le rapport Al/Si de la matière en suspension de la Seine provenant des sédiments. Les particules légèrement en dehors du rapport Al/Si des sédiments de la Seine proviennent en majorité des deux rivières, la Marne et l'Oise. Toutes ces particules ne sont pas enrichies en Fe, ce qui signifie que le Fe provient d'une source endogène et soutient que les particules proviennent des sédiments ou se forment par des processus similaires aux sédiments. De plus, les rapports Al et Fe dans le cluster «AlSiFe» étaient en moyenne respectivement autour de $0,39 \pm 0,25$ et $0,09 \pm 0,09$, ce qui correspond à ceux trouvés dans la montmorillonite, un minéral argileux naturel produit lors de l'altération dans le Bassin parisien. Pour le cluster «AlFe», le rapport Al était plus élevé à des débits plus élevés, tandis que pour les ratios de clusters AlSiFe restaient constants. En 2021 et 2023, à débit plus faible, les rapports Al/Si étaient respectivement de $2,46 \pm 1,34$ et $2,80 \pm 1,66$, et à débit plus élevé, les rapports Al/Fe étaient de $4,15 \pm 2,14$ et $3,42 \pm 1,91$. Ces rapports sont similaires au rapport Al pour le carbonate allant de 1,5 à 2,3 (Clarkson et al., 2014). Étant donné le contexte géologique du Bassin parisien, des colloïdes carbonatés incorporant Al et Fe pourraient être facilement produits. La légère augmentation du rapport Al/Fe pourrait s'expliquer par le taux d'érosion de la rivière et les inondations, qui sont les principaux facteurs contrôlant la distribution des sédiments associés aux métaux lourds (Ciszewski et Grygar, 2016).

Les NPs porteuses de Cérium suivent généralement un schéma de distribution similaire aux NPs porteuses

de Titane (Azimzada et al., 2021). Le cluster «traces» combine les particules restantes contenant Ti, Ce ou La. En regardant les particules contenant à la fois Ce et La dans le cluster «traces», le rapport Ce/La est en moyenne d'environ $2,10 \pm 1,62$, ce qui est similaire au rapport des sédiments de la Seine de $1,94 \pm 0,02$ (Chen et al., 2014) ou au rapport des sols agricoles européens de $1,96 \pm 0,09$ (Reimann et al., 2018). La majorité des particules détectées proviennent certainement de la même source, c'est-à-dire les sédiments et les sols érodés. La variabilité peut s'expliquer par la différence significative des rapports Ce/La entre les silicates (2,61) et les carbonates (0,76) (Chen et al., 2014). La chimie de la rivière suggère des apports agricoles (érosion) et urbains. Il est donc possible qu'une concentration en nombre de particules contenant Ti ou Ce plus élevée, au moins dans la rivière Marne, provienne de sources à la fois naturelles et anthropogéniques.

Les microplastiques

Parmi les contaminations dont la prise de conscience est tout à fait récente, l'exemple des microplastiques est particulièrement représentatif. Dans le cadre du PIREN-Seine, si la plupart des travaux, après un développement méthodologique nécessaire pour appréhender cette contamination nouvelle (Dris et al., 2018), ont porté sur la caractérisation des flux en Seine, l'évaluation de l'ubiquité de la contamination a amené des investigations sur des sites plutôt éloignés des grandes aires urbaines, comme le bassin versant de l'Orgeval. Bien que seuls des résultats partiels et préliminaires concernant les concentrations de microplastiques ($> 25 - 300 \mu\text{m}$) soient actuellement disponibles (Stratmann et al., 2021), et présentés Figure 20, il apparaît tout à fait significatif d'identifier tout un cortège de types de polymères sur un site agricole.

Si durant les expérimentations, aucun microplastique n'a été identifié à Mélarchez (en amont), les microplastiques du site d'échantillonnage situé sur le ru des Avenelles (Figure 20) varient de 353 à 2148 particules.m⁻³. L'échantillon B1 (février 2021) ne contenait que du polyester (n=3, 353 particules m⁻³), tandis que les échantillons B2 (juin 2021, n=48) contenaient du polyester (45 particules m⁻³) et du PP (2103 particules m⁻³). La plupart des types de polymères ont été trouvés dans l'échantillon prélevé par filtration en cascade (i.e. UFO), B3 (juin 2021, n=71),

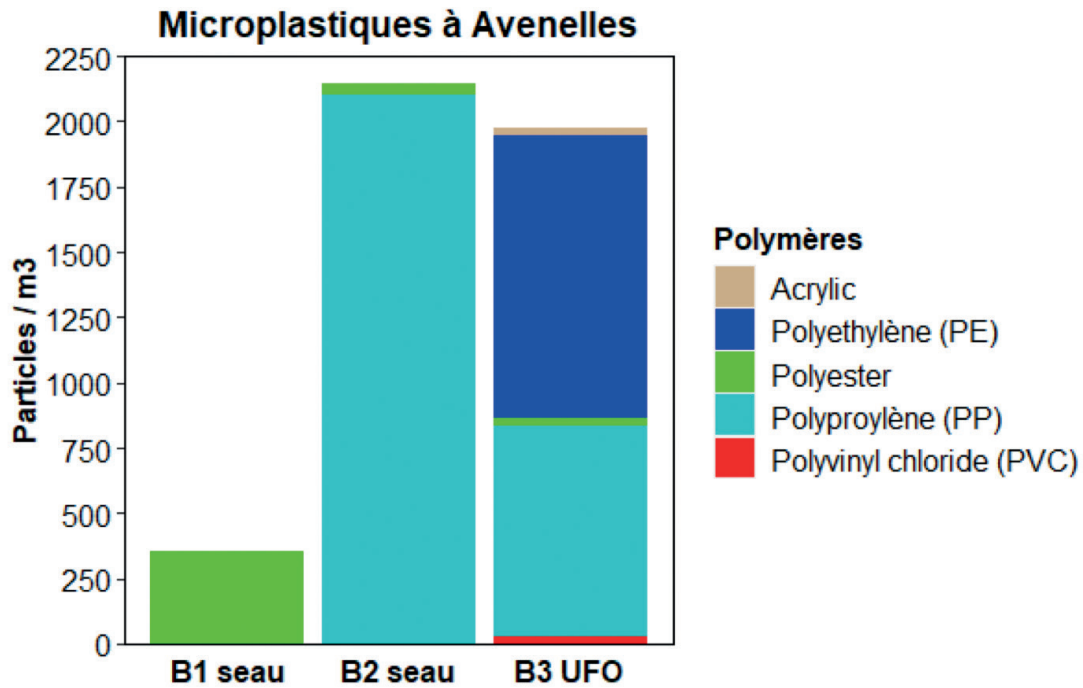


Figure 20 : Contamination en MP des eaux de surface du bassin de l'Orgeval.

avec principalement du PE (1086 particules m⁻³), suivi du PP (808 particules m⁻³) et de l'acrylique, du PVC et du polyester (28 particules m⁻³ chacun). Sur ces contaminants en particulier, des enjeux de métrologie apparaissent comme particulièrement importants, dans la mesure où des techniques nouvelles utilisées dans le cadre du PIREN-Seine semblent permettre d'éviter des faux négatifs, et surtout de mieux appréhender la diversité de type de polymères représentés.

Au global, ces résultats obtenus dans le bassin de l'Orgeval indiquent donc une contamination des cours d'eau par les microplastiques, même en zone agricole, et il est intéressant de noter que les concentrations observées se situent dans une fourchette similaire à celle de la Seine (Stratmann et al., 2024), bien les travaux vont se poursuivre dans le cadre du projet PLASTIVAL et de la phase IX du PIREN-Seine afin de consolider ces premiers résultats.





Les préleveurs passifs, moyens d'intégration de la contamination

Les échantillonneurs passifs sont maintenant régulièrement utilisés pour la détermination de la qualité de l'eau dans différents contextes : en rivière (Poulier, 2014), en estuaire (Fauvelle et al., 2018) ou même dans les eaux souterraines (Mali et al., 2017). Cette méthode consiste à laisser une phase adsorbante dans le milieu pendant un temps d'imprégnation suffisamment long pour concentrer les polluants présents à l'état de trace, mais pas trop long pour demeurer en phase d'accumulation permettant d'estimer des concentrations moyennes sur la durée d'immersion. Selon le support utilisé, des molécules différentes sont échantillonnées : les hydrophiles comme les herbicides et les médicaments (type POCIS) ou les hydrophobes comme les HAPs, les PCBs ou les insecticides (type silicone). Dans le cas des substances hydrophobes, les passifs ne captent que les composés dits « libres ». La fraction adsorbée ou associée à des ligands organiques ou minéraux ne sera pas ou partiellement échantillonnée. Des analyses complémentaires de la caractérisation de la matière organique par fluorescence 3D permettraient de mieux appréhender le potentiel adsorbable de l'eau échantillonnée (Huguet A., 2007).

Afin de pouvoir déterminer la concentration moyenne des polluants dans l'eau, il faut estimer le taux d'échantillonnage R_s (en $L \cdot jour^{-1}$) entre la phase adsorbante et l'eau. Ce taux d'échantillonnage calculé expérimentalement permet ainsi d'estimer un volume d'eau échantillonné. Ce taux est indépendant de la concentration dans l'eau. Cependant, il dépend de facteurs environnementaux (turbulence, température, pH, biofouling...). Pour corriger ce biais, des PRCs (Composé de référence et de performance) de propriétés (K_{ow}) compatibles avec la durée d'échantillonnage sont ajoutés sur la phase avant la mise en place des échantillonneurs. Si les échanges sont considérés comme isotropes, alors la constante de temps caractéristique de la perte des PRC sera aussi celle de la fixation des polluants accumulés. Le temps d'échantillonnage est à adapter en fonction de la quantité initiale de PRC. Dans la pratique, 15 jours d'échantillonnage sont recommandés pour les POCIS.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de détecter des contaminants à l'état de trace, allant jusqu'à des concentrations de l'ordre du $pg \cdot L^{-1}$ (Alliot et al., 2018). La combinaison d'utilisation simultanée des POCIS et des feuilles de silicone permet d'évaluer la présence d'une contamination à l'état de traces pour une large gamme de contaminants. Cependant, l'estimation du volume d'eau échantillonné étant peu précise, l'incertitude sur la mesure reste élevée. Les échantillonneurs passifs sont donc pour l'instant des outils qualitatifs et permettent de vérifier la présence ou non d'un polluant dans un milieu avec une bien meilleure sensibilité qu'un échantillonnage classique. Ils peuvent également être utilisés comme outils semi-quantitatifs afin de déterminer une concentration moyennée dans le temps des contaminants dans l'eau. Ils ne donnent par contre aucune information sur la dynamique de la concentration durant l'immersion.

Le taux d'échantillonnage est déterminé en laboratoire dans des conditions contrôlées, ou *in situ*. De nombreuses études dans la littérature mentionnent des taux d'échantillonnage pour une grande diversité de molécule (Tableau 2). Une des fragilités si l'on applique ces valeurs de R_s de la littérature au contexte du bassin versant de la Seine et qu'elles n'ont pas été calibrées pour ce système. De plus, ces mêmes articles recensent de nombreuses valeurs de taux d'échantillonnage différentes pour une même molécule (Tableau 2). Certains des polluants ont été suffisamment étudiés pour pouvoir choisir les R_s en fonction du type de calibration. D'autres, en revanche, ont été trop peu étudiés et on peine à les trouver dans les articles traitant de l'échantillonnage passif.

Molécule	Rs 1 Morin et al., 2012	Rs 2 Poulier, 2014	Rs 3 Mazzella et al., 2007
Sulfaméthoxazole	0,339 ($\pm 0,057$)		
Atrazine	0,240	0,283	
Isoproturon	0,218 ($\pm 0,001$)	0,316	0,237
Nicosulfuron	0,0439		
Simazine	0,210 ($\pm 0,001$)	0,281	0,218
DEA		0,305	0,133

Tableau 2 : Taux d'échantillonnage (Rs en L.j⁻¹) de la littérature pour quelques molécules.

L'approche PRC permet de s'affranchir de cette question, mais elle n'est pas forcément applicable à tous les composés : dans le cas des POCIS, la DIA d5 déjà présente dans les passifs peut être utilisée comme PRC, mais seulement pour des composés qui lui sont proches, c'est-à-dire les triazines, qui réagissent en théorie de la même manière. La recherche d'autres molécules implique une calibration préalable et l'utilisation d'autres PRC qui leur sont plus adaptés.

Dans le cadre du PIREN-Seine et d'un projet avec Véolia eau Île-de-France, les préleveurs passifs de type POCIS et feuilles de Silicone ont été testés et comparés à une analyse classique de 3 prélèvements ponctuels d'eau avant, pendant et après la mise en place des passifs sur différents types d'eau : en Marne au niveau de la prise d'eau potable de Neuilly-sur-Marne (Froissart, 2019) et sur l'Orgeval (Ferreux, 2020). Pour les prélèvements par POCIS, l'adsorption sur la phase solide correspond à une extraction directe d'un grand volume d'eau; on obtient ainsi des LQ comprises entre 0,03 et 0,8 ng.L⁻¹ (Figure 21).

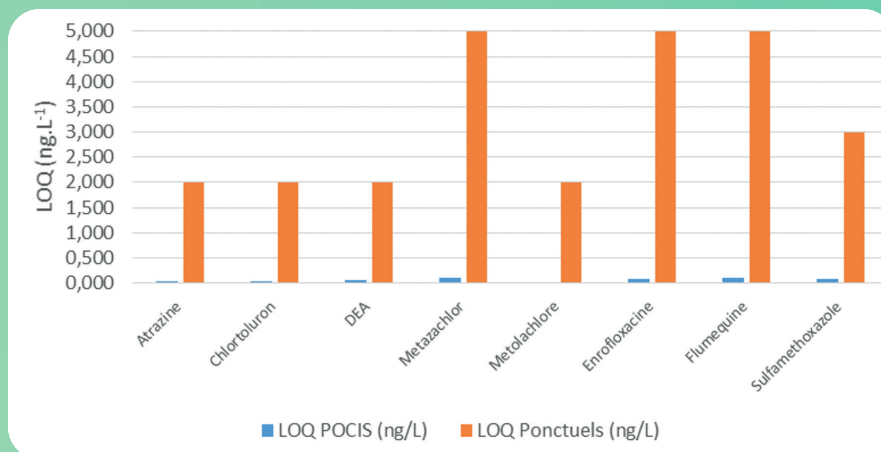


Figure 21 : Limites de quantification (LOQ) de quelques substances en fonction de la méthode d'échantillonnage ponctuel et passif (POCIS).

Il en résulte logiquement une augmentation du nombre de molécules détectées dans les cours d'eau. Cela a été observé dans la Marne en avril 2019 : pour un total de 30 composés recherchés (12 pharmaceutiques et 18 pesticides), seuls 6 ont pu être quantifiés avec un échantillonnage ponctuel, contre 24 avec un échantillonnage par POCIS (Froissart, 2019). Sur l'Orgeval, un nombre équivalent de molécules ont été détectées tant sur les POCIS que les prélèvements directs (26 substances), montrant une absence de dilution de la contamination agricole dans les têtes de bassin. Par contre, la quantification de l'ensemble des composés détectés n'est possible qu'à partir de l'échantillonnage passif alors que seules 15 et 14 substances le sont pour l'échantillonnage ponctuel et intégré respectivement. Ne reste donc plus qu'à travailler sur le caractère quantitatif des concentrations moyennes déterminées, pour permettre une utilisation en routine de ces outils.



4. Le biote

Les PFAS dans les chevaines

Les enjeux résultant de la diffusion de substances toxiques dans les milieux aquatiques sont au cœur de nombreuses préoccupations scientifiques et sociétales. L'évaluation du risque écotoxicologique se heurte cependant à la complexité des processus qui gouvernent la toxicité, mais aussi la biodisponibilité, la métabolisation, la bioaccumulation voire l'amplification trophique des micropolluants. La compréhension de l'écodynamique des micropolluants dans les écosystèmes **dulçaquicoles** s'avère d'autant plus importante que la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et sa directive fille 2013/39/UE ont récemment introduit de nouvelles normes de qualité environnementale concernant le biote (NQE_{biote}), principalement définies pour les poissons (Biaudet, 2018).

Le chevine est un cyprinidé omnivore et benthopélagique, de niveau trophique relativement élevé et dont la contamination permet d'intégrer celle d'une grande partie du réseau trophique. Les prélèvements de chevaines ont été réalisés en août 2019 sur l'axe fluvial de la Seine, dans le cadre des campagnes de suivi annuelles conduites par le SIAAP (Observatoire MeSeine). Des pêches électriques ont été conduites sur 4 sites autour de Paris : 1 à l'amont

sur la Marne à Gournay sur Marne et 3 à l'aval : Le Vallois, Le Pecq et Triel-sur-Seine.

Les résultats acquis sur les chevaines concernent les teneurs musculaires et hépatiques des PFAS (Figure 22). Les individus collectés à Gournay apparaissent significativement moins contaminés que ceux échantillonnés sur les trois sites aval, pour lesquels aucune différence significative de niveaux n'est observée. Ces observations confortent les résultats acquis durant la phase VII du PIREN-Seine qui montraient une augmentation significative des concentrations de PFAS dans la phase dissoute de la colonne d'eau et le biofilm (Munoz et al., 2018), suggérant des apports conséquents au sein de la métropole du Grand Paris. Ces niveaux sont globalement plus faibles que ceux récemment déterminés sur le secteur aval de l'Orge, considéré comme un point chaud de contamination pour les PFAS à l'échelle régionale (Simonnet-Laprade et al., 2019). Comme observé précédemment chez le chevine et d'autres espèces de poissons, les teneurs déterminées dans les foies sont, pour un même individu, supérieures aux teneurs musculaires (rapport variant de 1,1 à 20) en raison de l'affinité des PFAS pour certains types de protéines hépatiques (Houde et al., 2011 ; Labadie et Chevreuil, 2011).

Chez les chevaines, le profil moléculaire est légèrement dominé par les carboxylates (rapport médian carboxylates/

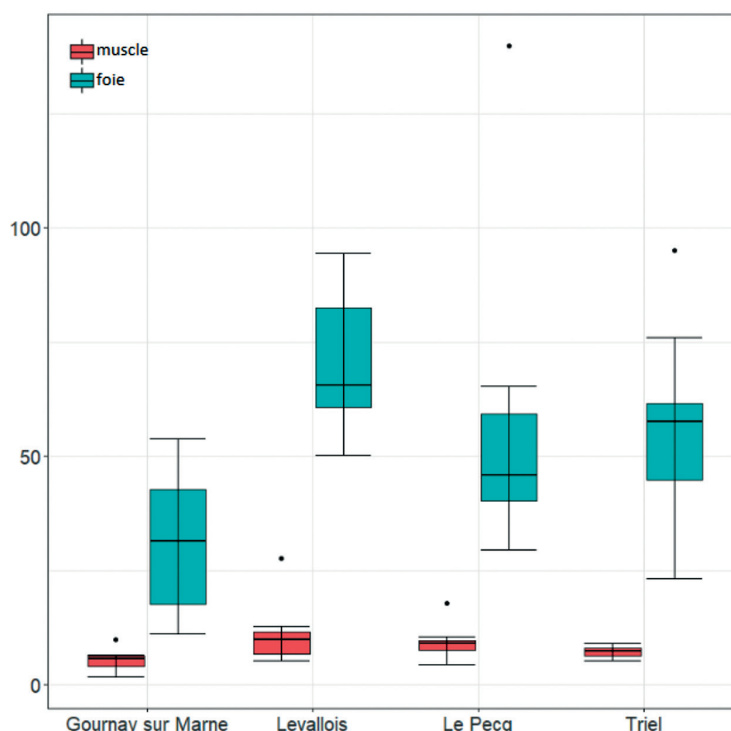


Figure 22 : Teneurs totales en PFAS dans les tissus de chevine (muscles et foies), exprimées en ng/g de tissus frais.

sulfonates : 1,2) dans les tissus musculaires, tandis qu'une tendance inverse est observée dans les foies (rapport médian carboxylates/sulfonates : 0,5), en bon accord avec les travaux antérieurs sur la distribution tissulaire de ces composés (Houde et al., 2011). Le composé majoritaire reste l'isomère linéaire de l'acide perfluooctane sulfonique (L-PFOS), à ce jour le seul composé de la famille pour lequel une NQEbiote a été définie (9,1 ng.g⁻¹ poids frais). Pour le chevaïne, les teneurs en PFOS dans l'organisme entier peuvent être estimées à l'aide d'un facteur correctif (x 1,908; cf. Babut et al., 2016). Sur cette base, il ressort que la médiane du rapport teneur organisme entier/NQE est de 0,6 et que seuls trois individus prélevés à Levallois dépassent la NQEbiote (7 %).

Les composés alternatifs ont été très peu détectés dans les tissus de chevaïne (Figure 23). Ainsi, le 11Cl-PF30UDS (11-chloroeicosafuoro-3-oxaundécane-1-sulfonate de potassium), issu de la formulation F53-B (ECHA, 2020) (substitut du PFOS) n'a été détecté que dans un seul échantillon de foie (Le Pecq) à un niveau très faible (0,2 ng.g⁻¹ poids frais), tandis que le PFECHS (substitut au PFOS) n'a été détecté que dans 8 échantillons de foie (0,5-0,7 ng.g⁻¹ poids frais). Autre composé d'intérêt émergent, le 8:2 FTAB (bétaine polyfluorée employée notamment dans les formulations de mousse anti-incendie) a été détecté uniquement dans trois échantillons collectés à

Triel à des niveaux très faibles (0,13-0,42 ng.g⁻¹ poids frais). Ce composé était également présent dans les sédiments de ce même site d'étude, mais dans des proportions plus importantes (10-15 % de la teneur totale en PFAS), ce qui peut s'expliquer i) par la moindre bioaccessibilité de ce composé ou ii) sa biotransformation à la base du réseau trophique (ex. : biofilm ou macroinvertébrés) ou chez le chevaïne.

Afin d'étudier les facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PFAS chez le chevaïne et leurs interactions, une analyse de type ANCOVA a été réalisée sur la base des données musculaires (Macorps et al., 2022). Le facteur « site d'échantillonnage » est un déterminant important des niveaux de PFAS dans les poissons. Il a donc été inclus comme variable qualitative dans cette analyse, de même que le facteur « sexe » (i.e. M/F). Seuls les PFAS avec une fréquence de détection > 90 % (PFCA C10-C14, PFOS, FOSA et 10:2 FTSA) ont été considérés (réponse quantitative). Les variables explicatives quantitatives étaient la longueur des poissons et les proxys de l'écologie trophique ($\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$). Le facteur « masse » n'a pas été inclus, car il était fortement corrélé avec la longueur, paramètre avéré plus pertinent pour l'étude de la bioaccumulation. Les variables ont été centrées et réduites pour estimer leur contribution relative aux modèles de régression.

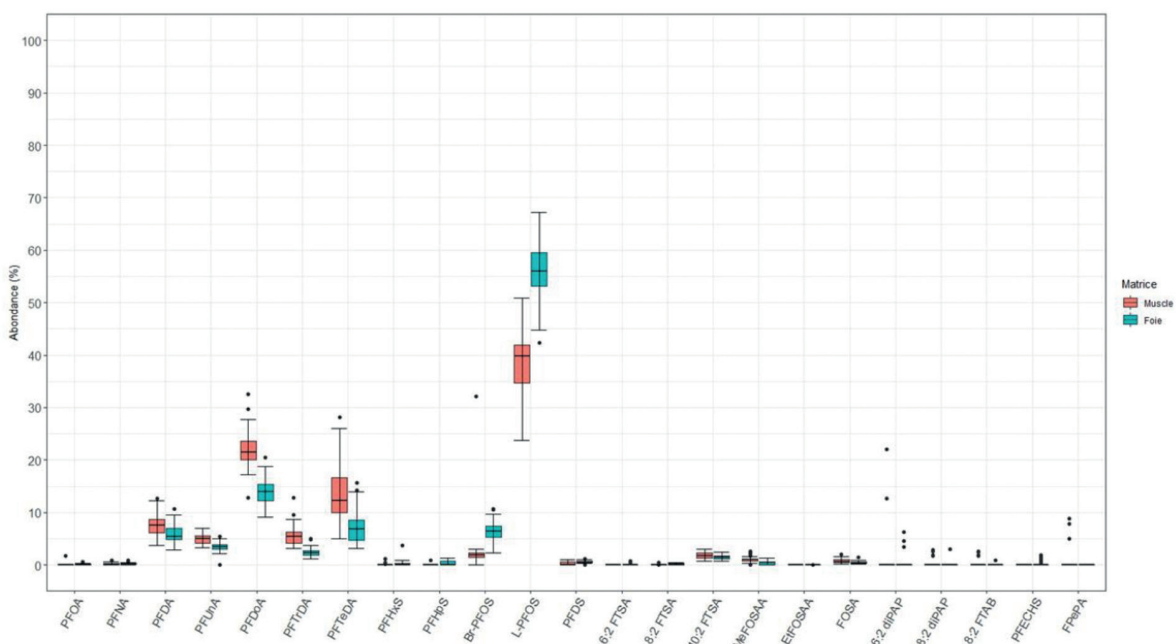


Figure 23 : Profil moléculaire (abondance relative, %) des PFAS dans les tissus de chevaines tous sites confondus (n=46). Carboxylates : PFOA à PFTeDA), sulfonates (PFHxS à PFDS), autres composés 6:2 FTSA à FPePA).

Pour tous les composés testés, les modèles de régression se sont avérés significatifs lorsque toutes les variables explicatives étaient incluses. Le R^2 était compris entre 0,47 et 0,54 et le site d'échantillonnage étant hautement significatif pour tous les composés.

Le transfert maternel est probablement une voie d'élimination importante des PFAS chez les poissons (cf. exemple de l'esturgeon chinois; Peng et al., 2010), ce qui pourrait induire des niveaux et des patrons d'accumulation spécifiques au sexe; par ailleurs, l'expression de certaines protéines contrôlant le transport actif des PFAS peut être différente entre mâles et femelles (De Witt et al., 2015). Ici, cependant, le sexe n'était pas une variable significative, indiquant ainsi que la bioaccumulation des PFAS chez le cheveine européen était indépendante du sexe pour les stades de vie considérés dans notre étude (principalement des individus immatures) comme cela a été observé ailleurs (Gewurtz et al., 2012; Pan et al., 2014; Arinaitwe et al., 2020; Schultes et al., 2020). La longueur du poisson était un facteur de contrôle de la bioaccumulation des PFAS significatif chez un autre cyprinidé, le barbeau *Barbus barbus* (Babut et al., 2017), ou chez la sole commune *Solea solea* (Munoz et al., 2017) : des niveaux plus élevés ont été trouvés chez les petits individus en raison de taux d'élimination plus faibles et de la dilution par la croissance. Or, dans cette étude, le facteur «longueur» n'était significatif pour aucun composé. Une explication plausible pourrait provenir de l'absence de très jeunes juvéniles dans notre jeu d'échantillons (aucun individu de moins de 17 cm).

Pour le FOSA et le 10:2 FTSA, le site d'échantillonnage était la seule variable significative, les différences interindividuelles étant ainsi principalement liées à la contamination du site. Inversement, la bioaccumulation du PFDA dépend également du $\delta^{13}C$ alors que la bioaccumulation du PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA et PFOS est significativement liée au Symbol 13C et au Symbol 15N. L'influence du Symbol 15N est cohérente avec la bioamplification de ces composés chez les poissons, comme observés dans divers environnements aquatiques (Simonnet-Laprade et al., 2019; Penland et al., 2020). En accord avec Babut et al. (2017), nous montrons ainsi ici que le régime alimentaire est un facteur de contrôle majeur de la bioaccumulation des PFAS chez une espèce de poisson dulçaquicole omnivore. Ainsi, nos résultats indiquent que l'utilisation des sources de carbone est

aussi importante que la position trophique pour expliquer la variabilité intraspécifique de la bioaccumulation des PFAS chez le cheveine européen. Les profils isotopiques ont tendance à suggérer que les chevaines se nourrissent plus sur des sources de carbone autochtones telles que le biofilm ou d'invertébrés s'alimentant sur le biofilm sont plus contaminés. Cette hypothèse serait cohérente avec l'importante accumulation de PFAS dans le périphyton, précédemment observée dans la Seine (Munoz et al., 2018). Ainsi, outre le site d'échantillonnage, les habitudes alimentaires semblent être un paramètre majeur contrôlant les niveaux de PFAS chez une espèce sentinelle tel le cheveine, dans un cours d'eau sous influence urbaine dans lequel les niveaux de PFAS dissous varient rapidement en fonction des conditions hydrologiques.

Les biofilms

Les microorganismes constituent un compartiment majeur du Vivant. Ainsi, si l'on considère les seules bactéries et archées, ils représentent environ 15 % de la biomasse totale sur Terre (Bar-on et al., 2018). Dans l'ensemble des milieux naturels continentaux, les microorganismes sont organisés sous forme de biofilms, des colonies dans lesquelles les cellules sont incluses dans une matrice complexe composée d'**exopolymères** (Costerton et al., 1995; Flemming et Wuertz, 2019; Ménez et al., 2012). On retrouve tout naturellement ces structures microbiennes dans le bassin versant de la Seine, colonisant les surfaces minérales ou supports organiques (feuilles ou bois par exemple). Leur rôle fondamental dans le fonctionnement du bassin a été montré, avec une participation estimée à environ 84 % de la respiration totale de la rivière dans la zone benthique, sur la zone du Grand Morin (en amont de Paris) en période de basses eaux (Flipo et al., 2007). Sur l'ensemble de la Seine, cette contribution benthique reste importante pour le cycle des carbones dissous et particulaire, avec une estimation d'environ 1/3 de la respiration totale de la rivière, mais qui varie en fonction des périodes de hautes et basses eaux (Vilmin et al., 2016).

Par ailleurs, les biofilms peuvent être décrits comme des structures poreuses, ce qui en fait de potentiels «pièges» à contaminants efficaces. Du point de vue de leur réactivité physico-chimique, ces structures présentent une densité élevée de sites fonctionnels permettant la complexation d'ions et de molécules chargées dans leur

épaisseur. De plus, les cellules vivantes qui constituent les biofilms présentent une activité métabolique capable d'initier des réactions d'oxydo-réduction, ou de mettre en place des processus de résistance aux stress impliquant la synthèse de molécules organiques. Enfin, la structuration particulière des biofilms entraîne la formation de micro-environnements aux propriétés physico-chimiques particulières, sièges d'une activité réactionnelle importante (Stewart et Franklin, 2008; Desmau et al., 2020). Pour ces raisons, il est considéré que les biofilms microbiens sont à même de jouer un rôle majeur dans le cycle des contaminants, et en particulier dans l'ensemble du bassin versant de la Seine.

Ainsi, des données récentes mettent en évidence des capacités d'accumulation très importantes dans les biofilms prélevés dans le bassin de la Seine, en amont et en aval de Paris. Pour des contaminants métalliques comme Pb, Cr ou Cd, des facteurs d'enrichissement de 5 à 6 ordres de grandeur (100 000 à 1 million de fois) ont été mis en évidence dans les biofilms par rapport aux concentrations de ces mêmes éléments dans la phase dissoute de la colonne d'eau. Ces capacités d'accumulation des métaux ont aussi été démontrées pour d'autres écosystèmes aquatiques (Tien et Chen, 2013; Laderriere et al., 2021) et confirment ces observations en Seine. Cette accumulation importante s'applique aussi aux micropolluants organiques avec par exemple la mise en évidence de facteurs de bioaccumulation entre biofilm et phase dissoute de la colonne d'eau allant jusqu'à 4 ordres de grandeur pour certaines classes de PFAS en Seine. Il est proposé que l'efficacité de rétention soit corrélée à la longueur de chaîne et à la fonctionnalisation des composés perfluoroalkylés (Munoz et al., 2018). D'autres classes de micropolluants organiques sont soumises aux mêmes tendances à l'accumulation comme les pesticides, les antibiotiques et les composés pharmaceutiques. Dans des travaux récents, des facteurs de bioaccumulation allant jusqu'à plus de 2 ordres de grandeur pour les antibiotiques et jusqu'à 3 ordres de grandeur pour certains composés pharmaceutiques ont été mesurés pour des biofilms prélevés en Seine, confirmant les capacités d'accumulation des micropolluants organiques mises en évidence dans d'autres systèmes aquatiques (Ruhí et al., 2016, Valdés et al., 2021; Valdés et al., 2023; Gong et al., 2023).

Ainsi, l'ensemble de ces données montrent l'importance de ce compartiment biologique pour l'accumulation des micropolluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques, dans le bassin de la Seine.

Par ailleurs, la forte réactivité des biofilms constitue aussi un point clé de leur fonctionnement dans les écosystèmes. Si des expériences de laboratoire montrent des capacités d'accumulation fortes pour les nanoparticules métalliques (Desmau et al., 2018), elles indiquent aussi des modifications rapides de l'état physico-chimique de ces dernières (dissolution, oxydation, formation de bio-corona à la surface des particules) (Desmau et al., 2018; Desmau et al. 2020). Ainsi, cette réactivité forte des biofilms a été mise en évidence dans le bassin de la Seine, et des données préliminaires indiquent la présence de pyrite framboïdale (FeS_2) qui témoigne de l'existence de conditions réductrices au sein de micro-environnements localisés dans l'épaisseur des biofilms, alors que le fer est principalement présent sous forme de colloïdes de fer oxydé dans la colonne d'eau. Ainsi, les biofilms pourraient être le siège de processus clé pour la séquestration de Fe en Seine. Simultanément, la présence d'espèces oxydées du Mn dans d'autres micro-environnements de ces mêmes biofilms constitue un marqueur potentiel de réactions d'oxydation effectuées par ces communautés microbiennes, ce qui constitue là encore un processus susceptible d'impacter fortement la dynamique d'éléments chimiques oxydables dans le bassin de la Seine. En somme, la généralisation de ces résultats suggère que certaines réactions physico-chimiques mises en place dans l'épaisseur du biofilm puissent impacter le transfert des contaminants en Seine en modifiant notamment leur spéciation.

En retour, les communautés microbiennes sont capables de s'adapter à ces expositions, en témoigne l'évolution de leur composition en fonction de la pression en contaminants en Seine (Da Costa et al., 2023) et dans l'estuaire (Kaci et al., 2016). En parallèle, la présence de gènes de résistance aux métaux a pu être mise en évidence dans les zones du bassin exposées aux éléments traces métalliques. Les relations complexes ainsi mises en évidence entre biofilms microbiens et contaminants constituent un facteur important du cycle des contaminants dans le bassin de la Seine, d'autant plus que ce compartiment microbien est situé à la base de plusieurs réseaux trophiques, et qu'il conditionne ainsi en partie l'impact des contaminants au niveau de l'ensemble des écosystèmes.

Des pièges à biofilms et des systèmes de collecte de sédiments de surface récemment déposés ont été positionnés sur 3 sites : un site de référence amont, Gué d'Orge, (à proximité de Saint-Martin-de-Bréthencourt), un site en aval du rejet de la station d'épuration des eaux usées (STEU) d'Ollainville appelé Saint-Germain-lès-Arpajon, et un site en zone la plus urbanisée et située à l'aval de la confluence avec l'Yvette à Viry-Châtillon. Par ailleurs, la STEU d'Ollainville est équipée d'un système d'ultrafiltration ce qui a pour conséquence que la dégradation de la qualité microbiologique de l'eau ne sera observée que lors d'évènements pluvieux majeurs. Sur la partie aval, il a été identifié plus de 10 rejets d'eaux usées dus à des raccordements dysfonctionnels. Sur le site de Gué d'Orge, des études préliminaires ont montré une absence d'antibiotiques, alors que le site de Saint-Germain les Arpajon est principalement soumis à une contamination en antibiotiques liée aux apports d'effluents traités de STEU (Dinh et al, 2017).

Les prairies situées en zone inondable le long de l'Orge sont également utilisées comme zone de pâturage du bétail et sont donc susceptibles de générer des apports diffus dans le cours d'eau lors d'évènements pluvieux. Lors de ce projet, sur le site amont, la rupture de canalisation des réseaux d'assainissement consécutive à un évènement pluvieux extrême (11 juin 2018, 78 mm de pluie en 24 h), a occasionné une contamination accidentelle. Trois campagnes de prélèvement ont été réalisées, en période de basses eaux (17/09/18; 23/10/18; 27/11/18) et hautes eaux (19/03/19; 24/04/19; 27/05/19) ainsi que deux campagnes supplémentaires sur le site de Saint-Germain les Arpajon pour la collecte de biofilms (11/07/19; 29/07/19).

Pour chaque campagne, la détection des antibiotiques, les biocides (triclosan, tébuconazole, et parabènes) et les pesticides ont été recherchés dans l'eau (POCIS), les sédiments et les biofilms (cf. l'encart sur les préleveurs passifs).

L'analyse chimique des biofilms et des sédiments (Figure 24) montre que la contamination en antibiotiques est différente entre les deux matrices. Ainsi la tétracycline ou l'érythromycine sont détectées exclusivement dans les biofilms, ce qui suggère une adsorption privilégiée sur la matrice biologique. Le pic de concentrations en antibiotiques au niveau du site de Saint-Germain les Arpajon

confirme que les travaux de Dinh et al. (2017) qui montrait que la STEU est l'origine principale de la contamination en antibiotique de l'Orge. Il a été montré qu'au cours du temps seules les molécules les plus persistantes se maintenaient dans les sédiments, notamment les quinolones, la sulfaméthoxazole, la tétracycline et le triméthoprime (Tamtam et al., 2011, Thiebault et al., 2021).

En revanche, la contamination en biocides, contaminant chimique susceptible de favoriser la sélection de bactéries antibiorésistantes (ATBr) in situ, présente un gradient de contamination différent de celui des antibiotiques, suggérant des sources de contamination distinctes. Les concentrations en biocides augmentent le long du gradient d'urbanisation amont-aval avec un maximum au site de Viry-Châtillon. L'origine de ces molécules, principalement des parabènes, pourrait être liée aux raccordements dysfonctionnels présents entre dans la partie aval de l'Orge ou aux apports par l'Yvette.

Dans le cadre de ces travaux, il a été recherché les pesticides, récemment décrit comme molécules susceptibles de favoriser la sélection des bactéries ATBr (Søgaard Jørgensen et al., 2020). Comme pour les antibiotiques, il est observé des profils de contaminants différents entre les biofilms et les sédiments.

La répartition des microcontaminants des antibiotiques, des pesticides et des biocides entre le biofilm et les sédiments montre que les biofilms sont plus contaminés par les antibiotiques et les biocides (d'un facteur 2) alors que les pesticides sont majoritairement présents dans les sédiments (facteur 10). De plus, si à l'image des résultats dans les sédiments, la contamination en antibiotiques dans les biofilms est maximale à l'aval de la STEU de Saint-Germain-lès-Arpajon, pour les biocides et les pesticides, le point le plus contaminé est le point aval de Viry-Châtillon, illustrant la diversité des sources pour ces molécules. La tendance pour ces molécules n'est pas tout à fait la même pour les sédiments. Ces résultats démontrent que les biofilms présentent des niveaux de contamination significatifs pour une grande diversité de molécules, avec des dynamiques spatiales attendues. Un des éléments à appréhender est l'homogénéité de ces biofilms, et les potentiels paramètres de partage eau/biofilm à déterminer pour beaucoup de composés. On se pose également ce type de questions sur un autre compartiment : les sédiments.

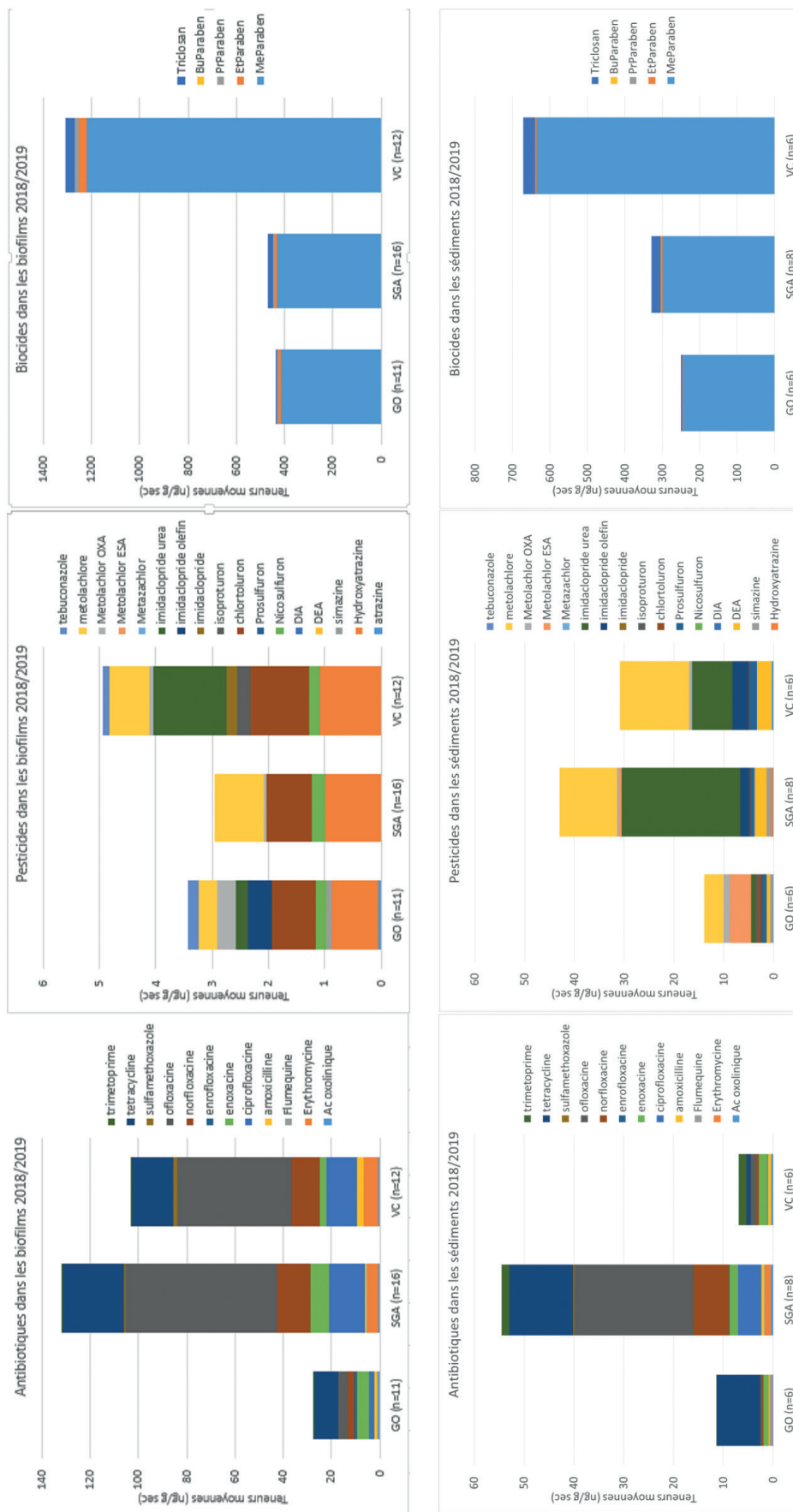


Figure 24 : Contamination des biofilms des 3 sites de l'Orge, par les antibiotiques (A), les biocides (B) et les pesticides (C) (Concentrations moyennes par molécule et cumulées par site pour l'ensemble des campagnes), pour le gué d'Orge (GO), Saint-Germain les Arpajon (SGA) et Viry Châtillon (VC).



5. Les sédiments

Les contaminants, en fonction des propriétés physico-chimiques présentées en section 1, présentent des affinités contrastées avec les particules, et donc une probabilité d'être adsorbés de manière significativement différente. Si l'on s'intéresse aux matrices solides présentes dans les masses d'eau, on peut distinguer deux grands types de sédiments : (i) les sédiments de fonds, et (ii) les sédiments en suspension, ou matières en suspension (MES). Il est entendu que lors d'épisodes hydrologiques intenses, comme des crues, tout ou partie des sédiments de fonds sont remis en suspension, il existe donc un lien entre les compositions géochimiques de ces deux compartiments. Tout dépend toutefois des échelles temporelle et spatiale évaluées durant une étude.

Les sédiments sont généralement composés de minéraux détritiques comme le quartz et les feldspaths, mais également d'autres minéraux comme de la calcite, des oxydes ou des phyllosilicates en fonction des substrats géologiques et dynamiques propres à chaque bassin versant. Bien que certaines phases minérales comme les argiles minéralogiques présentent le potentiel à la fois d'adsorber des contaminants organiques, on considère généralement que le facteur le plus impactant pour l'adsorption de molécules organiques, dont les

contaminants est le taux de carbone organique. Ce dernier est à la fois considéré comme réactif (présentant une capacité d'échange cationique plus élevée que les minéraux) et plus hydrophobe que les surfaces minérales, favorisant l'interaction avec des molécules organiques au squelette hydrocarboné.

Si l'on essaye de spatialiser la contamination des sédiments à l'échelle d'un bassin versant ou d'un cours, deux approches distinctes peuvent être menées en fonction du compartiment considéré. Les matières en suspension sont considérées à l'équilibre avec la contamination de la phase dissoute, et la concentration en MES dépend principalement des facteurs hydrologiques (débit, pluviométrie) au moment de l'étude (Le Pape et al., 2012), alors que les sédiments de fonds sont soit les sédiments de surface, en pseudo-équilibre, soit des sédiments enfouis et déconnectés chimiquement avec le cours d'eau, qui peuvent dès lors constituer des archives des contaminations passées (Le Cloarec et al., 2011). Dans le cadre du PIREN, plutôt que de travailler sur la Seine, grand système dont le contrôle des sources de contaminants et de sédiments est parfois malaisé, le site atelier de l'Orge, avec son gradient d'anthropisation a donc été étudié pour ces approches.

Sur la base de ces distinctions, les matières en suspension sont généralement prélevées à l'image des échantillons

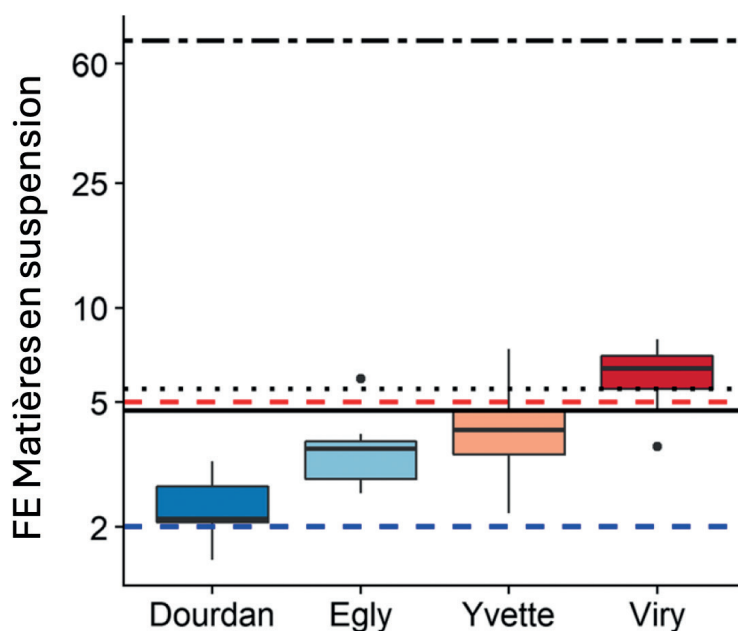


Figure 25 : Facteur d'enrichissement (FE) de l'Antimoine (Sb) calculé sur l'Aluminium dans les matières en suspension (MES) de l'Orge, sur 4 stations. Les lignes bleues et rouges indiquent les limites de contamination modérées et significatives, et les lignes noires indiquent le FE du Sb dans les sols agricoles, les berges et les sédiments de dépôts routiers de bas en haut.

d'eau, à savoir selon un gradient amont-aval, en présupposant que leur niveau de contamination, à l'image de la contamination dissoute, est impactée par certaines sources, par exemple ponctuelles.

Une étude sur l'Orge s'est par exemple intéressée au niveau de contamination particulaire des éléments trace-métalliques et en particulier de l'antimoine sur 4 stations, entre 2015 et 2016 (Froger et al., 2018). Au-delà du gradient amont-aval, qui est observé ici dans la contamination des matières en suspension (Figure 25), les niveaux de contamination de sources potentielles avaient été recherchés. Il était alors remarqué que le Sb était plus enrichi dans les sols agricoles et les berges de l'Orge que

dans les MES prélevées en amont, alors que les sédiments de bassin de rétention en bords de route enregistraient des facteurs d'enrichissement nettement plus élevés, ce qui semblait expliquer en partie cette augmentation vers l'aval, du fait du gradient d'anthropisation du bassin versant.

Afin de vérifier cette source de contamination marquée des dépôts routiers, des études se sont intéressées à cette source d'antimoine (Sb). En raison de son utilisation dans les plaquettes de frein, l'antimoine est susceptible d'être particulièrement enrichi dans les poussières de routes ou « RDS » (*Road Dust Sediment*), qui sont lessivées lors d'évènement pluvieux et transportées vers des bassins de rétention des eaux routières qui deviennent

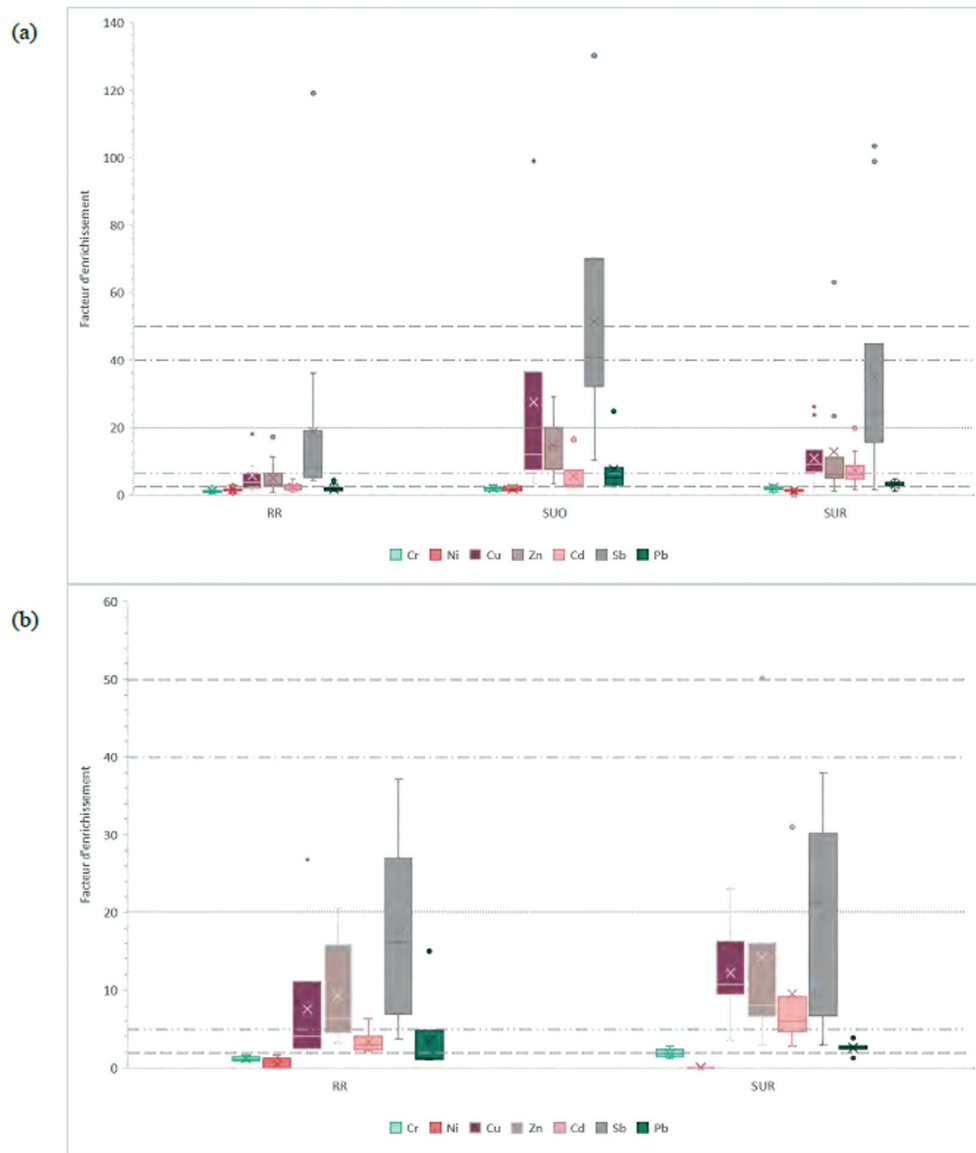


Figure 26. Facteurs d'enrichissement (FE) normalisés à l'aluminium (a) des échantillons de sédiments et (b) des MES échantillonnées dans les bassins RR, SUR et SUO par rapport au fond géochimique local : Fond géochimique de la rivière Orge pour Sb (Antimoine) et Seine pour le Cd (Cadmium), Cr (Chrome), Cu (Cuivre), Ni (Nickel), Pb (Plomb) et Zn (Zinc). (Froger et al., 2018 pour Sb, Thévenot et al., 2007 pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn).

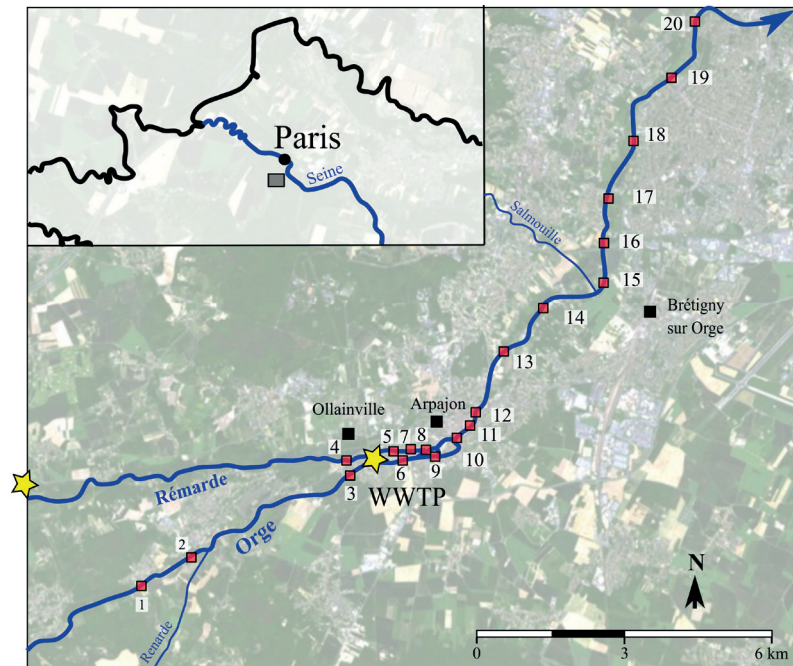


Figure 27 : Carte de situation et stations prélevées sur l'Orge.

donc des systèmes accumulateurs. Ces bassins, plus ou moins aménagés et végétalisés, représentent donc un bon modèle de système naturel permettant d'étudier la dynamique des émissions anthropiques de l'antimoine en contexte routier dans des conditions comparables au milieu naturel des rivières.

Trois sites d'études localisés sur le bassin de l'Orge ont été sélectionnés pour étudier la dynamique de la contamination en Sb. Les trois sites de bassins de rétention sont différents par la nature et l'emprise des zones sur lesquelles les eaux de ruissellement sont drainées (urbaine + routière, majoritairement routière ou 100 % routière), mais également par leur conception (bassin de décantation, bassin de filtration, ou bassin en bache polyéthylène) et leur âge. Tous se trouvent sur des tronçons routiers à forte densité journalière de véhicules. La présence de radars de vitesse est à noter, car elle induit des freinages et donc une potentielle émission d'antimoine venant de la friction des plaquettes de frein. Dans ce document, nous désignerons les sites par rapport à leur zone d'emprise et leur âge. Ainsi, nous différencions 3 systèmes : semi-urbain récent (SUR), semi-urbain ancien (SUO) et rural récent (RR).

En se référant à la Figure (26a) représentant les FE dans les sédiments, on observe que le site semi-urbain ancien (SUO) présente les FE les plus élevés, suivi par les sites semi-urbains récents (SUR) et le site rural récent (RR) pour tous

les éléments sauf pour Cd. Cu et Zn présentent des facteurs d'enrichissement modérés à significatifs pour les trois bassins. Pb montre un enrichissement modéré alors que Ni et Cr ont des enrichissements inférieurs à 2. L'antimoine est clairement l'élément le plus enrichi des sept métaux et métalloïdes étudiés dans la majorité des échantillons de sédiments avec des valeurs extrêmes, représentées par le point sur le graphique, supérieures à celles des autres éléments. Contrairement aux différences observées entre les sédiments de RR, beaucoup moins enrichis que ceux de SUR, les MES (Figure 26 b) des deux systèmes présentent des FE comparables en Sb et Zn. Le système RR présente des FE plus bas que SUR en Cr, Cu et Cd, mais plus élevés que SUR en Pb et Ni.

Dans le cadre d'une autre étude menée sur l'Orge, des MES et des sédiments de fonds ont été collectés selon un gradient amont-aval (n=10 MES, n=20 sédiments) pour deux périodes hydrologiques contrastées (étiage et crue) avec l'objectif de comprendre les dynamiques spatiales de la contamination en produits pharmaceutiques et pesticides des matrices particulières (Figure 27).

En comparant les teneurs des sédiments de fonds et en suspension, on peut remarquer que la contamination des seconds est supérieure, tant en fréquence de quantification qu'en terme de teneur adsorbée pour presque toutes les molécules considérées (Figure 28). Ceci paraît logique du

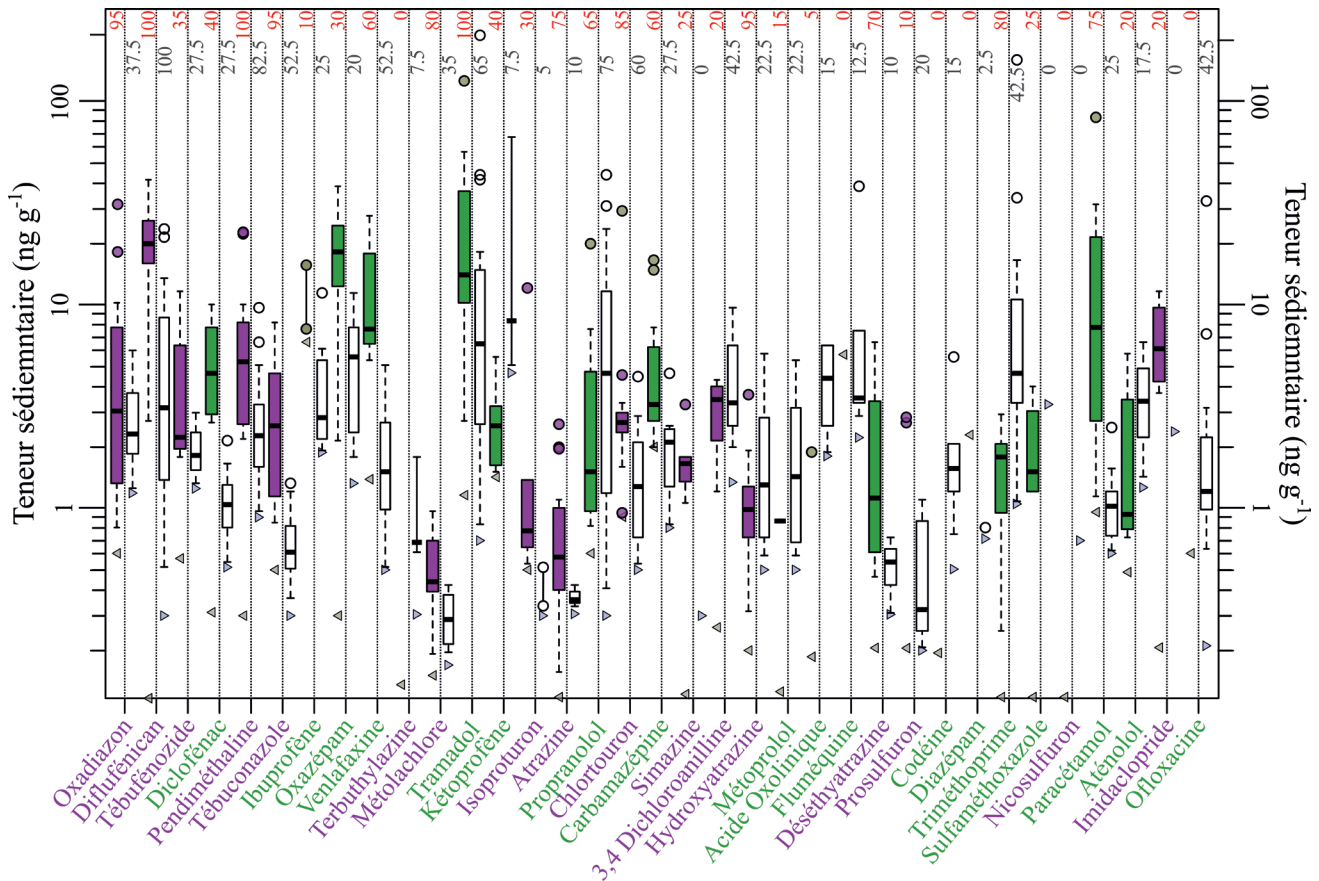


Figure 28 : Boxplot des teneurs en pesticides (violet) et produits pharmaceutiques (vert) dans les sédiments en suspension (couleur) et de fonds (blanc). Les fréquences de quantification sont indiquées en haut du schéma, et les triangles marquent la limite de quantification.

fait de leur granulométrie plus fine et de leur contenu organique plus élevé. L'adsorption provenant d'un équilibre spontané, la contamination des sédiments en suspension est également plus représentative de la contamination dissoute à un temps t. Pour autant, lorsque l'on souhaite réaliser de la rétro-observation, c'est bel et bien des sédiments de fonds auxquels on a accès, et la connaissance précise de cet équilibre est délicate (Le Gaudu et al., 2022).

C'est pourquoi ces premiers résultats ont été complétés par l'analyse de la dynamique spatiale de la contamination des sédiments de fonds sur l'Orge (Figure 29), car si l'on a désormais une bonne connaissance de l'atténuation in situ de la plupart des contaminants en phase dissoute ou en suspension, l'évolution des teneurs sédimentaires sur un linéaire de cours d'eau demeure mal connue, et la possibilité qu'il existe des tendances interprétables des niveaux de contamination en fonction de la distance à la source l'est tout autant. L'un des principaux freins pour cette mise en œuvre est la variabilité temporelle du réservoir des sédiments de fonds, dont les fractions

les plus contaminées (i.e. plus fines et organiques) sont régulièrement mobilisées et remises en suspension lors d'épisodes hydrologiques intenses. Aussi, il est important que des essais de spatialisation soient conduits à une échelle de temps courte et pour des conditions hydrologiques connues.

De nombreuses études appréhendent, à la manière de ce qui est fait pour les mesures dans la phase dissoute, le sédiment comme étant un compartiment homogène. Ceci se comprend du fait que l'objectif de ces études n'est pas tant d'évaluer l'impact des propriétés physico-chimiques des sédiments sur la partition des contaminants organiques, que de constater cette partition entre différents compartiments (eau, sédiment, biote, voir air) avec pour but par exemple de prédire les effets des molécules ciblées en fonction de ce devenir.

Toutefois, ce sont bien les propriétés physico-chimiques d'un sédiment qui conditionnent ses propriétés d'adsorption et il apparaît utile d'évaluer les principaux facteurs de

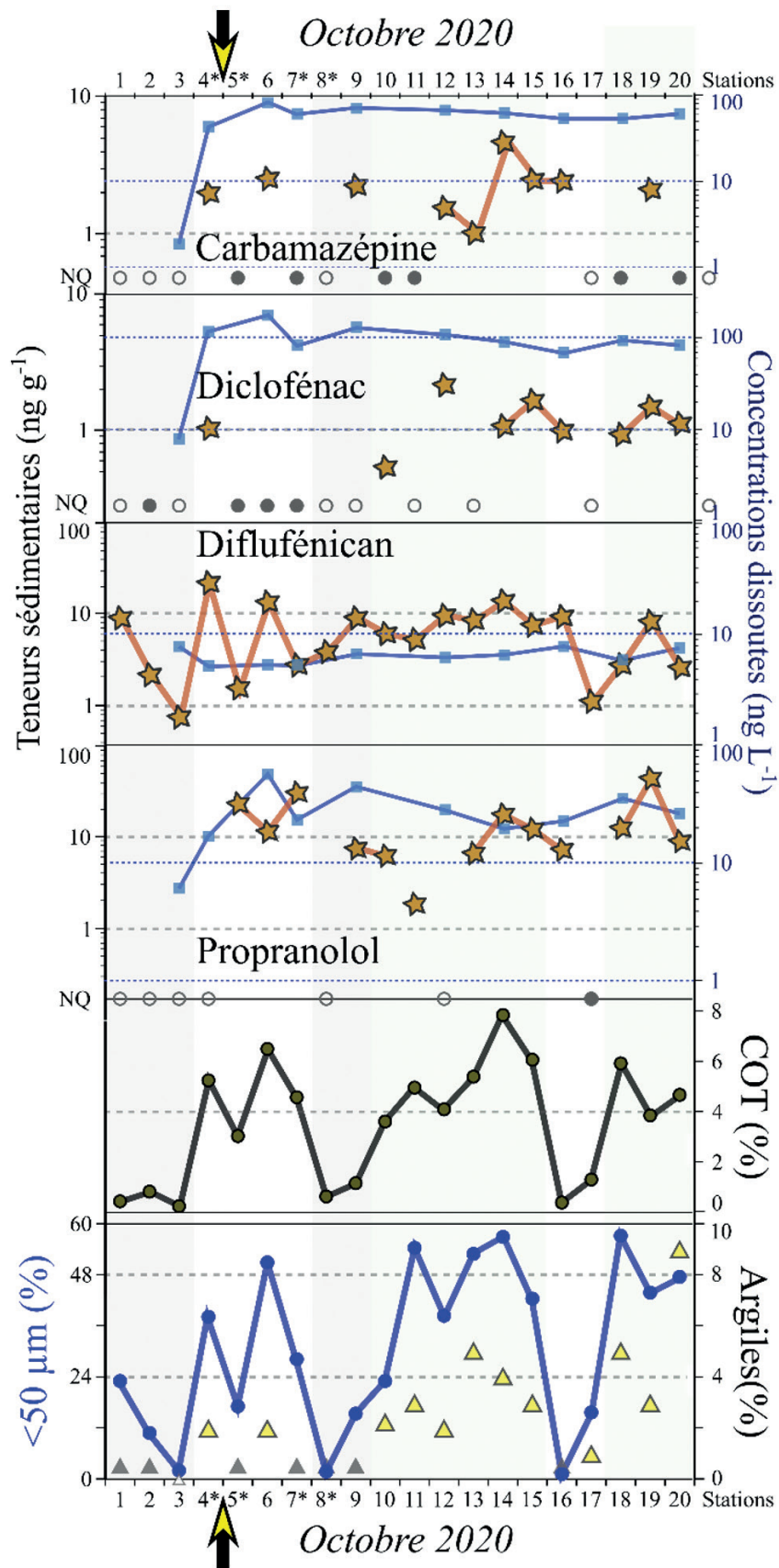


Figure 29 : (B) Teneurs sédimentaires (étoiles orange pour les teneurs quantifiables, et ronds gris pour les teneurs non détectables ou non quantifiables) et concentrations dissoutes (carrés bleus) de 4 contaminants organiques pour la campagne d'octobre 2020 en comparaison avec d'autres paramètres, adapté de Le Gaudu et al. (2022).

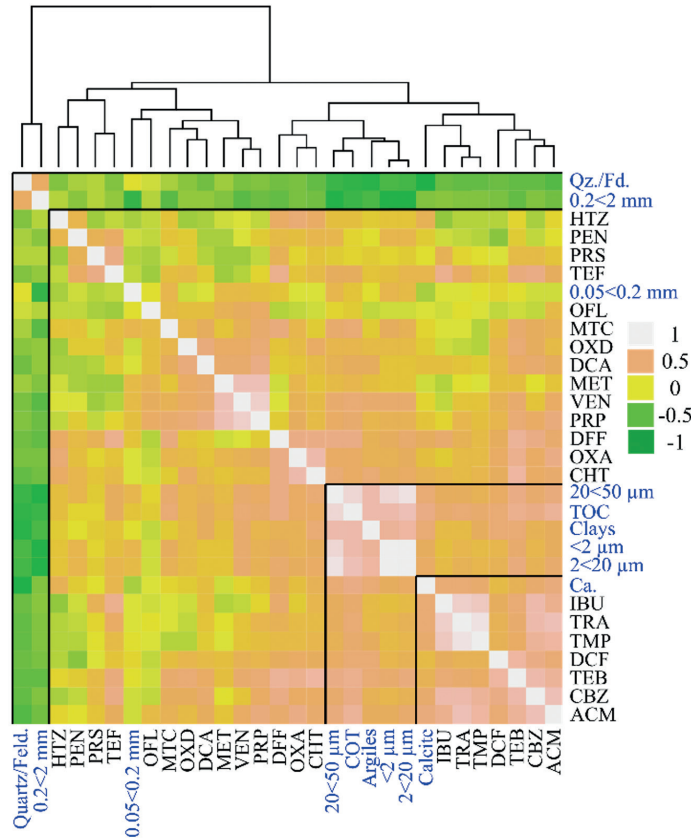


Figure 30 : Carte de chaleur des coefficients de corrélation entre les paramètres géochimiques des sédiments (COT, Granulométrie, Minéralogie en bleu) et les teneurs en produits pharmaceutiques et pesticides (en noir).

contrôle teneur sédimentaire des contaminants dans un double objectif : (i) si l'on considère que la teneur en produits pharmaceutiques dans un sédiment ancien est représentative de sa concentration dissoute, on pourrait imaginer estimer celle-ci, et son évolution, et (ii) dans un objectif de prédiction des contaminations actuelles et en devenir des matrices sédimentaires en fonction des typologies de sédiments considérées et de leur spatialisation.

Les épisodes hydrologiques intenses sont de puissants (et les principaux) mobilisateurs de matériel sédimentaire, qui peuvent remodeler les cours d'eau et générer des dépôts importants lors de la décrue en comparaison aux dynamiques de dépôt en fonctionnement de base. Pour un cours d'eau très anthropisé comme l'Orge, qui présente peu de zones d'expansion de crue, ceux-ci provoquent un phénomène de chasse massif dû à l'augmentation forte du débit dans une partie canalisée. Cette chasse va « lessiver » les sédiments de fonds (particules fines/COT) et donc les contaminants organiques associés. Car si l'on a observé des flux de sédiments en suspension beaucoup plus élevés en crue, ces MES présentaient des concentrations en contaminants identiques sur les deux périodes,

impliquant un flux total de contaminants transportés par voie particulaire décuplé. La composition géochimique des sédiments a donc été analysée dans un profil en long sur l'Orge sur 20 stations (Figure 29). On remarque une très forte variabilité géochimique des sédiments considérés avec des valeurs de COT évoluant entre 0,2 % et 8 % et des proportions de granulométrie < 50 µm oscillant entre 1 % et 57 % indiquant que le linéaire du cours d'eau comprend des zones d'accumulation de matériel sédiment (plutôt fine et organique) et des zones de transfert. Concernant les dynamiques spatiales des teneurs en contaminants dans les sédiments de fonds, on peut remarquer qu'elles sont beaucoup plus erratiques que dans l'eau. Bien que les premières quantifications soient systématiquement réalisées sur les stations de prélèvement en aval des rejets de STEU, on n'observe pas de dynamique d'atténuation dans cette matrice, car les propriétés organominérales du sédiment semblent contrôler la capacité d'adsorption en aval des principales sources ponctuelles (ici la Rémarde et la station de traitement des eaux usées de Saint-Germain les Arpajon).

L'un des objectifs de cette étude était d'identifier des paramètres géochimiques contrôlant la sorption des

contaminants organiques (ici les produits pharmaceutiques et les pesticides). Toutefois, ce set d'échantillons ne nous a pas permis de le faire (Figure 30). En effet, les paramètres géochimiques ont présenté deux clusters, le premier composé des minéraux détritiques (quartz et feldspaths) et des granulométries grossières, anti-corrélés avec tous les autres paramètres, et le second est composé des granulométries fines (< 50 µm), des argiles minéralogiques, de la calcite et du COT.

Ce traitement statistique n'a donc pas permis d'identifier de facteur de contrôle spécifique. Si l'on observe une corrélation statistique simple, c'est le COT qui semble être le facteur de contrôle le plus important pour l'adsorption, par exemple du diflufénican, un herbicide particulièrement hydrophobe, mais également de produits pharmaceutiques comme le paracétamol ou la carbamazépine. Les attentes autour de ce traitement étaient mesurées, notamment pour les produits pharmaceutiques, car sur les 40 échantillons de sédiments de fonds prélevés, 6 étaient situés en amont des rejets de STEU et donc non contaminés, et pour les autres, on a obtenu une certaine variabilité de géochimie des sédiments, mais au prix d'un éloignement du point de rejet. Conjuguer l'hétérogénéité spatiale et temporelle est donc un exercice un peu périlleux si l'on souhaite normaliser la composition du sédiment. Mais le constat fut le même pour les produits phytopharmaceutiques, malgré l'absence théorique de cet effet source créé par les STEUs. On observe toutefois des corrélations marquées entre la plupart des produits pharmaceutiques entre eux, mettant en exergue un effet source marqué, notamment par le rejet de STEU et après la confluence avec la Rémarde.

En conclusion intermédiaire, on a pu remarquer qu'un contaminant hydrophobe comme l'antimoine présentait un gradient de concentration amont-aval marqué, causé par le gradient d'anthropisation sur le bassin versant de l'Orge, et l'impact de sources particulièrement contaminées, dans lesquelles l'antimoine était particulièrement enrichi comme les sédiments de bassins de rétention routiers. A l'inverse, pour des molécules plus hydrophiles comme les produits pharmaceutiques, et les pesticides ici considérés, si les matières en suspension sont en général plus contaminées que les sédiments de fonds, la dynamique spatiale de contamination est moins lisible et attendue que pour la fraction dissoute avec un fort impact de la géochimie du sédiment sur ses propriétés d'adsorption des molécules (granulométrie, COT). Il apparaît nécessaire de

pouvoir normaliser ces teneurs en utilisant des paramètres contrôlant l'adsorption afin de pouvoir comparer teneur sédimentaire et contamination dissoute.

Conclusion

Une combinaison de facteurs est à considérer pour expliquer la contamination des cours d'eau en milieu anthropisé. En milieu agricole, le sol est un compartiment qui a toute son importance dans le stockage des microcontaminants, et notamment des pesticides. Il permet de retenir les composés et favoriser leur dégradation avant de rejoindre le réseau hydrographique. Ce transfert est cependant pervers, la contamination n'étant plus maîtrisable une fois qu'elle est avérée. La modélisation est l'alternative permettant d'anticiper les répercussions de l'usage des pesticides sur le long terme (cf. le fascicule « Impacts des pollutions diffuses agricoles sur la ressource en eau »).

Si les contaminants d'origine urbaine se traduisent généralement par des apports directs par écoulement sur des surfaces imperméables vers les eaux de surface (avec ou sans traitement), leurs modes de transport et de transformation dépendent aussi de leurs propriétés physico-chimiques. Leur dégradabilité est un paramètre important qui justifie la présence de certains composés sur des sites parfois éloignés des sources. Cependant, l'absence de détection dans la colonne d'eau n'est pas une indication de non-contamination. Certains composés seront susceptibles de s'adsorber sur les sédiments ou de s'accumuler dans les organismes et ne seront pas détectés dans la phase dissoute. Les préleveurs passifs permettent d'abaisser cette limite de quantification et on découvre alors l'occurrence de substances non détectées jusqu'à présent. Nous ne connaissons pas encore l'effet que peut avoir ce cocktail de molécules sur la santé humaine ou des écosystèmes. C'est pourquoi des études complémentaires sont à mener pour faire le lien entre niveau global de contamination et la santé des écosystèmes. Ces nouvelles approches sont détaillées dans le fascicule « Le rôle du biote comme témoin de la qualité de l'eau de la Seine ».

Ces études sont à mettre en relation les unes par rapport aux autres pour établir des bilans de contamination au regard des sources à l'échelle du bassin de la Seine. Dans ce contexte global, l'impact de l'agglomération parisienne sur la qualité de la Seine est au cœur des préoccupations. C'est ce qui est abordé dans le chapitre 3.





CHAPITRE 3



Comment interpréter la contamination de l'axe Seine au regard de nos connaissances ?

L'ensemble de ces sources de contamination et des modes de transfert des contaminants organiques conditionne les flux de ces composés au sein de l'axe Seine. Le métabolisme urbain, les pratiques agronomiques et les conditions hydroclimatiques étant différents au cours de l'année, la Seine va accumuler puis restituer ces composés selon son propre cycle hydrologique. Les seules concentrations ne suffisent pas à expliquer le niveau de contamination. En fonction des périodes d'étiage ou de crue et en fonction de l'origine des composés étudiés, on peut observer soit

un effet de dilution des rejets ponctuels, soit au contraire un lessivage et la remise en suspension des sédiments contaminés.

Au cours de la 8^e phase du PIREN-Seine, un effort particulier a été fait pour suivre la contamination de l'axe Seine depuis l'amont (Marnay-sur-Seine) jusqu'à son estuaire à Poses. Les flux, d'abord décrits pour les sources, puis au cours du transfert en Seine, mettent en évidence l'impact de l'agglomération parisienne sur la Seine.

1. Les retombées atmosphériques

En s'appuyant sur les données acquises dans le PIREN-Seine et des données nationales, Gateuille et al. (2020) a établi un bilan des flux d'HAPs sur la zone parisienne et dans le reste du bassin versant de la Seine (Figure 31). Ils ont ainsi estimé que les émissions par le chauffage urbain et le trafic routier seraient les principales sources avec 11 tonnes et 4 tonnes.an⁻¹ respectivement émises vers l'atmosphère, alors que les sources industrielles ne représenteraient que 130 kg.an⁻¹. Ces apports ne sont pas homogènes sur l'année. En période estivale, l'absence de chauffage urbain et la réduction du trafic automobile réduisent les émissions alors que pour le reste de l'année, les activités humaines associées à des conditions pluviométriques sont favorables à l'exportation des HAPs vers la Seine.

Les dépôts atmosphériques représenteraient 290 kg.an⁻¹ en milieu urbain et sont plus faibles que l'estimation réalisée dans les années 2000 (fascicule La micropollution organique dans le bassin de la Seine, Garban et al. 2002) montrant ainsi les effets de la réduction des émissions d'HAPs au niveau national. En revanche, si les dépôts atmosphériques sont faibles au regard des émissions vers l'atmosphère en milieu urbain, cela n'est pas le cas en zone forestière (1280 kg.an⁻¹) ou en zone agricole (5680 kg.an⁻¹) (Figure 31). Ces apports par voie atmosphérique sont donc importants pour les têtes de bassin versant.

2. L'Orgeval

Le bilan de transfert a été réalisé pour les principaux pesticides détectés dans le ru des Avenelles depuis 2010 jusqu'en 2019. L'année 2020 n'est pas représentée ici, car les interruptions de prélèvement au moment de la crise sanitaire n'ont pas permis d'obtenir une estimation fiable du bilan annuel. Les flux n'ont ainsi pas été calculés pour la terbuthylazine, car seules les années 2018 et 2019 pouvaient être représentées. Sur la période considérée, les flux de métolachlore total sont majoritaires par rapport aux autres pesticides recherchés, atteignant 11,5 kg de matière active exportée en 2016 (Figure 31). L'année 2016 a été particulière, car une crue de grande ampleur s'est produite en mai et juin, peu de temps après les traitements herbicides de printemps. Si la concentration en Seine pour le métolachlore de 0,3 µg.L⁻¹ ne semble pas particulièrement élevée pour cette période de l'année (Flipo et al., 2017), elle est associée à des débits élevés générés par un cumul de pluies de 75 à 100 mm en 3 jours sur le bassin de l'Orgeval, expliquant des flux anormalement élevés pour les pesticides utilisés au printemps. Le flux des autres herbicides est également en augmentation, même s'ils n'étaient pas utilisés au printemps, en lien avec l'augmentation du débit notamment. Malgré le fait que les flux d'eau en 2018 soient plus élevés, les flux de pesticides associés ne sont pas aussi importants qu'en 2016. L'augmentation du débit n'explique donc pas forcément une exportation du stock de pesticides. En effet, en 2018, la crue s'est produite en hiver. Seul le chlortoluron, homologué pour le désherbage des céréales d'hiver, est susceptible d'être utilisé à cette période de l'année et on constate effectivement un flux exporté plus

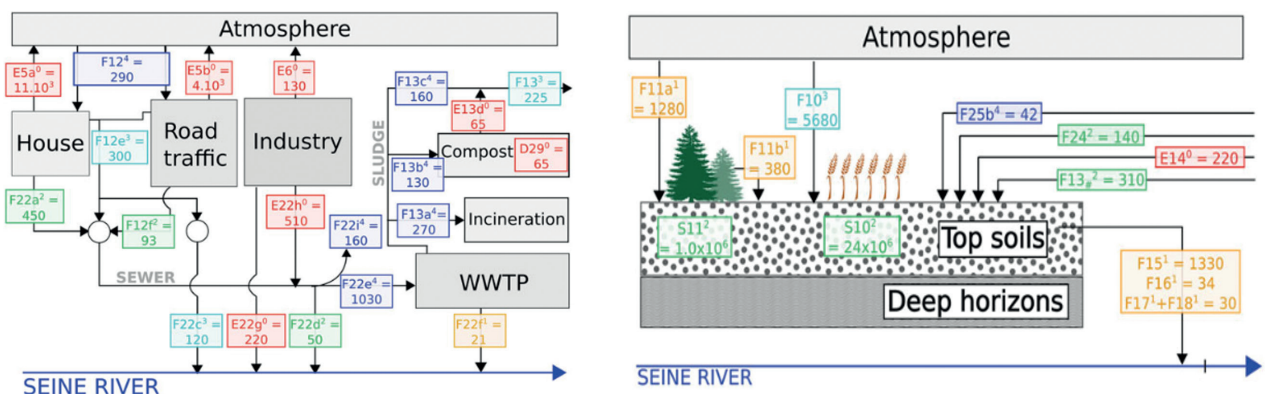


Figure 31 : Flux des HAPs en contexte urbain (gauche) et rural (droite) dans le bassin versant de la Seine. Les flux sont donnés en kg.an⁻¹.

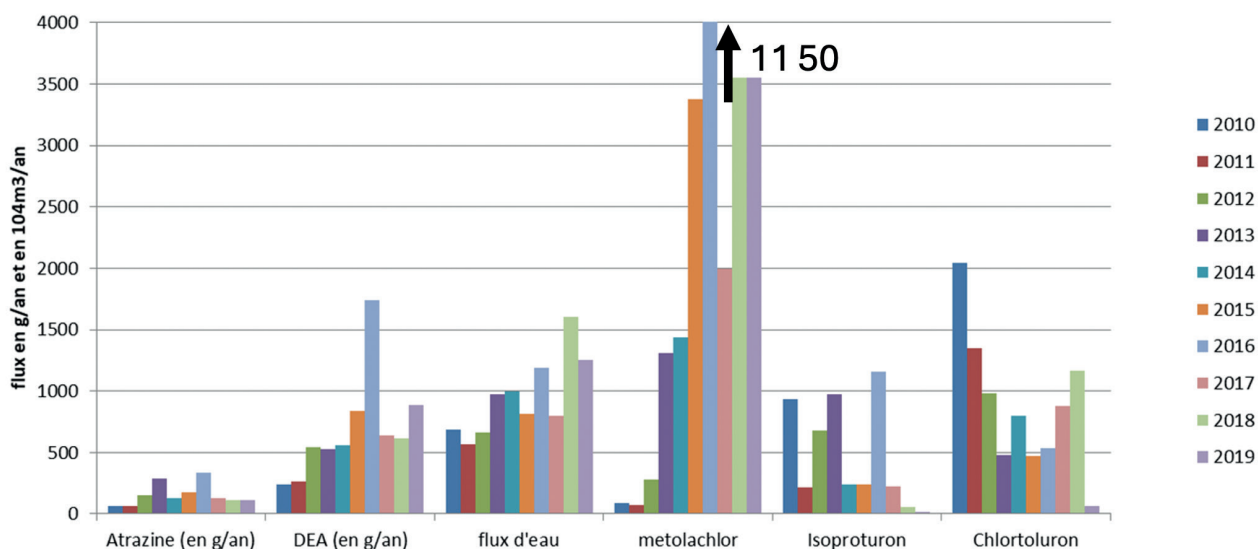


Figure 32 : Bilans annuels d'exportation des principaux résidus de pesticides (en g.an⁻¹) et des flux d'eau (en 10⁴ m³.an⁻¹) dans le ru des Avenelles.

élevé que pour les 5 années précédentes, dépassant les 1000 g.an⁻¹ (Figure 32). Pour les autres substances, la crue de janvier 2018 n'a pas généré d'augmentation des concentrations de pesticides dans les eaux de surface, mais plutôt un effet de dilution (Blanchoud et al., 2022).

À partir des données d'usage relevées (Schott et al., 2015) et des données issues de la BNV-D présentées sur la Figure 32, les intrants phytosanitaires ont été calculés sur la période 1990 – 2019 et comparés aux flux sur la période 2010 – 2019 (Tableau 3).

L'atrazine ayant été interdite en 2003, les intrants sont plus faibles que pour les autres matières actives. Cependant, des applications antérieures à 1990 ont dû être effectuées et les intrants sont donc sous-estimés. Pour compenser ce décalage par rapport aux autres pesticides, le flux de DEA a été additionné à celui de l'atrazine en tenant compte du ratio molaire, ce qui n'est pas le cas pour le métolachlore

(même si le métolachlore ESA est également recherché). La longue période d'utilisation de l'atrazine et sa persistance dans les sols et la zone non saturée expliquent qu'on retrouve toujours des résidus, principalement sous la forme de DEA.

Si le chlortoluron est moins utilisé que l'isoproturon (interdit en 2017), les flux exportés sont plus élevés (0,03 % des apports). Ces deux molécules de la famille des phénylurées ont un usage similaire, ce sont donc leurs propriétés physico-chimiques qui justifient cette différence et notamment la durée de demi-vie, qui est plus courte pour l'isoproturon (Lewis et al., 2016) par rapport au chlortoluron.

Le S-métolachlore est l'herbicide le plus utilisé pour le désherbage du maïs, mais la quantité totale d'utilisation reste plus faible que pour le chlortoluron et l'isoproturon. Les exportations sont pourtant largement supérieures aux autres substances et le pourcentage d'exportation

substance	Intrants (kg) 1990 - 2019	Exports (kg) 2010-2019	% d'exportation	DT50 (jour) typique ¹
Atrazine (+DEA)	15 000	1,6 (9,5)	0,01 (0,06)	75 (80)
Métolachlor	26 950	27,3	0,1	50
Isoproturon	45 800	4,7	0,01	12
Chlortoluron	29 500	8,7	0,03	33

Tableau 3 : Bilan entrée – sortie des pesticides dans le bassin en tenant compte des intrants sur la période 1990 – 2019 et les exportations sur la période 2010 – 2019, le pourcentage d'exportation et la DT50 (la DT50 vient de la PPDB; Lewis et al., 2016).

représente 0,1 % des apports sur toute la période étudiée. Ce pourcentage est le plus fort, en lien notamment avec les très fortes concentrations enregistrées au printemps et il est proche de ce qui était estimé pour l'atrazine au moment où elle était encore utilisée. Au-delà des propriétés de ces deux herbicides, leurs pratiques phytosanitaires sont similaires (désherbage printanier du maïs). La détection d'autres substances pour cet usage malgré les faibles quantités utilisées, telles que la terbuthylazine (543 kg depuis 2018) ou le nicosulfuron (544 kg depuis 2008), laisse supposer que c'est la pratique de désherbage printanier du maïs qui représente une pratique à risque pour la qualité des eaux de surface. La présence des cultures en fond de vallée ou drainées nécessitant un apport en eau élevé doit en outre être un facteur aggravant.

Le suivi sur le long terme de la contamination permet de comprendre la dynamique de transfert des pesticides à l'échelle d'un bassin versant. La succession des pratiques phytosanitaires et surtout les modifications des homologations nous donnent une indication sur les temps de transfert depuis leur usage jusqu'à leur détection dans les eaux de surface et souterraines.

Les résultats de ce suivi montrent que la pression phytosanitaire exercée sur le bassin versant reste élevée. L'atrazine (herbicide pourtant interdit depuis 2003) et son produit de dégradation, la DEA, ont toujours un taux de quantification de 100 %, de même que pour le métolachlore et le chlortoluron, alors que l'isoproturon ne dépasse plus 10 ng.L⁻¹, quand il est détecté, depuis son interdiction.

De manière générale, les variations infra-annuelles des concentrations dépendent de la période d'application dans l'année. Les fluctuations saisonnières sont très marquées pour le métolachlore (d'un facteur 1000) et sont liées aux usages printaniers alors que l'isoproturon et le chlortoluron sont majoritairement présents en hiver. Une saisonnalité est encore mise en évidence pour l'atrazine et la DEA avec des concentrations légèrement plus élevées en été, lorsque la contribution des eaux souterraines au débit du cours d'eau est la plus importante, c'est-à-dire pendant les étiages. Cette évolution montre que ces résidus sont progressivement lessivés et que la nappe devient la principale source de contamination des cours d'eau. Pourtant, nous avons pu mettre en évidence que l'usage de spécialités commerciales à base de terbuthylazine apporte également de l'atrazine et de la simazine. Ces nouvelles

sources sont à considérer dans les bilans de transfert. Les ratios métabolite/matière active peuvent être utilisés comme traceurs des échanges à l'interface nappe – rivière. Ces résidus peuvent également servir de traceur des eaux souterraines au débit du cours d'eau. D'autres herbicides utilisés pour le désherbage du maïs sont également détectés lors des périodes de traitement comme la terbuthylazine, le nicosulfuron et la bentazone. Cependant, le faible pourcentage de quantification ne permet pas de calculer des flux d'exportation de façon fiable. L'utilisation de préleveurs passifs dans ce contexte est donc intéressante pour comparer les différents modes d'échantillonnage et vérifier la présence de pesticides à l'état de trace. Sur l'Orgeval, la quantification de 26 composés est possible à partir de l'échantillonnage passif alors que seules 14 substances le sont par l'échantillonnage intégré (Blanchoud et al., 2020).

3. L'axe Seine

Les microcontaminants en phase dissoute

Pour les composés hydrophiles, le gradient de contamination le long de l'axe Seine montre une évolution très marquée de l'amont vers l'aval, avec un maximum de contamination à Triel (Figure 33). Sur 67 substances recherchées, 14 n'ont jamais été détectés en prélèvement ponctuel. Cependant, le nombre de substances détectées augmente avec l'usage de POCIS et une seule substance, l'irgarol, n'a jamais été détectée. A Marnay, la contamination est minimale, même pour les pesticides. A Bougival, Triel et Poses, l'influence de l'agglomération parisienne est marquée par des concentrations élevées en antibiotiques (amoxicilline) et médicaments (paracétamol, metformine et guanyl urée) (Figure 34).

Contrairement aux bassins amonts comme l'Orgeval, la contamination par les pesticides reste minoritaire au regard de la contamination liée à l'empreinte urbaine. Seul le chlortoluron, herbicide employé sur céréales d'hiver, dépasse 200 ng.L⁻¹ lors de la campagne de décembre 2021 (Figure 34).

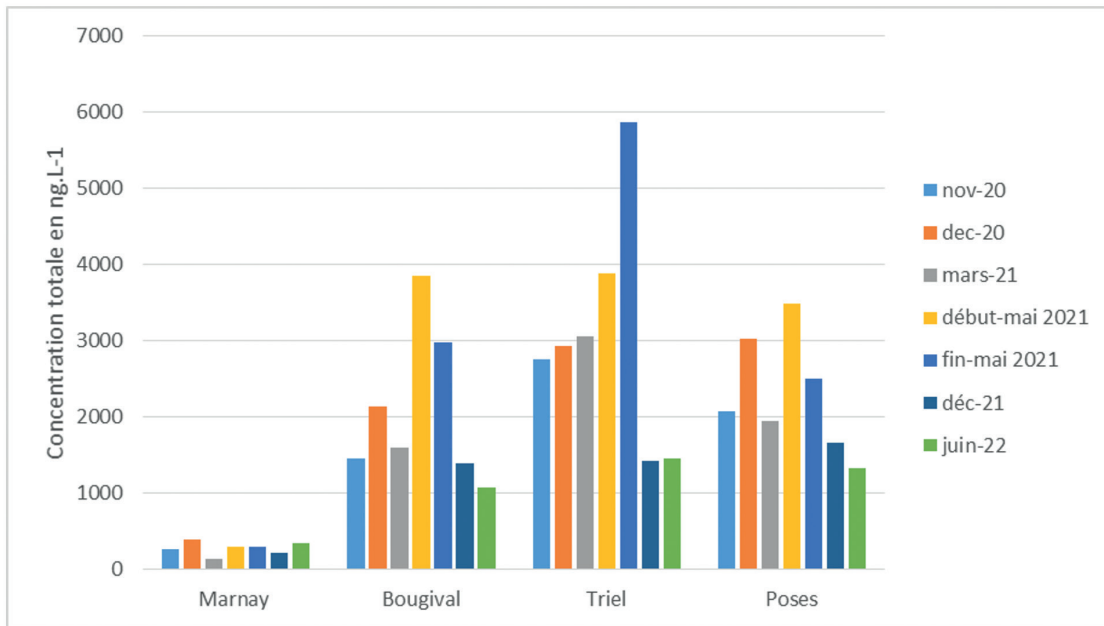


Figure 33 : Concentration cumulée des composés hydrophiles (pesticides, antibiotiques, médicaments) le long de l'axe Seine.

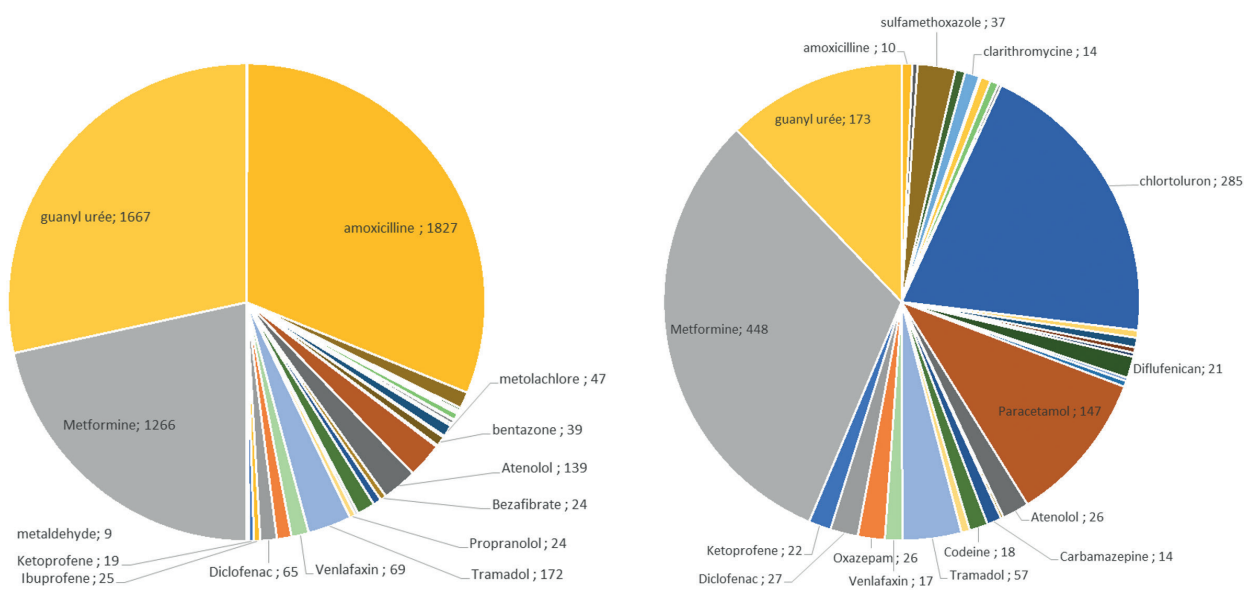


Figure 34 : Concentration des composés hydrophiles (en ng.L⁻¹) à Triel en début mai 2021 (à gauche) et en décembre 2021 (à droite).

Les concentrations des composés hydrophobes présentent une dynamique différente des hydrophiles. A Marnay, les concentrations sont à nouveau les plus faibles, quelles que soient les campagnes, mais le contraste avec les stations

aval est moins grand par rapport aux composés hydrophiles. En effet, excepté pour la campagne de novembre 2020, les concentrations cumulées observées sur tous les sites ne dépassent pas 1500 ng.L⁻¹ (Figure 35).

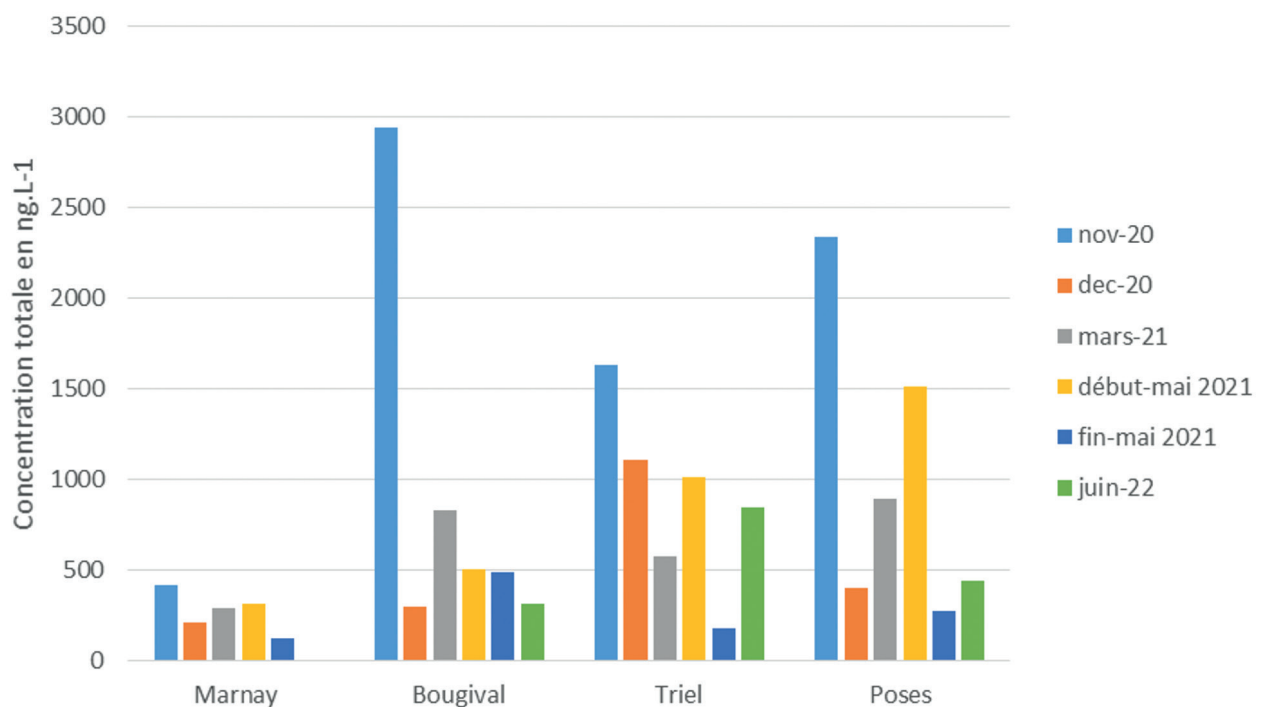


Figure 35 : Concentration cumulée des composés hydrophobes (phtalates, HAPs, PCBs, pesticides, PBDE, organochlorés) le long de l'axe Seine.

En novembre 2020, la composition de l'eau est très marquée par la présence de DEHP dans tous les échantillons. La présence de ce phtalate s'accompagne de DiBP, DNBP et BBP (Figure 36), ils présentent les fréquences de détection et les concentrations les plus élevées, excepté en juin 2022 où le DEET, un répulsif antimoustique très répandu en France, devient majoritaire avec une concentration de 540 ng.L⁻¹ à Triel. LE DEET est le N,N-Diethyl-M-Toluamide, un composé classé dans les composés biocides. Chez l'homme exposé par voie cutanée, le DEET est rapidement

métabolisé et excrété sur la base d'échantillons d'urine collectés sur 5 jours. Des études cliniques montrent que moins de 20 % de DEET sont absorbés chez l'homme en 5 jours après application cutanée de DEET (INRS, 2014). Il est donc peu probable que ces concentrations proviennent des eaux usées. Ce produit étant un composé semi-volatil (0,11 Pa à 20 °C), il est alors probable qu'il provienne directement du lessivage atmosphérique à une période maximale d'utilisation par la population.

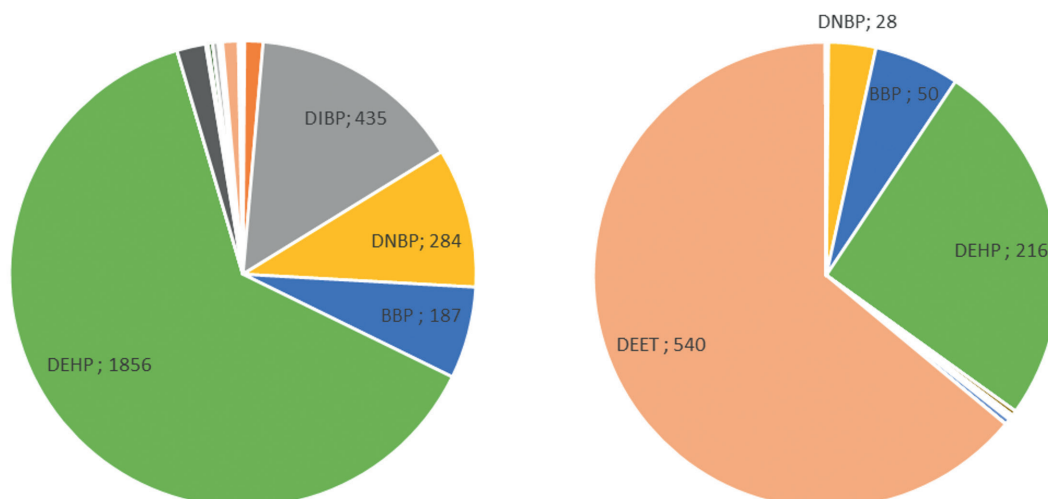


Figure 36 : Concentration des composés hydrophobes (en ng.L⁻¹) à Bougival en novembre 2020 (à gauche) et à Triel en juin 2022 (à droite).

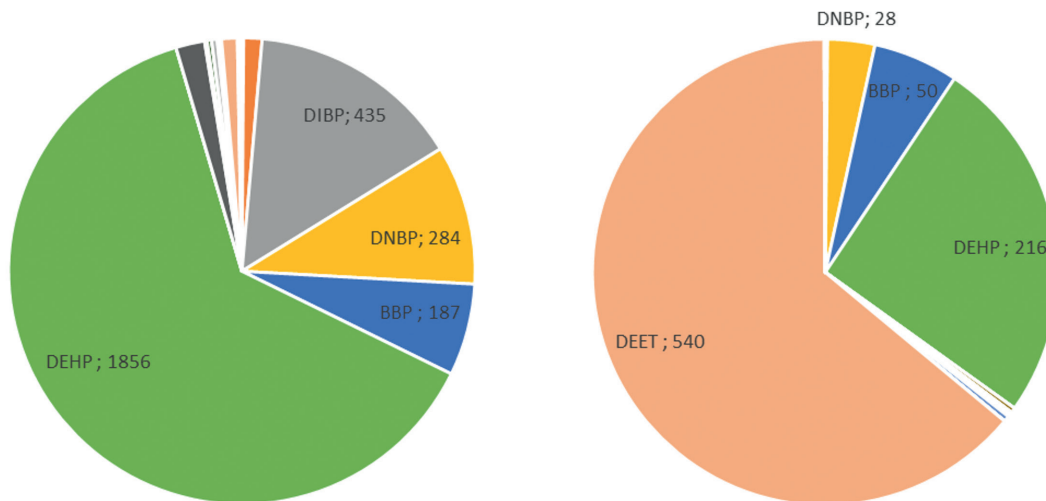


Figure 37 : flux de la somme des familles de composés en g.j⁻¹.

Les calculs de flux nous permettent de hiérarchiser l'exportation des composés en limitant les effets liés aux conditions hydrologiques. En effet, en fonction des sources et modes de transfert, les rejets sont soit dilués par les événements pluvieux, soit au contraire les microcontaminants sont lessivés depuis des zones de stockage.

Les substances les plus présentes sont par ordre décroissant : les médicaments, les phtalates, les antibiotiques, les pesticides, les HAPs et les PCBs (Figure 37).

Les médicaments et les antibiotiques sont principalement rejetés après traitement en STEP où les substances les moins persistantes sont dégradées et les plus hydrophobes sont retenues. Les quantités de metformine prescrites (antidiabétique utilisé en continu par les patients) ne sont pas sujettes à fluctuation, ce soit donc les conditions de transfert qui peuvent modifier le flux d'exportation. Les flux les plus faibles sont calculés en juin 2022, quand le débit est le plus faible et les températures plus élevées. Ces conditions sont favorables à la dégradation dans la colonne d'eau : condition de biodégradation favorable et augmentation du temps de transfert. Ce constat est observable aussi de façon surprenante pour les antibiotiques en décembre 2021.

Les flux de pesticides augmentent logiquement depuis l'amont jusqu'à Poses. Ils sont maximaux lors de la campagne de décembre 2021 en lien avec la concomitance de l'usage de chlortoluron sur céréales d'hiver avec des flux d'eau importants. Le métolachlore est quant à lui associé à de plus faibles débits en période printanière.

Dans le cas des HAPs, PCBs et les phtalates, les exportations sont également majoritairement mesurées en décembre 2021, c'est-à-dire quand la Seine est en crue. Les flux ne sont cependant pas maximaux à l'aval. Ces substances plutôt hydrophobes ne sont pas naturellement présentes dans la phase dissoute, mais les conditions météorologiques sont propices au lessivage des HAPs présents dans l'atmosphère en période d'utilisation du chauffage urbain et des chaussées imperméables de l'agglomération parisienne sur lesquelles se déposent les HAPs issus du trafic automobile. Les sources de PCBs sont marginales, mais ils persistent dans les sédiments qui sont susceptibles d'être remis en suspension lors des crues. La présence de phtalates semble suivre cette dynamique avec des flux exportés hivernaux maximaux, mais d'autres sources urbaines diffuses sont possibles.

L'empreinte urbaine de l'agglomération parisienne explique l'évolution de la contamination le long de l'axe Seine avec notamment des concentrations élevées en médicaments et antibiotiques issus des stations d'épuration et des phtalates. D'autres substances sont également détectées temporairement en fonction des usages sur le bassin. Marnay est un site de référence avec une influence agricole plus faible que ce que l'on peut observer en Marne, les pesticides étant plutôt présents à partir de Bougival. Outre la variabilité saisonnière des sources de contamination, les conditions météorologiques influencent ce transport avec une dégradation potentielle lors de débit faible et une température supérieure à 20 °C et la remise en suspension de contaminants historiques lors de crues.



Les nanoparticules

Tout au long de la campagne d'échantillonnage de 2020, le débit de la rivière Seine est resté relativement stable, avec des valeurs inférieures à la moyenne autour de $216 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à Paris. Des schémas de débit similaires ont été observés pour ses affluents, avec une moyenne d'environ $60 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ chacun. Par conséquent, les concentrations de colloïdes ont été mesurées dans des conditions stables le long de la Seine et à ses confluences en novembre et décembre 2020. Les flux de mélange conservatif théoriques ont été calculés en additionnant simplement le flux de chaque affluent avant mélange avec le flux de la Seine également avant mélange. Ces flux calculés sont représentés en rouge dans la Figure 38.

Les flux colloïdaux mesurés (en bleu) sont restés assez constants à chaque site d'échantillonnage, allant de $0,1$ à $10 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ ou de 10^{12} à 10^{14} particules $\cdot \text{s}^{-1}$ de l'amont à l'aval de la Seine. Pendant la période d'échantillonnage dans la Seine, les flux colloïdaux semblent résulter d'un mélange conservatif entre le cours principal et ses affluents. La différence entre les flux théoriques et réels à Bougival peut s'expliquer par la présence d'une écluse au niveau du site

d'échantillonnage. Dans notre cas, le mélange conservatif des fractions colloïdales lors de la fusion de deux rivières peut se produire parce que les deux rivières présentent des caractéristiques colloïdales similaires. Cette similitude permet ainsi aux fractions colloïdales de se mélanger de manière conservatrice sans subir de changements significatifs tels que l'agrégation, la dissolution ou la transformation. De plus, le mélange conservatif peut être facilité par la domination des processus physiques comme l'advection, ou encore sur les processus chimiques comme l'agrégation ou la précipitation (Brant et al., 2007). Lorsque les conditions environnementales, telles que le pH, la température et la force ionique, restent relativement stables pendant le mélange, les particules colloïdales sont moins susceptibles de subir des réactions chimiques ou des transformations. En outre, ici, la distance de mélange entre les deux rivières peut être courte par rapport à l'échelle temporelle des processus colloïdaux, les particules colloïdales peuvent ne pas avoir suffisamment de temps pour subir des changements significatifs avant d'atteindre l'équilibre, conduisant à un mélange conservatif. Enfin, le mélange conservatif peut également résulter d'interactions limitées des particules colloïdales avec des substances dissoutes ou des surfaces solides présentes dans la zone de

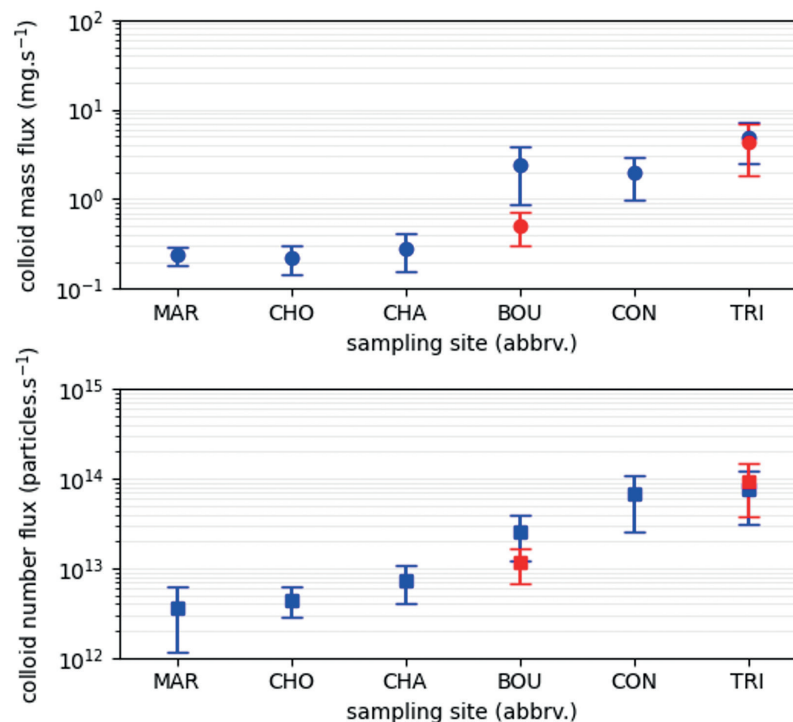


Figure 38 : Flux moyen de colloïdes (en masse et en nombre) à Marnay-sur-Seine (MAR), Choisy-Le-Roi (CHO), Champigny-sur-Marne (CHA), Bougival (BOU), Conflans-Sainte-Honorine (CON) et Triel-sur-Seine (TRI) entre novembre et décembre 2020. Les points bleus correspondent au flux colloïdal réel à chaque site d'échantillonnage. Les points rouges représentent le flux colloïdal théorique, tenant compte exclusivement du mélange conservatif ; issue de Wang (2024).

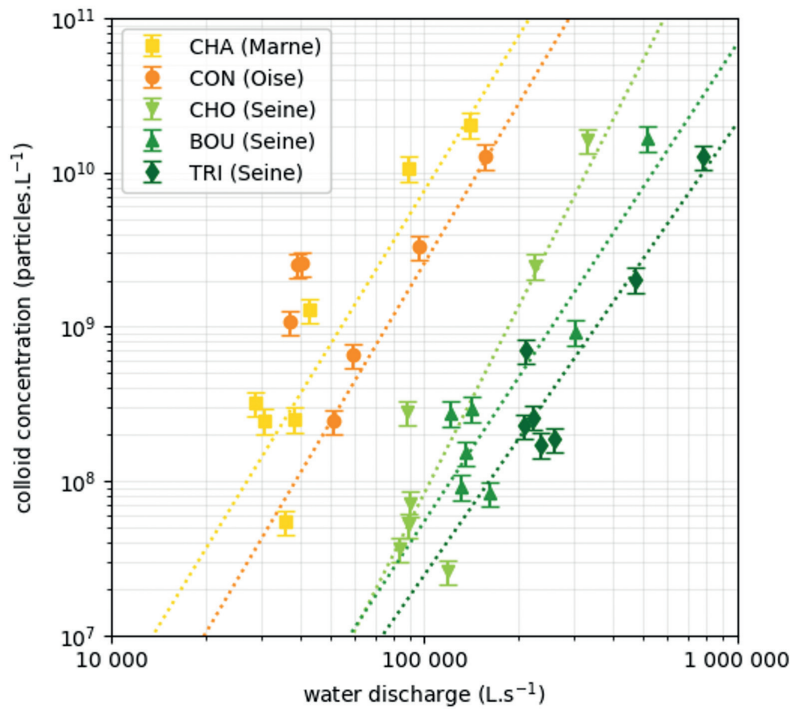


Figure 39 : Concentration de colloïdes par rapport au débit de l'eau dans des conditions de régime normal pour les tributaires Champigny-sur-Marne et Conflans-Sainte-Honorine, ainsi que pour les échantillons de la Seine à Choisy-le-Roi, Bougival et Triel-sur-Seine entre 2020 et 2023 ; issue de Wang (2024).

mélange, réduisant la probabilité de processus de sorption ou d'échange qui modifieraient leur comportement (Guinoiseau et al., 2016).

De 2020 à 2023, le débit de l'eau de la Seine a fluctué entre un débit bas (< 292 m³.s⁻¹) et un débit élevé (> 292 m³.s⁻¹) généralement en hiver. Des schémas de débit similaires ont été observés pour les rivières de la Marne et de l'Oise. La relation entre le débit de l'eau et le nombre de colloïdes dans nos rivières est illustrée dans la Figure 39. La concentration (C) est généralement liée au débit (Q) par la relation empirique concentration-débit (C-Q), exprimée par $C=aQ^b$, avec a et b les constantes d'ajustement. Dans l'échelle log(C)-log(Q), cette relation C-Q est convertie en une droite avec une pente b, qui fournit des informations sur le comportement du composé étudié dans un bassin donné. Si la concentration augmente avec l'augmentation du débit (b>0), le composé présente un comportement d'enrichissement. À l'inverse, si la concentration diminue avec l'augmentation du débit (b<0), le composé présente un comportement de dilution. Si la concentration reste constante (b≈ 0), le comportement est appelé chémostatique. Les rivières Seine, Marne et Oise ont toutes une pente positive, ce qui signifie que les rivières drainent

plus de colloïdes à des débits plus élevés. La similitude de composition entre les sédiments et les colloïdes suggère que les colloïdes peuvent provenir des mêmes sources et processus qui génèrent les sédiments, faisant d'eux un sous-ensemble plus fin de la catégorie plus large des matériaux sédimentaires. L'érosion des berges des rivières, y compris la corrosion et les glissements, est étroitement liée au transport et au dépôt des sédiments et est contrôlée par le débit de la rivière et les conditions de précipitation. Les colloïdes seraient affectés de la même manière que les sédiments. Des débits plus élevés entraînent une érosion accrue des berges et du lit de la rivière, ce qui entraîne un transport plus important des sédiments en suspension. De même, les colloïdes, en raison de leur taille de grain plus fine, sont plus facilement maintenus en suspension à des débits plus élevés, entraînant une concentration plus élevée de colloïdes dans la colonne d'eau.

Dans l'ensemble, les colloïdes naturels dominent le système. Des clusters de carbonates naturels et de type argileux ont été identifiés dans la Seine et ses affluents, les rivières Marne et Oise, ce qui correspond au contexte géologique régional, constitué d'une combinaison de calcaire, d'argiles et de sables déposés. Des distributions

et des compositions similaires des colloïdes permettent un mélange conservatif entre la Seine et ses affluents sans subir d'agrégation, de dissolution ou de transformation significative. La composition similaire des sédiments et des colloïdes suggère que les colloïdes peuvent être un sous-ensemble plus fin des sédiments. Le flux de colloïdes semble être principalement contrôlé par le débit de l'eau, similaire à l'altération et à l'érosion qui forment les sédiments. Lors des inondations, la concentration en nombre de colloïdes est diluée, mais la distribution et la composition des colloïdes sont préservées.

Les microplastiques

Concentrations de microplastiques sur l'axe Seine

Les concentrations de MP (> 25 µm, particules.m⁻³) le long de l'axe Seine pour les 4 campagnes réalisées (07/2021, 11/2021, 02/2022, 07/2022) sont illustrées Figure 40. Les stations sont représentées selon leur distance à la source de la Seine ou la distance de la confluence pour le cas de la Marne (en km). Les concentrations individuelles par polymère sont également spécifiées.

Une forte variabilité des concentrations est observée dans le temps et l'espace. Sur l'ensemble des échantillons, les concentrations fluctuent entre 14 et 4667 particules.m⁻³, avec une concentration moyenne et une médiane respectivement égales à 986 et 632 particules.m⁻³.

Malgré cette variabilité, un profil des concentrations similaire ou proche semble se dégager pour les quatre campagnes. Comme attendu suite à la faible pression urbaine, les concentrations les plus faibles ont été observées à Marnay, site le plus en amont (19, 128, 97, 14 particules.m⁻³). Ces concentrations semblent augmenter fortement au voisinage des tissus urbains denses, mais aucune tendance claire entre l'amont et l'aval immédiat de Paris ne peut être précisée. Selon la campagne, les concentrations maximales peuvent être observées dès l'entrée de l'agglomération parisienne (Alfortville) ou plus en aval de l'agglomération parisienne (Bougival ou Triel-sur-Seine). Pour 3 des 4 campagnes, des concentrations plus faibles que celles observées en zone urbaine dense sont observées à Poses.

Globalement, les résultats, à l'instar des données antérieures (Treilles et al. (2022); Dris et al. (2015)), illustrent une différence de concentrations entre les sites de Marnay et Poses comparativement aux concentrations observées au sein des tissus urbains, mais aucun gradient de concentration au sein de la zone parisienne ne peut être mis en évidence. Les fortes variations temporelles et spatiales des concentrations de microplastiques observées suggèrent qu'il existerait plusieurs processus, potentiellement complexes, qui conditionnent le transport et le devenir des microplastiques dans la Seine. Une partie de cette variabilité est sans doute à relier à la coexistence de multiples sources de microplastiques le long de la Seine, comme les rejets d'eaux usées, de surverses unitaires de temps de pluie ou d'eaux pluviales, avec des

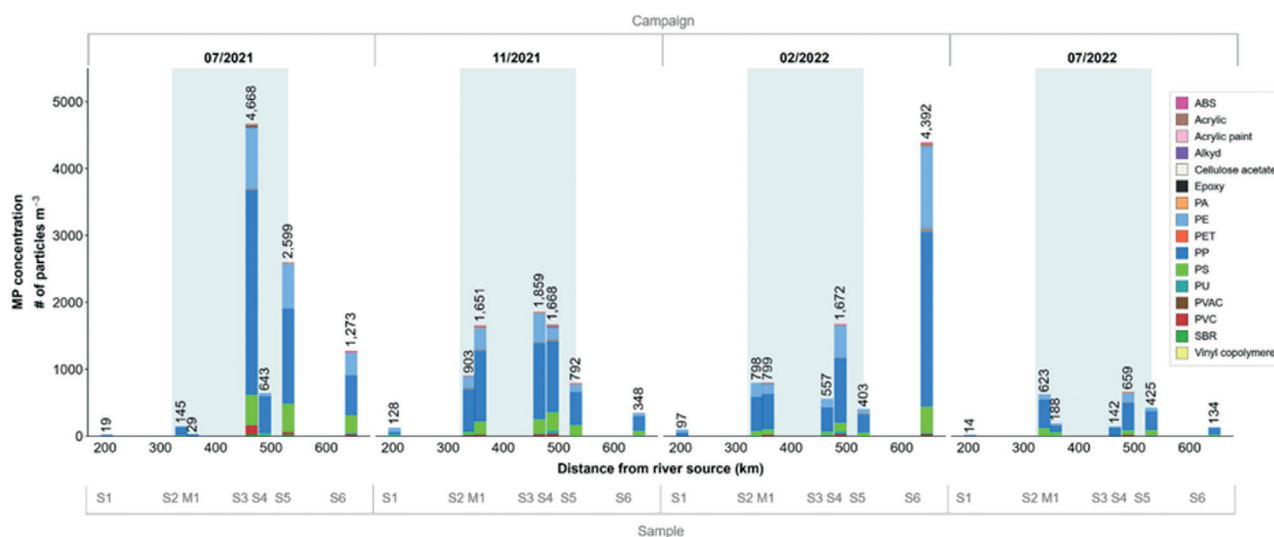


Figure 40 : Concentrations en MP (> 25 µm, particules.m⁻³) le long de l'axe Seine pour les 4 campagnes réalisées. La zone de l'agglomération parisienne est représentée par un rectangle bleu clair.

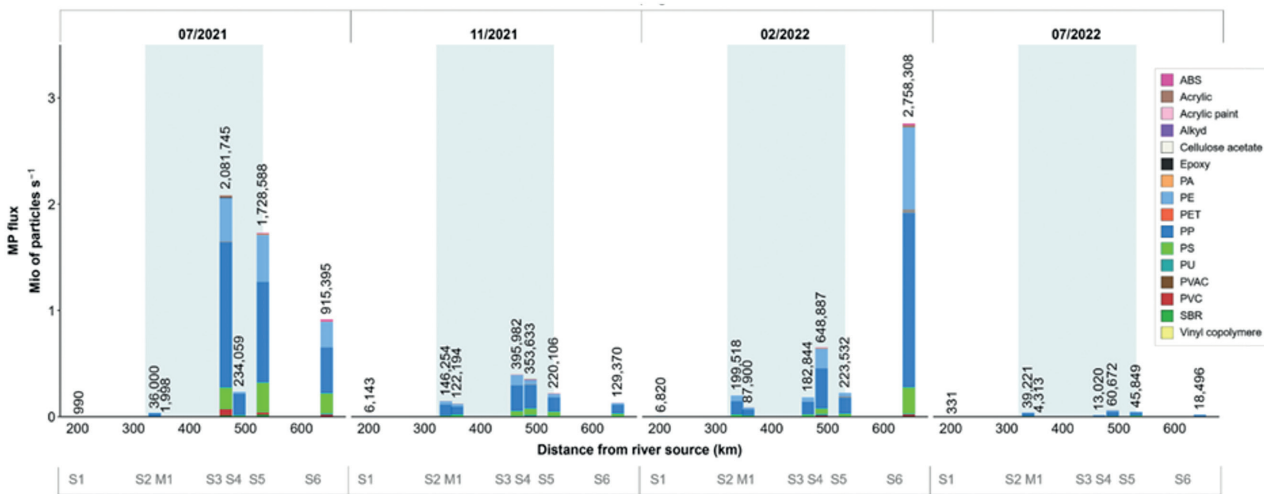


Figure 41 : Flux en MP (> 25 µm, particules.s⁻¹) le long de l'axe Seine pour les 4 campagnes réalisées. Axe des ordonnées en échelle log. La zone de l'agglomération parisienne est représentée par un rectangle bleu clair.

contributions diverses dans le temps. Des sources agricoles sont également possibles. Une partie de cette variabilité pourrait également être liée aux variations de débits de la rivière.

Flux de microplastiques sur l'axe Seine

Sur la base des débits et des concentrations individuelles, les flux ont été évalués (particules.s⁻¹) et sont illustrés Figure 41. Un profil similaire est observé pour les flux de microplastiques sur l'axe Seine, avec les valeurs les plus faibles très en amont de Paris et des flux importants au voisinage de l'agglomération parisienne. Pour trois campagnes sur quatre, les flux à Poses sont inférieurs à ceux évalués à l'aval immédiat de l'agglomération parisienne à savoir Triel-sur-Seine. Sachant qu'environ 100 km séparent les deux stations de Triel-sur-Seine et Poses, cette tendance pourrait s'expliquer par la sédimentation d'une partie des microplastiques de la colonne d'eau et leur piégeage au sein des sédiments et/ou de la charge de fond. La concentration exceptionnellement forte observée à Poses en février 2022 (4667 particules.m⁻³) pourrait être liée au plus faible volume échantillonné (seulement 80 L) sur ce site et pour cette campagne comparativement aux autres stations (entre 200 et 600 L) et/ou à des déversements de rejets urbains de temps de pluie. Une étude menée en parallèle sur les déversoirs d'orage de Clichy et la Briche a démontré que ces rejets urbains étaient particulièrement contaminés en microplastiques, avec des concentrations qui varient entre 67 700 et 392 000 particules.m⁻³, avec une

concentration moyenne proche de 180 000 particules.m⁻³ (n=17, thèse de Minh Trang Nguyen). Cette concentration moyenne est plus de 180 fois supérieure à la concentration moyenne observée en Seine (986 particules.m⁻³). Cette comparaison illustre l'importance de ce type de rejets sur la contamination de la Seine par les microplastiques.

4. Les archives sédimentaires

Au-delà du travail sur l'interface eau/sédiment, ou l'analyse des sédiments en suspension en miroir de la contamination dissoute, les zones d'accumulation de matériels sédimentaires permettent de prélever et analyser des archives sédimentaires, donnant accès de manière sélective à des échantillons qui, une fois datés, sont considérés comme représentatifs de la contamination dissoute de l'époque de leur dépôt. Ces objets d'étude permettent de travailler sur des échelles de temps très variables, de plusieurs centaines de milliers d'années pour des carottes océaniques, au dernier siècle pour les carottes fluviales, avec des résolutions temporelles tout aussi variables.

Les archives sédimentaires sont donc de précieux outils pour évaluer la trajectoire de la qualité chimique du milieu de manière rétrospective pour des périodes durant lesquelles la chimie analytique n'était pas aussi précise qu'actuellement, les analyses de contaminants organiques

s'étant fortement développées depuis les années 1990. Si la réalisation de bilans quantitatifs basée sur ces archives est malaisée, on considère que l'évolution des teneurs sédimentaires est un indicateur de l'évolution de la qualité chimique.

Dans un bassin versant anthropisé comme celui de la Seine, les zones d'accumulation de sédiments dans l'axe fluvial avec une sédimentation continue (i.e. non perturbée) au cours des dernières décennies sont assez rares. Elles peuvent avoir été favorisées par des barrages ou autres installations anthropiques, par des topographies particulières dans le lit majeur, des bras secondaires isolés ou encore par l'accumulation de laisses de crues lors d'épisodes hydrologiques intenses, notamment à proximité des lits majeurs.

Très développées pour les molécules hydrophobes comme les polluants organiques persistants, qui sont principalement transportés par voie particulaire, ou encore pour les contaminations inorganiques comme les éléments trace métalliques, ces approches ont également été appliquées à des contaminants plus hydrophiles, ou amphiphiles dans la cadre du PIREN depuis la phase V.

Parmi les multiples archives prélevées sur le bassin versant de la Seine, dans une logique amont/aval de l'agglomération parisienne, similaire au suivi de la contamination dissoute de l'axe fluvial, on se focalisera ici sur les trajectoires de contamination sur les 70 dernières années pour les différents contaminants évoqués dans ce fascicule et notamment l'impact de l'agglomération parisienne.

Deux archives ont été prélevées en aval de l'agglomération parisienne et en amont du barrage de Poses, le site de la plaine d'inondation de Bouafles, entre 2003 et 2010, ainsi que le site de Vernon, situé sur l'axe fluvial, en 2022. Les datations de ces deux archives ainsi que les données précises sont disponibles par ailleurs et ne seront pas détaillées ici, mais ont été déterminées à travers des teneurs en deux isotopes le Cs¹³⁷ et le Pb²¹⁰ permettant ensuite de réaliser les modèles d'âge (Ayrault et al., 2020; Thiebault et al., 2023). Dater les dépôts sédimentaires est indispensable à l'objectif de reconstruction de la qualité chimique.

L'un des objectifs de recarotter une archive à l'aval de l'agglomération parisienne était notamment d'aborder des

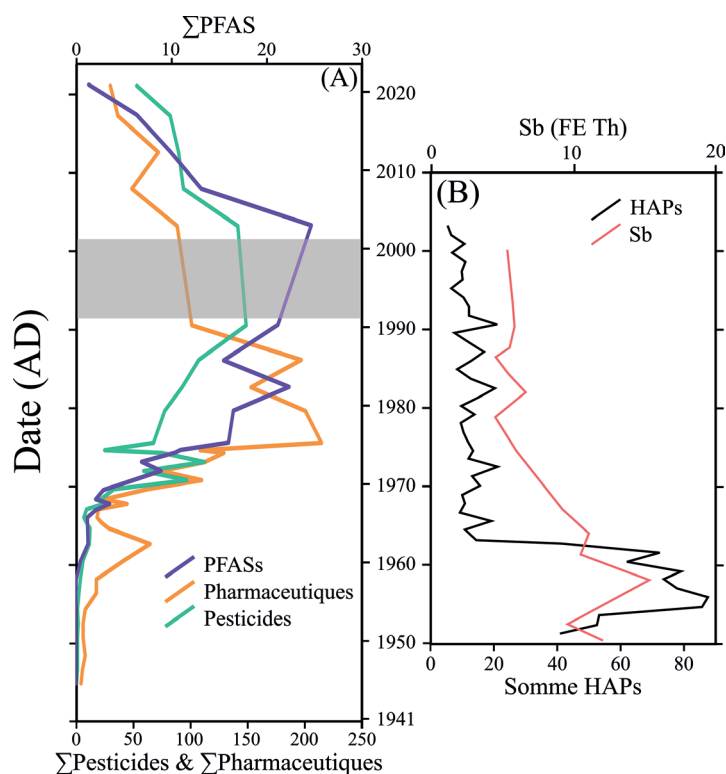


Figure 42 : Teneurs cumulées en PFAS, Pesticides, Produits pharmaceutiques (Pharms.) et HAPs en ng.g⁻¹ de sédiment sec et en Antimoine (Sb) le facteur d'enrichissement corrigé au Th, pour les archives de Vernon (A) et Bouafles (B), la zone grise marque le hiatus sédimentaire.

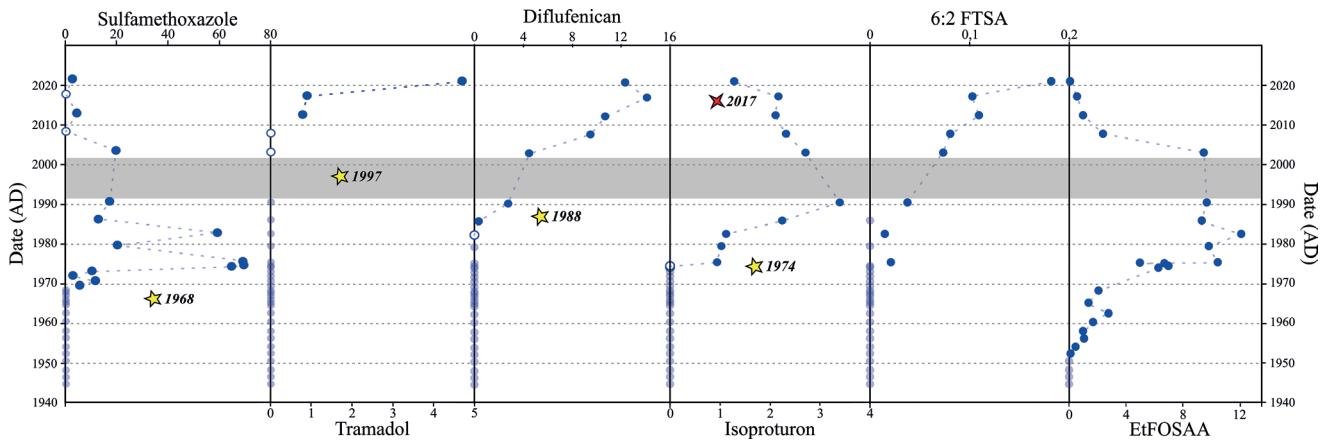


Figure 43 : Teneurs en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de sédiments secs pour six molécules (deux produits pharmaceutiques, le sulfaméthoxazole et le tramadol, deux pesticides, le diflufenican et l'isoproturon, et deux PFAS, le 6 :2 FTSA et l'EtFOSAA), l'étoile représente la date de mise sur le marché quand cette dernière est connue, la zone grise marque le hiatus sédimentaire.

contaminations nouvellement recherchées dans le cadre du programme, ainsi que de mettre à jour les trajectoires de contamination sur les années les plus récentes. En effet, et fort logiquement, la période couverte par l'archive de Bouafles (1945-2006) est moins développée que celle de l'archive de Vernon (1941-2022).

Les évolutions globales des différents contaminants considérés sont toutes identiques, avec une phase d'augmentation des teneurs, suivies par un étalement plus ou moins long des teneurs avant une diminution (Figure 42). On observe donc que, quels que soient les composés considérés, la tendance globale est à l'amélioration sur les années les plus récentes. La principale différence entre les différents contaminants considérés est la période de contamination maximale, avec du plus ancien au plus récent, trois moments de bascule, autour de 1960 pour les HAPs et l'antimoine, autour de 1980 pour les produits pharmaceutiques, et de 2005 pour les PFAS et les pesticides.

Pour les contaminants plutôt historiques, comme les HAPs, on observe une diminution nette de la contamination sédimentaire à partir des années 1960 et demeure assez stables depuis. Cette forte diminution est également liée à un changement de type de HAPs présents dans les sédiments, avec une contribution plus élevée pour les molécules plutôt légères (2/3 cycles) avant les années 1960, et une contribution des molécules à plus de 4 cycles plus significatives depuis, qui sont à la fois moins volatils et plus hydrophobes, ce qui semble indiquer un changement

de source de contamination principale, depuis une **source pétrogénique** vers une source pyrolytique.

La présentation des teneurs cumulées par familles de molécules ne permet pas de représenter la grande diversité des tendances pour les composés individuels, comme montré précédemment pour les HAP. Pour les autres types de composés, les six exemples présentés sur la Figure 43, permettent de mettre en lumière ces contrastes, avec (i) des molécules dont les tendances correspondent aux variations des teneurs cumulées, à savoir des contaminations maximales qui sont passées, et (ii) des molécules dont les teneurs continuent à augmenter sur les années récentes. De manière générale, on observe de prime abord une bonne cohérence entre la première quantification et la date de mise sur le marché des molécules. Cette présentation par composé permet également de modérer les évolutions observées par groupe, avec (i) le fait de ne pas être exhaustif sur toute la diversité des molécules au sein d'une classe, par exemple sur les milliers de PFAS existant, 42 sont analysés, ou 30 produits pharmaceutiques sur les 2800 et (ii) le fait d'invisibiliser des tendances contrastées pour des molécules en particulier. Si l'on observe de plus près ces tendances, on remarque notamment que les molécules mises sur le marché jusqu'aux années 1980 ont des pics de contamination qui semblent passés, tandis que pour les molécules plus récentes, on observe une augmentation de la contamination jusqu'aux niveaux les plus récents.

Or, les dynamiques d'usage, notamment pour les produits pharmaceutiques, sont en très forte augmentation depuis

une cinquantaine d'années, ce qui ne s'enregistre pas systématiquement dans les sédiments. Un point important à noter est que ces molécules sont très rarement interdites contrairement aux autres molécules considérées comme certains pesticides, l'isoproturon ayant été interdit en 2017, ou encore l'EtFOSAA, précurseur du PFOS, dont les usages ont été considérablement restreints en 2003, puis 2009. Pour ces molécules, on observe une bonne adéquation entre la mesure de gestion et l'évolution de la teneur sédimentaire.

A l'inverse, trois molécules démontrent des teneurs en augmentation, à savoir le tramadol, le diflufenican et le 6:2 FTSA. Le tramadol est un analgésique central dérivé de l'opium dont l'usage a décuplé depuis sa mise sur le marché récente, et dont les teneurs sédimentaires ont suivi cette évolution, qui s'est réalisée à un réseau d'assainissement quasi équivalent. Le diflufenican est également un herbicide assez récent, particulièrement hydrophobe, qui est également très problématique, étant le principal critère déclassant de la qualité chimique des masses d'eau du bassin Seine-Normandie sur l'état des lieux 2016-2019. Enfin, le 6:2 FTSA, est un produit dont la contamination augmente de manière régulière depuis le début des années 1990, et la contribution de l'Oise au flux en Seine a été relevée comme majeure dans différents travaux conduits dans le cadre du PIREN. Son usage en substitution au PFOS explique notamment en partie l'effet relais observé à partir des années 2000, bien que les voies de dégradation et l'écodynamique des PFAS demeure complexe.

On peut donc distinguer des facteurs contribuant à l'augmentation des teneurs sédimentaires des molécules, comme les dynamiques d'usage, des usages nouveaux ou de substitutions, et des facteurs limitants comme les restrictions et interdictions. Un autre élément clé sur la période considérée est également la gestion des sources ponctuelles, correspondant aux eaux usées domestiques et industrielles principalement, qui a considérablement évoluée depuis la Seconde Guerre mondiale. On distingue trois temps dans ces évolutions, avec dans un premier temps une augmentation progressive de la collecte à partir de l'après-guerre, puis une augmentation très forte du volume traité à partir des années 1970 (notamment liée à l'augmentation de la capacité de Seine-Aval), puis une évolution des techniques épuratoires à partir du début des années 2000 (Figure 41). Parmi les molécules considérées,

ce sont principalement les produits pharmaceutiques qui sont émis par les sources ponctuelles, ainsi que certains biocides interdits pour les usages agricoles. A ce titre, l'isoproturon est toujours utilisé pour ses propriétés biocides par exemple pour la préservation des matériaux de construction, et c'est donc principalement la source urbaine, et notamment pluviale, qui va contribuer de manière significative aux occurrences environnementales dans le futur alors que l'usage agricole est interdit depuis 2017 (Paijens et al., 2022).

En guise de conclusion, que ce soit pour des molécules dont la contamination maximale a été historique ou est actuelle, on peut considérer que les archives sédimentaires enregistrent ces événements de manière assez rapides et qu'elles sont donc un outil tout à fait pertinent, et probablement le seul disponible, pour évaluer les trajectoires de long-terme de la contamination. S'il demeure à comprendre le lien quantitatif entre la contamination dissoute historique et la contamination particulaire, permettant de normaliser les teneurs en fonction de la géochimie du sédiment, les tendances démontrées apparaissent en cohérence avec d'autres types d'observation. Elles sont globalement rassurantes sur l'évolution de la qualité chimique constatée sur ces 70 dernières années, notamment pour les contaminants plutôt historiques, ou certains dits d'intérêt émergents. Toutefois, les tendances de certaines molécules, pour lesquelles nous n'avons pas d'information sur les évolutions récentes, incitent à la modération de la tendance optimiste qui se dégage, quand bien même elle souligne les efforts entrepris et leurs effets observables, notamment sur la gestion des pressions ponctuelles et l'interdiction de composés problématiques.

Conclusion

La Seine intègre l'ensemble des contaminations agricoles, urbaines ou industrielles du bassin. La connaissance de leurs origines et des voies de transfert permet de mieux appréhender la dynamique de nouvelles substances non recherchées jusqu'à présent. C'est le cas notamment des métabolites générés à partir de ces composés organiques et pour lesquels il n'y a pas ou peu de données sur les risques (éco)toxicologiques. La présence simultanée de toutes ces substances dans l'écosystème Seine a des répercussions qu'il n'est pas possible d'anticiper par des expériences de toxicité classique. Les études conjointes des niveaux

de contamination et du risque associé sont indispensables (cf. le fascicule « Le rôle du biote comme témoin de la qualité de l'eau de la Seine »). Ce lien n'est possible que si on est capable d'identifier toutes les substances dans

le milieu naturel. De nouvelles techniques d'analyse non ciblée permettent de donner une empreinte chimique globale de l'eau. Leur exploitation nécessite cependant la génération de nouvelles banques de données.

L'historique des pressions ponctuelles sur le bassin versant de la Seine est-il intimement lié aux évolutions de l'assainissement. Le système de collecte des eaux usées en agglomération parisienne est très concentré autour des STEUs du SIAAP. Sur les 530 STEUs de la région Île-de-France, les 6 STEUs du SIAAP collectent et traitent environ 80 % du volume collecté. L'ouverture successive de nouvelles tranches sur le site d'Achères, ainsi que des stations de Noisy-le-Grand et Valenton, ont permis de rapprocher les volumes collectés et traités (Figure 44). Les 3 STEUs mises en service le plus récemment (Colombes, Triel puis le Blanc-Mesnil, Figure 44) l'ont été dans le cadre de la déconcentration des traitements et la diminution de la capacité du site d'Achères, donc sans impact majeur sur le volume de collecte. On note également que depuis 2004, la quasi-totalité des eaux sont traitées. Les technologies épuratoires, longtemps focalisées sur la pollution carbonée, ont été adaptées à partir de 2007 avec la mise en place de nouvelles filières de traitement, notamment de biofiltration, pour l'épuration de l'azote. Enfin, on peut également noter, depuis 2001 le traitement par clarifloculation assurant un traitement et une épuration minimale des eaux en excès lors des épisodes pluvieux intenses. La pression diffuse, en termes de volume rejeté dans le traitement, sur le milieu a donc été la plus importante avant 1972, avant une diminution progressive jusqu'en 2004. Depuis lors, tout volume collecté est théoriquement traité, à l'exception d'accidents, ou d'évènements pluvieux intenses générant des surverses.

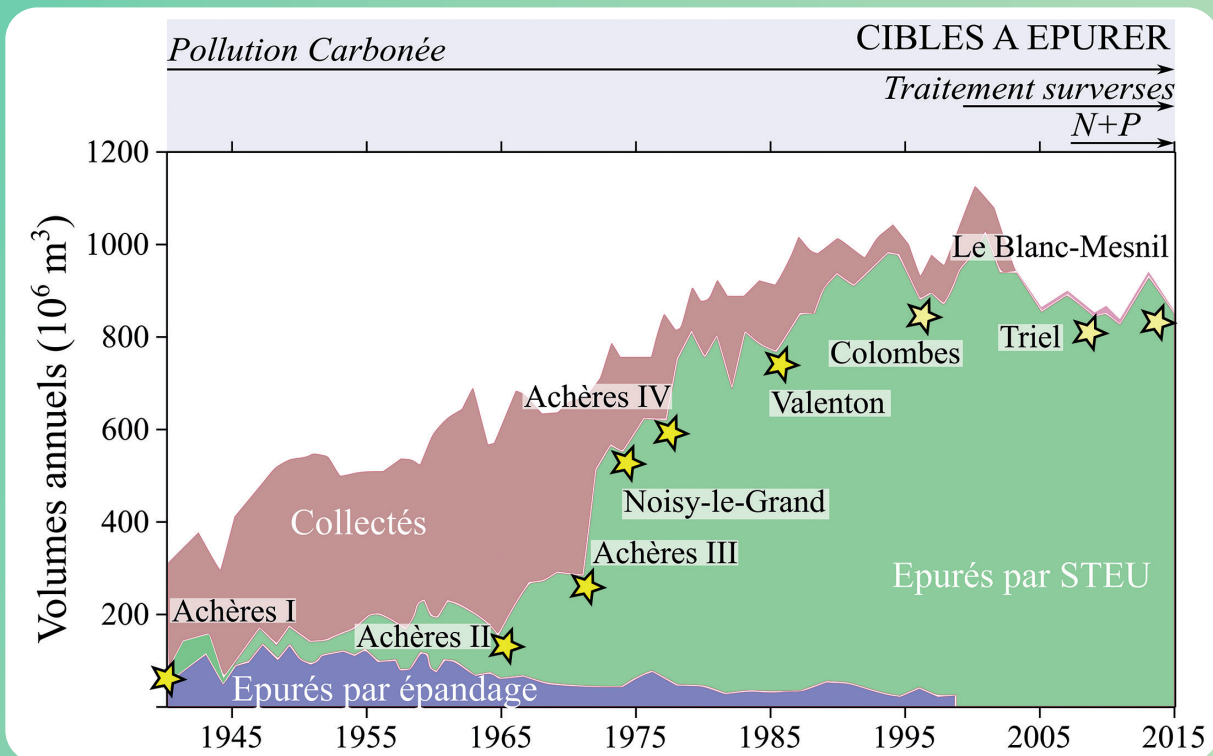


Figure 44. Evolution historique de la collecte et des technologies de traitement des eaux usées utilisées en agglomération parisienne, chaque étoile correspond à la mise en service d'une nouvelle station de traitement des eaux usées (STEUs) (Adapté de Rocher et al., 2017).



Conclusion générale

Depuis 35 ans, les travaux engagés dans le cadre du PIREN-Seine ont permis d'apporter de nombreuses connaissances sur les sources et le devenir environnemental d'une grande variété de microcontaminants au sein de différents compartiments environnementaux. Ce fascicule en a évoqué sept groupes depuis leurs propriétés physico-chimiques et leurs sources jusqu'au niveau de contamination abordé pour les matrices pertinentes avant d'esquisser des bilans quantitatifs à l'échelle du bassin Seine. Ces derniers visent à la fois à proposer un état des lieux de la contamination actuelle ainsi que sa trajectoire temporelle, permise soit par les chroniques de moyen-terme effectuées dans le cadre du programme, soit par l'analyse d'échantillons archivés.

Une qualité chimique qui progresse

La Seine est un fleuve qui est le réceptacle d'une pression anthropique très intense et concentrée au niveau de l'agglomération parisienne, à laquelle s'ajoute de grandes zones agricoles notamment au niveau de la Marne l'un de ses principaux affluents. Si l'on dresse des chroniques sur le temps long, on s'aperçoit que si l'ubiquité des contaminations demeure une réalité, les tendances générales de contamination sont plutôt à l'atténuation. Cette évolution est permise par deux grands processus, (i) l'amélioration continue depuis 35 ans de la collecte et du traitement des effluents domestiques et industriels, ainsi que (ii) des restrictions d'usage et/ou interdictions de molécules problématiques.

Une prise en compte réglementaire hétérogène

L'un des principaux leviers de l'amélioration de la qualité chimique des milieux récepteurs est la réglementation, qui à travers plusieurs directives transcrites dans le droit français, enjoignent les autorités à consentir des actions en ce sens. On peut distinguer 3 pôles principaux, la gestion

des sources ponctuelles, avec une Directive sur les Eaux Résiduaires Urbaines (DERU) qui datait de 1991 mais qui a été révisée au printemps 2024 en ajoutant des actions sur les PFAS, des cibles virales ainsi que des contaminants émergents comme certains produits pharmaceutiques. L'objectif est ici d'aller encore plus loin sur les traitements épuratoires ainsi que sur le diagnostic amont dans une logique pollueur/contributeur. Le deuxième aspect est la directive-cadre sur l'eau avec notamment l'évolution régulière de la liste des molécules sous surveillance, qui font par exemple apparaître depuis peu des métabolites de certains produits pharmaceutiques et de pesticides, problématique encore assez émergente au niveau de la qualité chimique et écotoxicologique. Enfin, le troisième volet est la restriction des usages pour certains molécules et principes actifs. Si la nouvelle mouture de la convention de Stockholm relative aux polluants organiques persistants a été enrichie de deux nouveaux PFAS (le PFHxS et le PFOA) en plus du PFOS dont les usages sont considérablement limités depuis 2009, d'autres autorités contrôlent les produits utilisés dans le cadre agricole par exemple. En 20 ans, différents herbicides ont été successivement interdits, l'atrazine, l'isoproturon en 2017 et c'est le S-Métolachlore qui l'est à son tour en 2024 alors que d'autres sont à nouveau autorisés comme la terbuthylazine depuis 2017.

Or, quel que soit le type de produit regardé, c'est la contamination environnementale observée qui vient questionner les usages avec des prises de décision dont l'objectif est de trouver le bon équilibre entre qualité environnementale et viabilité économique, une gageure.

Des enjeux distincts selon les molécules et les matrices

Ces 40 dernières années ont permis des développements considérables de la chimie analytique tant pour la quantification à l'état de traces des molécules en routine que pour la mise au point de nouveaux outils métrologiques permettant d'abaisser très significativement les limites de détection. On est dès lors en capacité de détecter des molécules quasi-insolubles dans l'eau, peu volatiles dans l'air, et hydrophiles dans les sédiments. L'enjeu autour de la quantification pour chacune de ces matrices permettant de réaliser des états des lieux de contamination par compartiment permet de boucler des bilans massiques améliorant ainsi notre compréhension du devenir environnemental des molécules tout en venant confirmer l'ubiquité des contaminations. L'apparition de techniques analytiques très peu discriminantes, dites non-ciblées, a levé le voile sur l'extrême diversité des agents chimiques, composés parents ou métabolites, présents dans les compartiments environnementaux. Une fois réalisé le constat de la contamination, toujours plus diversifiée du fait de ces nouvelles techniques analytiques, le lien avec la sphère toxicologique et écotoxicologique apparaît indispensable pour associer ces occurrences à des risques effectifs. A ce titre, si l'on se focalise sur l'Homme, l'eau suscite des débats passionnels

quant aux risques d'exposition chimique alors que d'autres matrices, comme l'air ou les matrices solides sont nettement moins documentées de manière systématique, alors que les travaux, notamment du PIREN-Seine, démontrent tout l'intérêt d'investir ces matrices.

De la qualité chimique à la santé environnementale

Ce fascicule sur la microcontamination du bassin de la Seine, à la suite de ces deux prédécesseurs, met en relief les avancées significatives sur la compréhension des flux et devenir d'une très grande diversité de microcontaminants organiques et inorganiques dans la bassin versant de la Seine, avec une focale particulière sur : (i) des sites ateliers (Orgeval, Orge) permettant d'appréhender les processus physico-chimiques d'atténuation des contaminations sur des systèmes mieux maîtrisés, et (ii) sur le corridor fluvial de la Seine avec notamment l'impact de l'agglomération parisienne sur les dynamiques de contamination. A la suite de ces 35 années de travail collaboratif, le collectif PIREN-Seine est en mesure de proposer des bilans massiques pour de nombreux microcontaminants, au sein de matrices contrastées. Ceci constitue une base de données d'intérêt général à au moins deux titres, (i) l'information aux gestionnaires sur l'état chimique de la Seine, en complément des suivis réglementaires effectués au niveau national, permettant de mettre en avant des nouvelles contaminations et d'envisager des voies d'atténuation, et (ii) fournir un substrat aux travaux adressant la qualité environnementale non seulement sous l'angle de sa contamination, mais également des risques associés à celle-ci pour les biocénoses.



Références



- ▶ Alliot F., Chevreuil M., Goutte A. 2018. Application of a silicone rubber passive sampling technique for monitoring dissolved phase concentrations of Semi Volatile Organic Compounds in the water of the Marne River basin, France. SETAC Europe 2018, Rome, May 14-18, 2018.
- ▶ ANSM, 2014. Analyse des ventes de médicaments en France en 2013, Available from : http://ansm.sante.fr/content/download/64305/824219/version/2/file/ANSM_Analyse-Ventes-Medicaments_2013.pdf.
- ▶ Arinaitwe, K., Koch, A., Taabu-Munyaho, A., Marien, K., Reemtsma, T., Berger, U., 2020. Spatial profiles of perfluoroalkyl substances and mercury in fish from northern Lake Victoria, East Africa. *Chemosphere* 260, 127536.
- ▶ Atmo Hauts-de-France 2017. Perturbateurs endocriniens : Surveillance dans l'air des départements du Nord et du Pas-de-Calais 2016-2017, n°n° 05/2016/PDES, 100 p.
- ▶ Atmo Picardie 2016. Etude des perturbateurs endocriniens dans l'air en Picardie, n° FVEN001/008/2015/R, 91 p.
- ▶ Ayrault, S., Meybeck, M., Mouchel, J.-M., Gaspéri, J., Lestel, L., Lorgeoux, C., Boust, D., 2020. Sedimentary Archives Reveal the Concealed History of Micropollutant Contamination in the Seine River Basin, in: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1-32. https://doi.org/10.1007/698_2019_386.
- ▶ Ayrault, S., Senhou, A., Moskura, M., Gaudry, A., 2010. Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France. *Atmospheric Environment* 44, 3700-3707. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.035>.
- ▶ Azimzada, A., Jreije, I., Hadioui, M., Shaw, P., Farner, J.M., Wilkinson, K.J., 2021. Quantification and Characterization of Ti-, Ce-, and Ag-Nanoparticles in Global Surface Waters and Precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 55, 9836-9844. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00488>.
- ▶ Babut, M., Labadie, P., Simonnet-Laprade, C., Munoz, G., Roger, M.-C., Ferrari, B.J.D., Budzinski, H., Sivade, E., 2017. Per- and poly-fluoroalkyl compounds in freshwater fish from the Rhône River: Influence of fish size, diet, prey contamination and biotransformation. *Science of The Total Environment* 605-606, 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.111>.
- ▶ Baran, N., Surdyk, N., Auterives, C., 2021. Pesticides in groundwater at a national scale (France): Impact of regulations, molecular properties, uses, hydrogeology and climatic conditions. *Science of The Total Environment* 791, 148137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148137>.
- ▶ Baratelli, F., Parlanti, E., Flipo, N., Garnier, J., Guillon, S., Jost, A., Rivière, A., Sourzac, M., Mercier, B., Martinez, A., Nespoulet, R., Eschbach, D., Mouchel, J.-M., Varrault, G., 2021. Campagnes de prélèvements multi-traceurs pour la caractérisation hydro-biogéochimique de la plaine alluviale de la Bassée.
- ▶ Barjhoux, I., 2016. Approche intégrée pour l'évaluation de la qualité de l'axe Seine. Dans « Ecologie et écotoxicologie », in : Rapport PIREN-Seine de synthèse de phase VI.
- ▶ Bar-On, Y. M., Phillips, R., and Milo, R. 2018. The biomass distribution on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 115, 6506-6511. doi : 10.1073/pnas.1711842115.
- ▶ Biaudet, H. 2018. Mise en place de la surveillance biote dans les milieux aquatiques : Propositions de limites de quantification - Rapport AQUAREF - 47 p.

- Björlenius, B., Ripszám, M., Haglund, P., Lindberg, R.H., Tysklind, M., Fick, J., 2018. Pharmaceutical residues are widespread in Baltic Sea coastal and offshore waters – Screening for pharmaceuticals and modelling of environmental concentrations of carbamazepine. *Science of The Total Environment* 633, 1496–1509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.276>.
- Blanchoud H., Schott C., Tallec G., Queyrel W., Gallois N., Habets F., Viennot P., Ansart P., Desportes A., Puech T. 2021. How should agricultural practices be integrated to understand and simulate long-term pesticide contamination in the Seine River basin? In : Flipo N., Labadie P., Lestel L. (Eds.), *The Seine River basin*, *Hdb Env Chem* (2021) 90: 141–162, https://doi.org/10.1007/698_2019_385.
- Blanchoud, H., Tallec, G., Desportes, A., Ansart, P., 2018. Suivi à long terme des pesticides pour la compréhension de leurs processus de transfert à l'échelle du bassin versant. *PIREN-Seine*. <https://doi.org/10.26047/PIREN.RAPP.ANN.2018.VOL31>.
- Bland, G.D., Battifarano, M., Pradas del Real, A.E., Sarret, G., Lowry, G.V., 2022. Distinguishing Engineered TiO₂ Nanomaterials from Natural Ti Nanomaterials in Soil Using spICP-TOFMS and Machine Learning. *Environ. Sci. Technol.* 56, 2990–3001. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02950>.
- Boët, P., Belliard, J., Berrebi-dit-Thomas, R., Tales, E., 1999. Multiple human impacts by the City of Paris on fish communities in the Seine river basin, France, in: Garnier, J., Mouchel, J.-M. (Eds.), *Man and River Systems*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 59–68. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2163-9_7.
- Botta F. 2009. Modélisation du transfert de pesticides dans les bassins versants : prise en compte du ruissellement en milieux agricole et urbain. Thèse de doctorat de l'EPHE, 249 p.
- Bouzid, N., Anquetil, C., Dris, R., Gasperi, J., Tassin, B., Derenne, S., 2022. Quantification of Microplastics by Pyrolysis Coupled with Gas Chromatography and Mass Spectrometry in Sediments: Challenges and Implications. *Microplastics* 1, 229–239. <https://doi.org/10.3390/microplastics1020016>.
- Brant, J., Labille, J., Bottero, J.-Y., Wiesner, M., 2007. Nanoparticle transport, aggregation, and deposition. *Environmental Nanotechnology* 231–294.
- Brunn, H., Arnold, G., Körner, W., Rippen, G., Steinhäuser, K.G., Valentin, I., 2023. PFAS : forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites. *Environ Sci Eur* 35, 20. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>.
- Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Laganis, E., Adamsky, F., 2021. Identification and classification of commercially relevant per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS). *Integrated Environmental Assessment and Management* 17, 1045–1055. <https://doi.org/10.1002/ieam.4450>.
- Chen N., Valdes D., Marlin C., Pierre Ribstein P., Alliot F., Aubry E., Blanchoud H. 2019. Transfer and degradation of the common pesticide atrazine through the unsaturated zone of the Chalk aquifer (Northern France). *Environmental Pollution*, 255, Part 1, 113125.
- Chen, J.-B., Gaillardet, J., Bouchez, J., Louvat, P., Wang, Y.-N., 2014. Anthropophile elements in river sediments: Overview from the Seine River, France. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 4526–4546. <https://doi.org/10.1002/2014GC005516>.
- Chevreuil, M., 2009. La micropollution organique dans le bassin de la Seine : maîtriser l'impact des molécules créées par l'homme, Programme PIREN-Seine. Agence de l'eau Seine-Normandie, Nanterre.
- Chow, R., Scheidegger, R., Doppler, T., Dietzel, A., Fenicia, F., Stamm, C., 2020. A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends. *Water Research X* 9, 100064. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100064>.
- Ciszewski, D., Grygar, T.M., 2016. A Review of Flood-Related Storage and Remobilization of Heavy Metal Pollutants in River Systems. *Water Air Soil Pollut* 227, 239. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2934-8>.

- Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Tassin, B., 2009. Alkylphénols et bisphénol A dans le bassin de la Seine : Évolution des concentrations et des flux de Marnay à Poses, in : Rapport PIREN-Seine de phase V.
- Clarkson, M.O., Poulton, S.W., Guilbaud, R. and Wood, R.A. Assessing the utility of Fe/Al and Fe-speciation to record water column redox conditions in carbonate-rich sediments. *Chemical Geology* 382 (2014) 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.031>.
- Costerton, J. W., Lewandowski, Z., Caldwell, D. E., Korber, D. R., and Lappin- Scott, H. M. 1995. Microbial biofilms. *Annu. Rev. Microbiol.* 49, 711–745. doi: 10.1146/annurev.mi.49.100195.003431.
- Da Costa, C., Colin, Y., Debret, M., Copard, Y., Gardes, T., Jacq, K., Ayrault, S., Berthe, T., 2023. Shifts in sediment bacterial communities reflect changes in depositional environments in a fluvial context. *Science of The Total Environment* 885, 163890. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163890>.
- Desmau M., Carboni A., Le Bars M., Doelsch E., Benedetti M.F., Auffan M., Levard C., Gélabert A. 2020. How microbial biofilms control the environmental fate of engineered nanoparticles?, *Frontiers in Environmental Science*, 8, 82, doi: 10.3389/fenvs.2020.00082.
- Desmau M., Gélabert A., Levard C., Ona-Nguema G., Vidal V., Stubbs J.F., Eng P.J., Benedetti M.F. 2018. Dynamics of silver nanoparticles at the solution/biofilm/mineral interface, *Environmental Science: Nano*, 5, 2394-2405.
- Dinh, Q., Moreau-Guigon, E., Labadie, P., Alliot, F., Teil, M.-J., Blanchard, M., Eurin, J., Chevreuril, M., 2017. Fate of antibiotics from hospital and domestic sources in a sewage network. *Science of The Total Environment* 575, 758–766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.118>.
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Tassin, B., 2018. Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: Sampling methodological aspects and flux estimations. *Science of The Total Environment* 618, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.009>.
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B., 2015. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem.* 12, 592–599. <https://doi.org/10.1071/EN14167>.
- Fauvelle V., Belles A., Budzinski H., Mazzella N., Plus M. 2018. Simulated conservative tracer as a proxy for S-metolachlor concentration predictions compared to POCIS measurements in Arcachon Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 423-427.
- Ferreux Téo 2020. Suivi temporel de la contamination par les pesticides : méthodes d'estimation des effets potentiels sur l'écosystème aquatique, Rapport de stage de fin d'étude, EME UniLaSalle, Bruz, 64 p.
- Flemming, H. C., and Wuertz, S. 2019. Bacteria and archaea on Earth and their abundance in biofilms. *Nat. Rev. Microbiol.* 17, 247–260. doi: 10.1038/s41579-019-0158-9.
- Flipo, N., C. Rabouille, M. Poulin, S. Even, M.-H. Tusseau-Vuillemin, and M. Lalande 2007, Primary production in headwater streams of the Seine basin: The Grand Morin case study, *Sci. Total Environ.*, 375, 98–109.
- Flipo N., Mouchel J.-M. et Fisson C. (2017) Les effets de la crue de juin 2016 sur la qualité de l'eau du bassin de la Seine. Fascicule #17, 72 p.
- Flipo, N., Labadie, P., Lestel, L. (eds). (2020). *The Seine River Basin. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 90. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/698_2019_437.
- Földi, C., Sauermann, S., Dohrmann, R., Mansfeldt, T., 2018. Traffic-related distribution of antimony in roadside soils. *Environmental Pollution* 237, 704–712. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.112>.
- 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>.

- Froissart Anne-Claire. 2019. Suivi de la qualité de la ressource en eau par échantillonnage passif. Rapport de stage de fin d'étude, Univ. de Picardie Jules Verne, 34 p.
- 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. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00414-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00414-4).
- Gasperi J., Geara D., Lorgeoux C., Bressy A., Zedek S., Rocher V., El Samrani A., Chebbo G., Moilleron R. 2014. First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). *Science of The Total Environment*, 493, 854-861.
- Gasperi, J., Guigon, E., Labadie, P., 2018. Les micropolluants dans le bassin de la Seine, Programme PIREN-Seine. ARCEAU IdF.
- Gaspéri, J., Moreau-Guigon, E., 2010. Contamination de la Seine par les micropolluants organiques : évolution selon les conditions hydriques et l'urbanisation. Rapport PIREN-Seine de phase V.
- 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). *Science of The Total Environment* 470–471, 608–617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.009>.
- Gateuille, D., Gasperi, J., Briand, C., Guigon, E., Alliot, F., Blanchard, M., ... & Mouchel, J. M. (2020). Mass balance of PAHs at the scale of the Seine River basin. *The Seine River Basin*, 163.
- Gewurtz, S.B., De Silva, A.O., Backus, S.M., McGoldrick, D.J., Keir, M.J., Small, J., Melymuk, L., Muir, D.C.G., 2012. Perfluoroalkyl Contaminants in Lake Ontario Lake Trout: Detailed Examination of Current Status and Long-Term Trends. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5842–5850. <https://doi.org/10.1021/es3006095>.
- Gong, J., Yang, K.-X., Lin, C.-Y., Li, Q., Han, C., Tao, W., Huang, Y., Lin, W.-Q., Wu, C.-Q., Zhang, S.-H., Wang, D.-X., 2023. Prevalence, distribution, accumulation, and risk of environmental corticosteroids and estrogens in biofilms from the Pearl River Delta. *Environmental Pollution* 334, 122192. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122192>.
- Guinoiseau, D., Bouchez, J., Gélabert, A., Louvat, P., Filizola, N., Benedetti, M.F., 2016. The geochemical filter of large river confluences. *Chemical Geology* 441, 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.009>.
- Guivarc'h-Blanchoud H. 2001. Apports et transfert de pesticides en milieux agricole et urbain dans le bassin versant de la Marne : vers une évaluation globale. Thèse : Sciences et techniques de l'environnement. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2001, 87 p.
- Halse, A.K., Schlabach, M., Eckhardt, S., Sweetman, A., Jones, K.C., Breivik, K., 2011. Spatial variability of POPs in European background air. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1549–1564. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1549-2011>.
- Hammes, J., Gallego-Urrea, J.A., Hassellöv, M., 2013. Geographically distributed classification of surface water chemical parameters influencing fate and behavior of nanoparticles and colloid facilitated contaminant transport. *Water Research* 47, 5350–5361. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.015>.
- Hassanvand, M.S., Naddafi, K., Faridi, S., Nabizadeh, R., Sowlat, M.H., Momeniha, F., Gholampour, A., Arhami, M., Kashani, H., Zare, A., Niazi, S., Rastkari, N., Nazmara, S., Ghani, M. and Yunesian, M. 2015. Characterization of PAHs and metals in indoor/outdoor PM10/PM2.5/PM1 in a retirement home and a school dormitory. *Science of The Total Environment*, 527–528, 100–110.
- Hignite, C., Azarnoff, D.L., 1977. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sci.* 20, 337–341. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(77\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0024-3205(77)90329-0).

- ▶ Hochella, M.F., Mogk, D.W., Ranville, J., Allen, I.C., Luther, G.W., Marr, L.C., McGrail, B.P., Murayama, M., Qafoku, N.P., Rosso, K.M., Sahai, N., Schroeder, P.A., Vikesland, P., Westerhoff, P., Yang, Y., 2019. Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science* 363, eaau 8299. <https://doi.org/10.1126/science.aau8299>.
- ▶ Houde, M.; De Silva, A. O.; Muir, D. C. G.; Letcher, R. J. 2011. Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review. *Environmental Science & Technology*, 45 (19), 7962–7973. <https://doi.org/10.1021/es104326w>.
- ▶ Huguet A. 2007. Mise au point de procédés membranaires pour l'étude de la matière organique dissoute en milieux côtiers. Thèse de l'Université de Bordeaux 1.
- ▶ INSERM Institut national de la santé et de la recherche médicale (Ed.), 2021. Pesticides et effets sur la santé : nouvelles données, Éd. actualisée. ed, Expertise collective. EDP sciences, Les Ulis.
- ▶ Kaci, A., Petit, F., Fournier, M., Cécillon, S., Boust, D., Lesueur, P., Berthe, T., 2016. Diversity of active microbial communities subjected to long-term exposure to chemical contaminants along a 40-year-old sediment core. *Environ Sci Pollut Res* 23, 4095–4110. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4506-7>.
- ▶ Kaupp, H. and McLachlan, M.S. 1999. Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition. *Atmospheric Environment*, 33, 85–95.
- ▶ Kwiatkowski, C.F., Andrews, D.Q., Birnbaum, L.S., Bruton, T.A., DeWitt, J.C., Knappe, D.R.U., Maffini, M.V., Miller, M.F., Pelch, K.E., Reade, A., Soehl, A., Trier, X., Venier, M., Wagner, C.C., Wang, Z., Blum, A., 2020. Scientific Basis for Managing PFAS as a Chemical Class. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7, 532–543. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00255>.
- ▶ Labadie, P.; Chevreuil, M. 2011. Partitioning Behaviour of Perfluorinated Alkyl Contaminants between Water, Sediment and Fish in the Orge River (Nearby Paris, France). *Environmental Pollution*, 159 (2), 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.039>.
- ▶ Laborie, S., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Desportes, A., Oziol, L., Chevreuil, M., 2016. A new analytical protocol for the determination of 62 endocrine-disrupting compounds in indoor air. *Talanta* 147, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.028>.
- ▶ Laderriere V., Le Faucheur S., Fortin C. 2021. Exploring the role of water chemistry on metal accumulation in biofilms from streams in mining areas, *Science of The Total Environment*, 784, 146986.
- ▶ Le Cloarec, M.-F., Bonte, P.H., Lestel, L., Lefèvre, I., Ayrault, S., 2011. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Man and River Systems: From pressures to physical, chemical and ecological status* 36, 515–529. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003>.
- ▶ Le Gaudu, M., Thiebault, T., Quénéa, K., Alliot, F., Guigon, E., Le Callonnec, L., 2022. Trace organic contaminants within solid matrices along an anthropized watercourse: Organo-mineral controls on their spatial distribution. *Science of The Total Environment* 822, 153601. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153601>.
- ▶ Le Pape P., Ayrault S., Michelot J.-L., Monvoisin G., Noret A. and Quantin C. 2013. Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chemical Geology* 344, 63–72.
- ▶ Le Pape, P., Ayrault, S., Quantin, C., 2012. Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472–473, 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.042>.
- ▶ Lestel, L., Meybeck, M., Carré, C., Belliard, J., 2023. The Seine, the River dedicated to Paris, in: Wantzen, K.M. (Ed.), *River Culture: Life as a Dance to the Rhythm of the Waters*. UNESCO, pp. 673–697. <https://doi.org/10.54677/CGDX8656>.
- ▶ Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4): 1050-1064. DOI : 10.1080/10807039.2015.1133242.

- Li, J., Chang, R., Ban, X., Yuan, G.-L., Wang, J., 2023. Primary emissions or environmental persistence contribute to the present DDTs: Evidence from sediment records in Tibetan lakes. *Journal of Hazardous Materials* 459, 132342. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132342>.
- Loumagne C., Tallec G. 2013. L'observation long terme en environnement. Exemple du bassin versant de l'Orgeval. Versailles, FRA : Editions Quae, 336 p.
- Ma, J., Chen, L., Guo, Y., Wu, Q., Yang, M., Wu, M. and Kannan, K. 2014. Phthalate diesters in Airborne PM2.5 and PM10 in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 497–498, 467–474.
- Macorps, N., K. Le Menach, P. Pardon, S. Guérin-Rechdaoui, V. Rocher, H. Budzinski, et P. Labadie. Bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substance in fish from an urban river: Occurrence, patterns and investigation of potential ecological drivers. *Environmental Pollution* 303 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119165>.
- Main, A.R., Webb, E.B., Goyne, K.W., Abney, R., Mengel, D., 2021. Impacts of neonicotinoid seed treatments on the wild bee community in agricultural field margins. *Science of The Total Environment* 786, 147299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147299>.
- Mali, N., Cerar, S., Korosa, A., Auersperger, P., 2017. Passive sampling as a tool for identifying micro-organic compounds in groundwater. *Science of The Total Environment* 593–594, 722–734. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.166>.
- Mansor, M., Drabesch, S., Bayer, T., Van Le, A., Chauhan, A., Schmidtman, J., Peiffer, S., Kappler, A., 2021. Application of Single-Particle ICP-MS to Determine the Mass Distribution and Number Concentrations of Environmental Nanoparticles and Colloids. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 8, 589–595. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00314>.
- Mazzella N., J.-F. Dubernet et F. Delmas, 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments, *Journal of Chromatography A*, 11154, 42–51.
- Ménez, B., Pasini, V., and Brunelli, D. 2012. Life in the hydrated suboceanic mantle. *Nat. Geosci.* 5, 133–137. doi : 10.1038/NGEO1359.
- Moreau-Guigon E., Alliot F., Gasperi J., Surchamp A., Labadie P., Simonnet-Laprade C., Teil M.-J., Blanchard M., Bourges C., Desportes A., Budzinski H. et Chevreuil M. 2016. Contamination de l'atmosphère par les composés perturbateurs endocriniens en Ile-de-France, PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015, 75-91.
- Morin N., Miège C. et Randon J., 2012. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments, *Trends in Analytical Chemistry*, 36, 144-175.
- Munoz, G., Fechner, L.C., Geneste, E., Pardon, P., Budzinski, H., Labadie, P. 2018. Spatio-temporal dynamics of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and transfer to periphytic biofilm in an urban river: case-study on the river Seine, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23574–23582.
- Munoz, G., Mercier, L., Duy, S.V., Liu, J., Sauv e, S., Houde, M., 2022. Bioaccumulation and trophic magnification of emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in a St. Lawrence River food web. *Environmental Pollution* 309, 119739. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119739>.
- Munoz, G., Budzinski, H., Babut, M., Drouineau, H., Lauzent, M., Menach, K.L., Lobry, J., Selleslagh, J., Simonnet-Laprade, C., Labadie, P., 2017. Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 51, 8450–8459. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02399>.
- Muñoz, J.P., Silva-Pavez, E., Carrillo-Beltrán, D., Calaf, G.M., 2023. Occurrence and exposure assessment of glyphosate in the environment and its impact on human beings. *Environmental Research* 231, 116201. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116201>.

- Ng, C., Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Miller, M., Patton, S., Scheringer, M., Trier, X., Wang, Z., 2021. Addressing Urgent Questions for PFAS in the 21st Century. *Environ. Sci. Technol.* 55, 12755–12765. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03386>.
- Nicola, L., Schott, C., Mignolet, C., 2012. Dynamique de changement des pratiques agricoles dans le bassin versant de l'Orgeval et création de la base de données APOCA (Agricultural Practices of the Orgeval Catchment Area). Rapport d'activité PIREN-Seine 2011, 49 p.
- Nishad, P.A., Bhaskarapillai, A., 2021. Antimony, a pollutant of emerging concern: A review on industrial sources and remediation technologies. *Chemosphere* 277, 130252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130252>.
- ORACLE 2022. <https://gisoracle.irstea.fr/donnees-doracle/>.
- Paces, T., Krachler, M., Novák, M., Stepánová, M., Bohdálková, L., Prechová, E., 2023. Atmospheric deposition and trajectories of antimony in Central Europe. *Environmental Pollution* 316, 120518. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120518>.
- Paijens, C., Tedoldi, D., Frère, B., Mailler, R., Rocher, V., Moilleron, R., Bressy, A., 2022. Biocidal substances in the Seine River: contribution from urban sources in the Paris megacity. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 8, 2358–2372. <https://doi.org/10.1039/D2EW00253A>.
- Pan, C.-G., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Zhang, Q.-Q., Chen, Z.-F., Lai, H.-J., Peng, F.-J., Liu, S.-S., Ying, G.-G., 2014. Bioaccumulation and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in wild freshwater fish from rivers in the Pearl River Delta region, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 107, 192–199.
- Peng, H., Wei, Q., Wan, Y., Giesy, J.P., Li, L., Hu, J., 2010. Tissue Distribution and Maternal Transfer of Poly- and Perfluorinated Compounds in Chinese Sturgeon (*Acipenser sinensis*): Implications for Reproductive Risk. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1868–1874. <https://doi.org/10.1021/es903248d>.
- Penland, T.N., Cope, W.G., Kwak, T.J., Strynar, M.J., Grieshaber, C.A., Heise, R.J., Sessions, F.W., 2020. Trophodynamics of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Food Web of a Large Atlantic Slope River. *Environ. Sci. Technol.* 54, 6800–6811. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05007>.
- Pereira, A., Silva, L., Laranjeiro, C., Lino, C., Pena, A., 2020. Selected Pharmaceuticals in Different Aquatic Compartments: Part I—Source, Fate and Occurrence. *Molecules* 25, 1026. <https://doi.org/10.3390/molecules25051026>.
- Phalyvong, K., Sivry, Y., Pauwels, H., Gélabert, A., Tharaud, M., Wille, G., Bourrat, X., Ranville, J.F., Benedetti, M.F., 2021. Assessing CeO₂ and TiO₂ Nanoparticle Concentrations in the Seine River and Its Tributaries Near Paris. *Front. Environ. Sci.* 8. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.549896>.
- Piccinno, F., Gottschalk, F., Seeger, S., Nowack, B., 2012. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *J Nanopart Res* 14, 1109. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1109-9>.
- Poulier, Gaëlle 2014. Etude de l'échantillonnage intégratif passif pour l'évaluation réglementaire de la qualité des milieux aquatiques : application à la contamination en pesticides et en éléments trace métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère. Thèse chimie environnementale. Limoges : Université de Limoges, 305 p.
- Praetorius, A., Gundlach-Graham, A., Goldberg, E., Fabienke, W., Navratilova, J., Gondikas, A., Kaegi, R., Günther, D., Hofmann, T., Kammer, F. von der, 2017. Single-particle multi-element fingerprinting (spMEF) using inductively-coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOFMS) to identify engineered nanoparticles against the elevated natural background in soils. *Environ. Sci.: Nano* 4, 307–314. <https://doi.org/10.1039/C6EN00455E>.
- Reimann, C., Fabian, K., Flem, B., Andersson, M., Filzmoser, P., Englmaier, P., 2018. Geosphere-biosphere circulation of chemical elements in soil and plant systems from a 100 km transect from southern central Norway. *Science of The Total Environment* 639, 129–145. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.070>.

- Rinsema, T.J., 1999. One hundred years of aspirin. *Medical History* 43, 502–507. <https://doi.org/10.1017/S0025727300065728>.
- Rocher, V., Azimi, S., Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne, 2017. Evolution de la qualité de la Seine en lien avec les progrès de l'assainissement de 1970 à 2015, Johanet. ed. Paris.
- Rocher, V., Guérin-Rechdaoui, S., 2024. La Seine et les progrès de l'assainissement francilien: analyse d'une trajectoire de 1875 à 2050, Nouvelle édition enrichie. Éditions Johanet, Paris.
- Ruhí, A., Acuna, V., Barcelo, D., Huerta, B., Mor, J.R., Rodriguez-Mozaz, S., Sabater, S. 2016. Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web, *Sci. Total Environ.* 540, 250–259.
- Schott C., Blanchoud H., Queyrel W., Habets Florence., Ripoche D., Tallec G., Launay M. 2015. La modélisation du devenir des pesticides : Recueil de données et utilisation du modèle agronomique STICS pour simuler les transferts sur le long terme. in "Quelle agriculture pour demain?" Rapport de synthèse 2011-2015 du programme PIREN-Seine, 137-174.
- Schultes, L., Sandblom, O., Broeg, K., Bignert, A., Benskin, J.P., 2020. Temporal Trends (1981–2013) of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Total Fluorine in Baltic cod (*Gadus morhua*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 39, 300–309.
- Sheu, Hwey-Lin, Wen-Jhy Lee, Sue J. Lin, Guor-Cheng Fang, Huei-Chuau Chang, et Wen-Chun You. Particle-Bound PAH Content in Ambient Air. *Environmental Pollution* 96, no 3 1997. 369-82. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00044-4).
- Simonnet-Laprade, C.; Budzinski, H.; Maciejewski, K.; Le Menach, K.; Santos, R.; Alliot, F.; Goutte, A.; Labadie, P. 2019. Biomagnification of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) in the Food Web of an Urban River: Assessment of the Trophic Transfer of Targeted and Unknown Precursors and Implications. *Environ Sci Process Impacts*, 21 (11), 1864–1874. <https://doi.org/10.1039/c9em00322c>.
- Simonnet-Laprade, C.; Labadie, P. 2017. Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 51 (15), 8450–8459. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02399>.
- Søgaard Jørgensen, P., Folke, C., Henriksson, P.J.G., Malmros, K., Troell, M., and Zorzet, A. 2020. Coevolutionary Governance of Antibiotic and Pesticide Resistance. *Trends in Ecology & Evolution* 35, 484–494.
- Soufflet Agriculture 2016. champ vision N° 19 de JUILLET 2016, 12p. <https://docplayer.fr/storage/84/89602977/1692109581/kyBzCO3uDcgBYaOWDR4EKQ/89602977.pdf>.
- Stading, R., Gastelum, G., Chu, C., Jiang, W., Moorthy, B., 2021. Molecular mechanisms of pulmonary carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Implications for human lung cancer. *Seminars in Cancer Biology, Metal Carcinogenesis* 76, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.semcancer.2021.07.001>.
- Stewart P.S. et Franklin M.J. 2008. Physiological heterogeneity in biofilms, *Nature Reviews Microbiology*, 6, 199-210.
- Stratmann, C.N., Dris, R., Gasperi, J., Buschman, F.A., Markus, A.A., Guerin, S., Vethaak, A.D., Tassin, B., 2024. Monitoring microplastics in the Seine River in the Greater Paris area. *Front. Earth Sci.* 12. <https://doi.org/10.3389/feart.2024.1386547>.
- Sun, J.M., C. Kelly, B., C. Gobas, F.A.P., M. Sunderland, E., 2022. A food web bioaccumulation model for the accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in fish: how important is renal elimination? *Environmental Science: Processes & Impacts* 24, 1152–1164. <https://doi.org/10.1039/D2EM00047D>.
- Tallec, G. 2012. 1962-2012 : cinquante ans d'observations, un bien précieux pour la recherche et les services operationnels. 3, 2–8.
- Tamtam, F., Le Bot, B., Dinh, T., Mompelat, S., Eurin, J., Chevreuil, M., Bonté, P., Mouchel, J.-M., and Ayrault, S. 2011. A 50-year record of quinolone and sulphonamide antimicrobial agents in Seine River sediments. *Journal of Soils and Sediments* 11, 852–859.
- Tharaud, M., Schlatt, L., Shaw, P., Benedetti, M.F., 2022. Nanoparticle identification using single particle ICP-ToF-MS

- acquisition coupled to cluster analysis. From engineered to natural nanoparticles. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 37, 2042–2052. <https://doi.org/10.1039/D2JA00116K>.
- ▶ Thiebault, T., Alliot, F., Berthe, T., Blanchoud, H., Petit, F., and Guigon, E. 2021. Record of trace organic contaminants in a river sediment core: from historical wastewater management to historical use. *Science of The Total Environment* 145694.
 - ▶ Thiebault, T., Foucher, A., Barbier, J.-S., Labadie, P., Gaspéri, J., Mouchel, J.-M., Alliot, F., Budzinski, H., Dhivert, E., Grosbois, C., Evrard, O., Ayrault, S. *Archives sédimentaires : reconstruire les trajectoires temporelles des contaminants*. Dans Baratelli, F., Thiebault, T. (eds), *Dynamique des contaminants à l'échelle du bassin versant de la Seine, PIREN-Seine, Rapport de synthèse phase VIII, Volume 9, 2023*, pp. 5-35.
 - ▶ Tien C.-J. and Chen C. S. 2013. Patterns of Metal Accumulation by Natural River Biofilms During Their Growth and Seasonal Succession, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 64, 605-616.
 - ▶ Treilles, R., Gasperi, J., Tramoy, R., Dris, R., Gallard, A., Partibane, C., Tassin, B., 2022. Microplastic and microfiber fluxes in the Seine River: Flood events versus dry periods. *Science of The Total Environment* 805, 150123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150123>.
 - ▶ Valdés, M. E., Castro M.C.R., Santos L.H.M.L.M., Barceló D., Giorgi A.D.N., Rodríguez-Mozaz, S., Amé M.V. 2023. Contaminants of emerging concern fate and fluvial biofilm status as pollution markers in an urban river, *Chemosphere*, 340, 139837.
 - ▶ Valdés, M. E., Santos L.H.M.L.M., M. Castro M.C.R., Giorgi A.D.N., Barceló D., Rodríguez-Mozaz, S., Amé M.V. 2021. Distribution of Antibiotics in Water, Sediments and Biofilm in an Urban River (Córdoba, Argentina, LA), *Environmental Pollution* 269, 116133.
 - ▶ Vilmin, L.; Flipo, N.; Escoffier, N.; Rocher, V.; Groleau, A. (2016) Carbon Fate in a Large Temperate Human-Impacted River System: Focus on Benthic Dynamics. *Global Biogeochem. Cycles*, 30, 1086-1104
 - ▶ Stratmann, C., Dris, R., Gasperi, J., Guérin, S., Marconi, A., Azimi, S., Rocher, V., Tassin, B., 2021. Etude des microplastiques > 25 µm, Rapport PIREN Phase VIII.
 - ▶ Wang, J.-L., Alasonati, E., Fiscaro, P., Benedetti, M.F., 2022. Titanium nanoparticles fate in small-sized watersheds under different land-uses. *Journal of Hazardous Materials* 422, 126695. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126695>.
 - ▶ Wang, F., Tharaud, M., Benedetti, M.F., 2024. Advancing surface river water preparation for nanoparticle quantification and characterization using spICP-MS or spICP-ToF-MS. *Microchemical Journal* 203, 110843. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110843>.
 - ▶ Wang, F. 2024 Nanoparticules et colloïdes dans les systèmes aquatiques anthropisés : cas de la Seine, Thèse Université Paris Cité-IPGP. ED560.
 - ▶ Wilkinson, J.L., Boxall, A.B.A., Kolpin, D.W., Leung, K.M.Y., ... Teta, C., 2022. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 119, e2113947119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119>.
 - ▶ Zhu, C., Tian, H., Hao, J., 2020. Global anthropogenic atmospheric emission inventory of twelve typical hazardous trace elements, 1995–2012. *Atmospheric Environment* 220, 117061. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117061>.

Sigles



- › **Anses** : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
- › **AMM** : Autorisation de mise sur le marché
- › **ATBr** : Antibiorésistantes
- › **BNV-d** : Banque nationale des ventes des distributeurs
- › **COT** : Carbone organique total
- › **DERU** : Directive sur les eaux résiduaires urbaines
- › **DiBP** : Di-isobutyl phthalate
- › **DNBP** : Di-n-butyl-phthalate
- › **BBP** : Benzyl butyl phthalate
- › **DEA** : Diéthanolamine
- › **DEET** : N,N-diéthyl-méta-toluamide
- › **DEHP** : Di(2-ethylhexyl) phthalate
- › **DET** : Déséthylterbuthlazine
- › **ETM** : Éléments traces métalliques
- › **FTSA** : Acide fluorotelomersulfonique
- › **HAP** : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
- › **MES** : Matières en suspension
- › **MPS** : Microparticules
- › **NPs** : Nanoparticules
- › **NQE** : Normes de qualité environnementales
- › **PBDE** : Polybromodiphényléthers
- › **PCB** : Polychlorobiphényles
- › **PET** : Polytéraphthalate d'éthylène
- › **PFAS** : Per- et polyfluoroalkylées
- › **PFHxS** : Sulfonate de perfluorohexane
- › **PFDA** : Acide perfluorodécanoïque
- › **PFUnDA** : Acide perfluoroundécanoïque
- › **PFDoDA** : Acide perfluorododécanoïque
- › **PFTrDA** : Acide perfluorotridécanoïque

- **PFTeDA** : Acide perfluorotetradecanoïc
- **PFOSA** : Perfluorooctanesulfonamide
- **PFOS** : Acide perfluorotetradecanoïc
- **PFOA** : Acide perfluorooctanoïque
- **PPDB** : Pesticide Properties Database ou Base de données sur les propriétés des pesticides
- **POCIS** : Polar Organic Chemical Integrative Sampler
- **PRCs** : Composé de référence et de performance
- **PVC** : Polychlorure de vinyle
- **RR** : Rural récent
- **SIAAP** : Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne
- **STEU** : Station de traitement des eaux usées
- **SUO** : Semi-urbain ancien
- **SUR** : Semi-urbain récent
- **TCS** : Triclosan

Glossaire



- › **Abiotique** : se dit d'un facteur, un paramètre ou une réaction indépendante des êtres vivants.
- › **Adventice** : en agriculture, désigne les plantes qui poussent dans un espace aménagé, comme un champ, sans avoir été planté par l'Homme.
- › **Amphiphile** : se dit d'une espèce chimique lorsqu'elle possède à la fois des caractéristiques hydrophile et hydrophobe.
- › **Benthique** : caractérise ce qui vit, réside ou est stocké dans les fonds marins ou de rivières.
- › **Biocénose** : correspond à l'ensemble des être vivants d'un écosystème donné.
- › **Biomagnification** : processus qui caractérise l'accumulation croissante de polluants le long de la chaîne trophique.
- › **Biomarqueur** : correspond à une caractéristique biologique observable et mesurable qui évolue en réponse à la présence d'une substance ou à un stress. Ils peuvent être de différents type : génétique, immunologique, biochimique, etc.
- › **Colloïdes** : correspond à des substances en suspension dans un liquide.
- › **Dulçaquicole** : qui concerne l'eau douce, par opposition à l'eau de mer.
- › **Exopolymère** : correspond à un polymère excrété par un organisme. Par exemple, les biofilms de certaines bactéries.
- › **Hydrolyse** : définit une réaction chimique dans laquelle une molécule d'eau va rompre des liaisons au sein d'une autre molécule.
- › **Métabolite** : molécule issue de la dégradation d'une autre molécule. Les métabolites peuvent être plus mobiles et plus stables dans l'environnement, entraînant des nouveaux types de pollutions.
- › **Molécule labile** : se dit d'une molécule qui peut facilement perdre un groupement qui la compose.
- › **Molécule rémanente** : utilisé pour définir une molécule qui est peu, voire pas, dégradé par des processus naturels.
- › **Pyrolytique** : se dit de la décomposition chimique d'une substance grâce à une forte température en absence d'oxygène.
- › **Source pétrogénique** : se dit d'une origine géologique sans combustion.
- › **Stérique** : caractéristique relative à la configuration spatiale d'une molécule.
- › **Tensioactif** : correspond à une molécule amphiphile qui va modifier la tension de surface de l'eau. Par exemple, le savon.
- › **Tératogène** : se dit d'une substance qui entraîne des malformations de l'embryon.

Pour citer cet ouvrage :

Hélène Blanchoud, Thomas Thiebault (2024), Les microcontaminants dans le bassin de la Seine, Fascicule #25 du PIREN-Seine, ISBN : 978-2-490463-20-6, ARCEAU-IdF, 92 p.

Cet ouvrage est édité par la cellule transfert des connaissances du PIREN-Seine, et son contenu est issu des recherches menées au sein du programme. Sauf mention contraire, les productions du PIREN-Seine sont régies par licence Creative Commons CC-BY-NC-SA v4.0 ou ultérieure (pas d'utilisation commerciale, partage des conditions initiales à l'identique).



Editeur :

ARCEAU-IdF 2024
www.arceau-idf.fr

Création graphique et impression :

 www.idbleue.com



PEFC/10-31-1510



IMPRIM'VERT®

Crédits photos :

Page de couverture : Hassan Bensliman (AdobeStock) / pp. 8, 10, 12-13, 33 : domaine public / p. 11 : ToucanWings / pp. 24-25, 58-59 : Alexandre Deloménie / p. 27 : Moonik (Creative commons) / pp. 37, 57, 75 : François Mercier / pp. 21, 41 : LEESU / p. 74 : Alexandre Prevot



Le **PIREN-Seine** est un programme de recherche interdisciplinaire en environnement dont l'objectif est de développer une vision d'ensemble du fonctionnement du bassin versant de la Seine et de la société humaine qui l'investit, pour permettre une meilleure gestion qualitative et quantitative de la ressource en eau. Il est l'un des programmes composant la Zone Atelier Seine du CNRS.

La *cellule transfert des connaissances* a pour but de valoriser les productions de savoirs scientifiques issues des recherches du **PIREN-Seine**, et de favoriser la mise à disposition de ces informations à un large public, des professionnels de la gestion de l'eau aux élus en passant par les usagers. Soutenue par l'Agence de l'eau Seine-Normandie et l'EPTB Seine Grands Lacs, et animée depuis octobre 2016 par l'association ARCEAU-IdF, cette cellule répond à une forte volonté de la part des chercheurs de participer au transfert des savoirs scientifiques et techniques vers la société civile. Elle est ainsi chargée de la rédaction et de l'édition de documents thématiques, de la mise en ligne de contenus scientifiques adaptés à la fois aux professionnels et au grand public, et de la mise en place d'ateliers de co-réflexion du programme.

La collection des fascicules du **PIREN-Seine** analyse différents aspects du fonctionnement du bassin de la Seine, correspondant aux multiples domaines de recherche du programme. Ils s'adressent à tous les publics concernés par l'analyse et la gestion du bassin versant de la Seine et des problématiques environnementales et humaines qui y sont liées. Tous ces fascicules sont disponibles en téléchargement gratuit au format PDF sur le site du programme. Une première série de neuf fascicules a été publiée en 2009. En 2011, six nouveaux titres sont venus enrichir la collection. En 2017, la production des fascicules reprend avec une nouvelle collection, pour permettre aux acteurs du domaine de l'eau et de l'environnement de rester informés des dernières recherches scientifiques menées par le **PIREN-Seine**.

Pour plus d'informations,
retrouvez-nous sur :
www.piren-seine.fr

ISBN 978-2-490463-20-6



Les partenaires opérationnels de la phase 8 du PIREN-Seine



Les partenaires scientifiques de la phase 8 du PIREN-Seine

