

Etude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du District Hydrographique International de l'Escaut



Adeline CHARRIAU

Laboratoire UMR – CNRS 8157 Géosystèmes

Université Lille 1 – Sciences et Technologies

Bâtiment C8, Cité Scientifique

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Contact : Pr. Baghdad Ouddane (baghdad.ouddane@univ-lille1.fr)

Etude réalisée dans le cadre de la convention n°5311400 entre l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, la région Nord-Pas-de-Calais et l'Université Lille 1.

SOMMAIRE

Résumé	2
1. Introduction	3
2. Résultats	9
3. Conclusions opérationnelles et recommandations	26
Glossaire	30
Références bibliographiques	31

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat cofinancée par l'Agence de l'Eau Artois Picardie et la région Nord-Pas-de-Calais. Je tiens tout particulièrement à remercier Jean Prygiel (Agence de l'Eau Artois-Picardie) pour avoir suivi ces travaux et avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie Jean-Claude Fischer et Nicolas Tribovillard pour m'avoir accueillie, depuis mon master recherche, au sein de l'Equipe de Chimie Analytique et Marine du Laboratoire Géosystèmes (UMR-CNRS 8157, Université Lille 1).

Je remercie également Baghdad Ouddane et Laurent Bodineau (Géosystèmes), mes directeur et co-directeur de thèse, pour leur implication et leur aide dans l'interprétation des données.

Un grand merci également aux autres membres du laboratoire : Gabriel Billon, Ludovic Lesven et Abdel Boughriet (pour l'étude des ETM), Guy Thoumelin, Michel Wartel, Christine Grare, Romain Descamps, les autres thésards (Bea, Milada, Saint-Charles, Vladka) ainsi que les stagiaires que j'ai eu l'occasion d'encadrer (Bérénice, Laurine, Kader, Rémy, Steve).

Je n'oublie pas non plus les autres participants du Programme INTERREG III STARDUST : Willy Baeyens, Yue Gao, Hermes Sanctorum et Martine Leermakers (notre chercheuse - plongeuse) du laboratoire ANCH (Université VUB de Bruxelles) ainsi que les membres du VLIZ à Ostende et notamment Ward Appeltans.

Résumé

Les contaminants organiques et métalliques rejetés par les activités humaines actuelles et passées sont omniprésents dans l'environnement et notamment dans les sédiments de cours d'eau, où ces composés ont tendance à s'accumuler. Les sédiments contaminés, qui représentent une menace potentielle pour les organismes aquatiques, peuvent également contrarier les efforts menés avec la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union Européenne en vue de la préservation de la qualité des eaux. Ce travail de recherche s'est principalement déroulé dans le cadre du programme européen INTERREG III - STARDUST et s'est focalisé sur la zone du District Hydrographique International de l'Escaut, qui couvre une partie de la Belgique, des Pays-Bas et du nord de la France.

Les niveaux de la contamination sédimentaire par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (16 HAP) et les *n*-alcanes ont été déterminés dans les canaux de l'Espierre, de l'Escaut, de la Lys et les fleuves côtiers de la Canche et de l'Yser. Les teneurs en HAP observées en 2005 dans ces sédiments se rapprochent globalement de celles relevées pour les stations du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Les sédiments de la Lys et de l'Escaut présentent des concentrations totales en HAP similaires (4,9 à 11,7 mg.kg⁻¹). Les fleuves côtiers de la Canche et de l'Yser, qui drainent des zones moins industrialisées et urbanisées, présentent des concentrations en HAP plus faibles (0,5 à 5,4 mg.kg⁻¹). Les concentrations totales en HAP les plus élevées sont observées pour le site du canal de l'Espierre (39,7 à 95,8 mg.kg⁻¹). D'après les valeurs guides sédimentaires, ces sédiments du canal de l'Espierre présentent un risque accru pour les organismes aquatiques.

Pour ces mêmes sédiments, différents indices qualitatifs et quantitatifs ont été utilisés afin d'évaluer les sources de la contamination. L'origine pyrolytique de la contamination par les HAP semble prédominer tandis que les *n*-alcanes proviennent de sources biogéniques et pétrogéniques diverses.

La spéciation de certains éléments traces métalliques, qui a une influence majeure sur leur biodisponibilité, a été évaluée dans les eaux interstitielles par modélisation des équilibres thermodynamiques. Les résultats indiquent notamment une association importante du cuivre et du plomb avec la matière organique ainsi qu'un piégeage efficace de Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn par les sulfures dans les particules sédimentaires. Ces conclusions sont globalement en accord avec les résultats expérimentaux issus des extractions séquentielles et des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) couplées à la microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots-clés

Sédiments contaminés, hydrocarbures, HAP, éléments traces métalliques, spéciation, modélisation des équilibres chimiques

1. Introduction

1.1. Contexte de l'étude : le compartiment sédimentaire

La préservation et l'amélioration de la qualité des masses d'eau apparaissent comme des enjeux majeurs de ce XXI^{ème} siècle. En Europe, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000) adoptée par le Conseil et le Parlement Européens le 23 octobre 2000, établit un cadre pour une gestion commune et transfrontalière de l'eau et vise notamment à atteindre le bon état des eaux superficielles et souterraines en 2015.

Le développement économique et industriel s'est bien souvent conjugué avec le rejet de contaminants organiques et métalliques dans l'environnement. Les efforts menés afin d'améliorer le traitement des eaux résiduaires urbaines et industrielles, et de limiter certains rejets (agricoles par exemple) a permis une amélioration globale de la qualité des eaux. Cependant, les polluants rejetés au cours des décennies précédentes ont eu tendance à s'accumuler dans les sédiments de rivière. Ce rôle de puits n'apparaît pas comme définitif et de nombreuses études ont montré un risque de relargage des contaminants vers la colonne d'eau sous certaines conditions (remise en suspension, évolution des paramètres physico-chimiques du milieu sédimentaire et de la colonne d'eau). Ces sédiments contaminés sont donc qualifiés de « bombe à retardement » de par le risque potentiel qu'ils représentent pour la faune aquatique et la maîtrise de la qualité de l'eau.

La gestion des sédiments contaminés représente également un coût économique important et pose de nombreux problèmes aux organismes gestionnaires du milieu aquatique, notamment lors des opérations de dragage. Par ailleurs, le compartiment sédimentaire et son interface avec la colonne d'eau sont le siège de nombreux processus biogéochimiques qui vont influencer le devenir des contaminants (spéciation, mobilité, dégradation ...). Les opérations, telles que les dragages, doivent donc s'accompagner d'une caractérisation la plus précise possible de la contamination sédimentaire et d'une évaluation de sa toxicité.

La DCE établit des seuils pour les concentrations en contaminants dans les eaux mais, jusqu'à présent, les concentrations dans les sédiments ne sont pas prises en compte dans l'évaluation de l'état chimique d'un cours d'eau.

Les recherches réalisées au cours de cette thèse (Charriau, 2009) s'inscrivent dans le cadre d'une meilleure connaissance et compréhension de la contamination des sédiments de rivière dans le District Hydrographique de l'Escaut. Ce travail, qui s'est principalement déroulé dans le cadre du programme européen INTERREG III – STARDUST (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies), a fait l'objet d'une collaboration avec les chercheurs belges du laboratoire ANCH de l'Université de Bruxelles (VUB) et de l'Institut Océanographique Flamand (VLIZ).

Cette étude s'est focalisée sur les éléments traces métalliques (ETM) et sur deux classes de contaminants organiques : les hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). De nombreuses données ont été recueillies afin d'évaluer les niveaux de contamination par les hydrocarbures et d'estimer la spéciation des ETM dans la colonne sédimentaire (objectifs précis présentés en partie 1.4).

1.2 Les contaminants étudiés

1.2.1. Les hydrocarbures

Les contaminants organiques présentent une très grande diversité (hydrocarbures, dioxines, polychlorobiphényles, pesticides...) et sont désormais omniprésents dans l'environnement. De par leur persistance et leurs propriétés toxiques, nombre de ces composés chimiques ont suscité l'intérêt des scientifiques et des pouvoirs publics.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des molécules carbonées formées par la condensation linéaire ou angulaire de cycles benzéniques (figure 1). Il existe plusieurs

dizaines de HAP, qui diffèrent par le nombre et la position des cycles aromatiques ainsi que par la présence de substituants. Les HAP se caractérisent notamment par leur persistance dans l'environnement et par leur toxicité reconnue vis-à-vis de nombreux organismes vivants (propriétés cancérigènes et mutagènes notamment). Certains HAP ont donc été inclus dans les listes de polluants prioritaires de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) et de l'Union Européenne. Seize HAP ont été considérés dans cette étude et leur structure moléculaire est décrite figure 1.

Dans le contexte régional du bassin versant de l'Escaut, les HAP apparaissent régulièrement comme un des facteurs limitant la qualité du milieu aquatique.

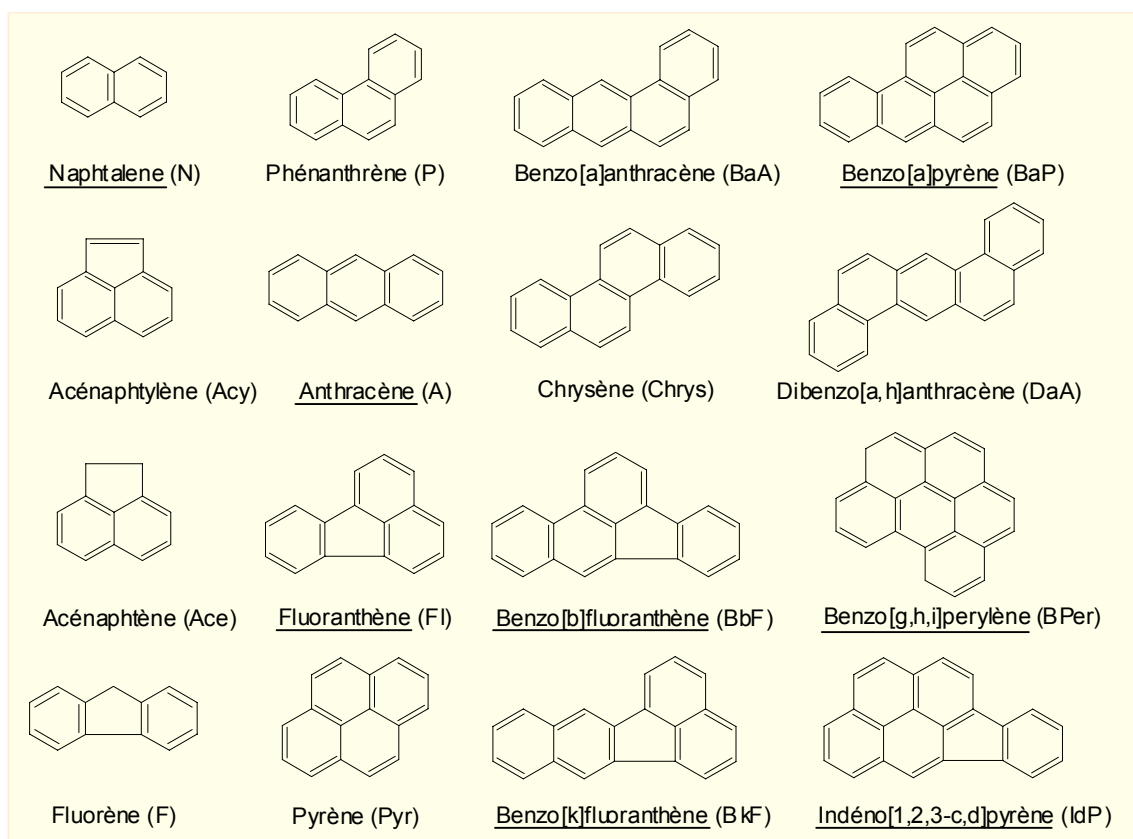


Figure 1 : Structures moléculaires et abréviations pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les n-alcane étudiés. Les HAP soulignés font partie des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau.

Les hydrocarbures aliphatiques sont formés d'une chaîne linéaire d'atomes de carbone, qui est saturée dans le cas des n-alcane (formule brute C_nH_{2n+2}) (figure 1). Un autre composé, le phytane (Ph), dont la structure moléculaire présente des ramifications a également été mis en évidence dans les chromatogrammes de la fraction aliphatique. La toxicité des hydrocarbures aliphatiques est plus faible que celle des hydrocarbures aromatiques.

Principales sources de contamination - Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont rejetés dans l'environnement à la suite de processus naturels ou anthropiques. Au voisinage de zones fortement industrialisées et urbanisées, les hydrocarbures d'origine anthropique semblent prédominer sur ceux d'origine naturelle (Colombo *et al.*, 1989).

Les HAP sont principalement formés à la suite de la combustion incomplète de matière organique (origine pyrolytique) ou à la suite de la lente maturation de la matière organique lors de la formation du pétrole (origine pétrogénique) (Baumard, 1997). Les sources naturelles de HAP comprennent les feux de forêt et de prairies, l'activité volcanique ainsi que le suintement des gisements pétroliers. Les principales sources anthropiques de HAP sont le déversement de produits pétroliers (carburants, huiles lubrifiantes ...) ainsi que la combustion de matière organique (biomasse ou combustibles fossiles) liée à la production d'énergie, à la circulation automobile et à certains processus industriels (Yunker *et al.*, 2002). Les HAP sont également présents dans certains produits industriels tels que la créosote, qui est utilisée dans le traitement du bois ou dans les enduits d'étanchéité appliqués sur les toits ou sur les parcs de stationnement. Cette dernière source a été identifiée par Mahler *et al.* (2007) comme étant à l'origine d'une contamination par les HAP importante, mais jusqu'ici négligée, en milieu urbain aux Etats-Unis. Une origine naturelle est également évoquée pour certains HAP comme le pérylène, qui dériverait de la dégradation de précurseurs biologiques après leur dépôt (source diagénétique) (Budzinski *et al.*, 1997).

Les *n*-alcanes peuvent être d'origine pétrogénique ou produit par une variété importante d'organismes terrestres, comme les végétaux supérieurs, et aquatiques tels que les bactéries et le phytoplancton (Aboul-Kassim et Simoneit, 1996 ; Commendatore *et al.*, 2000).

1.2.2 Les éléments traces métalliques (ou ETM)

Les origines de la contamination – Les ETM sont présents à l'état naturel dans les roches et minerais de la croûte terrestre, généralement sous la forme d'oxydes, de carbonates, de silicates ou de sulfures. Une partie des métaux présents dans les sédiments provient donc de l'altération de ces roches et de l'érosion du bassin versant. Ils constituent le « fond géochimique », c'est à dire la teneur naturelle en ETM dans le sédiment. D'autres phénomènes, tels que le volcanisme, les feux de biomasse et les sources thermales, contribuent au rejet de métaux dans l'environnement (Rocher, 2003). A ces apports naturels se sont ajoutés les métaux émis à la suite des activités anthropiques : exploitation des gisements et utilisation des métaux dans de nombreux secteurs d'activité (métallurgie, fonderie, incinération des déchets, combustion des matériaux fossiles et des carburants, épandage de produits phytosanitaires et de fertilisants en agriculture).

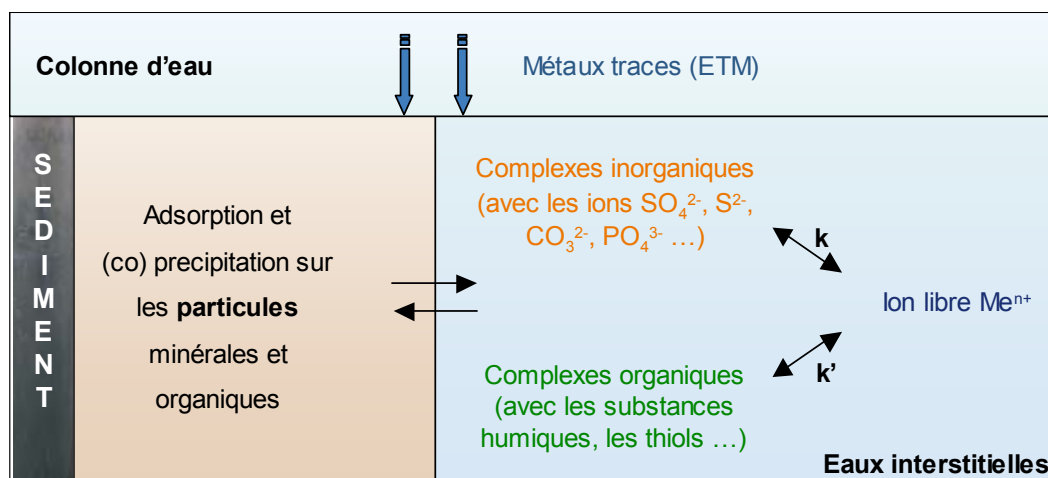


Figure 2 : Spéciation des éléments traces métalliques dans les particules sédimentaires et les eaux interstitielles (k et k' représentent les constantes d'équilibre entre les formes libre et complexée d'un élément)

Le devenir des éléments traces métalliques dans les sédiments – Les ETM sont présents dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles sous forme d'ions libres, de complexes inorganiques et organiques dissous, ou sont liés aux matières particulaires en suspension (figure 2). Dans les sédiments, les ETM peuvent être inclus dans le réseau ou adsorbés à la surface de différentes phases organiques ou minérales qui sont qualifiées de « porteuses » (Quantin, 2001 ; Miller et Orbock Miller, 2007). Suivant les conditions physico-chimiques du milieu, les principales phases porteuses des ETM sont les silicates, les argiles, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, les phosphates, les carbonates, les sulfures ou la matière organique.

Les effets toxiques des ETM ainsi que leur comportement au sein du milieu aquatique (mobilité, biodisponibilité) vont dépendre en grande partie de leur spéciation, qui correspond à la répartition de cet élément en ses différentes espèces, formes ou phases (solubles et / ou insolubles) (Boust *et al.*, 1999).

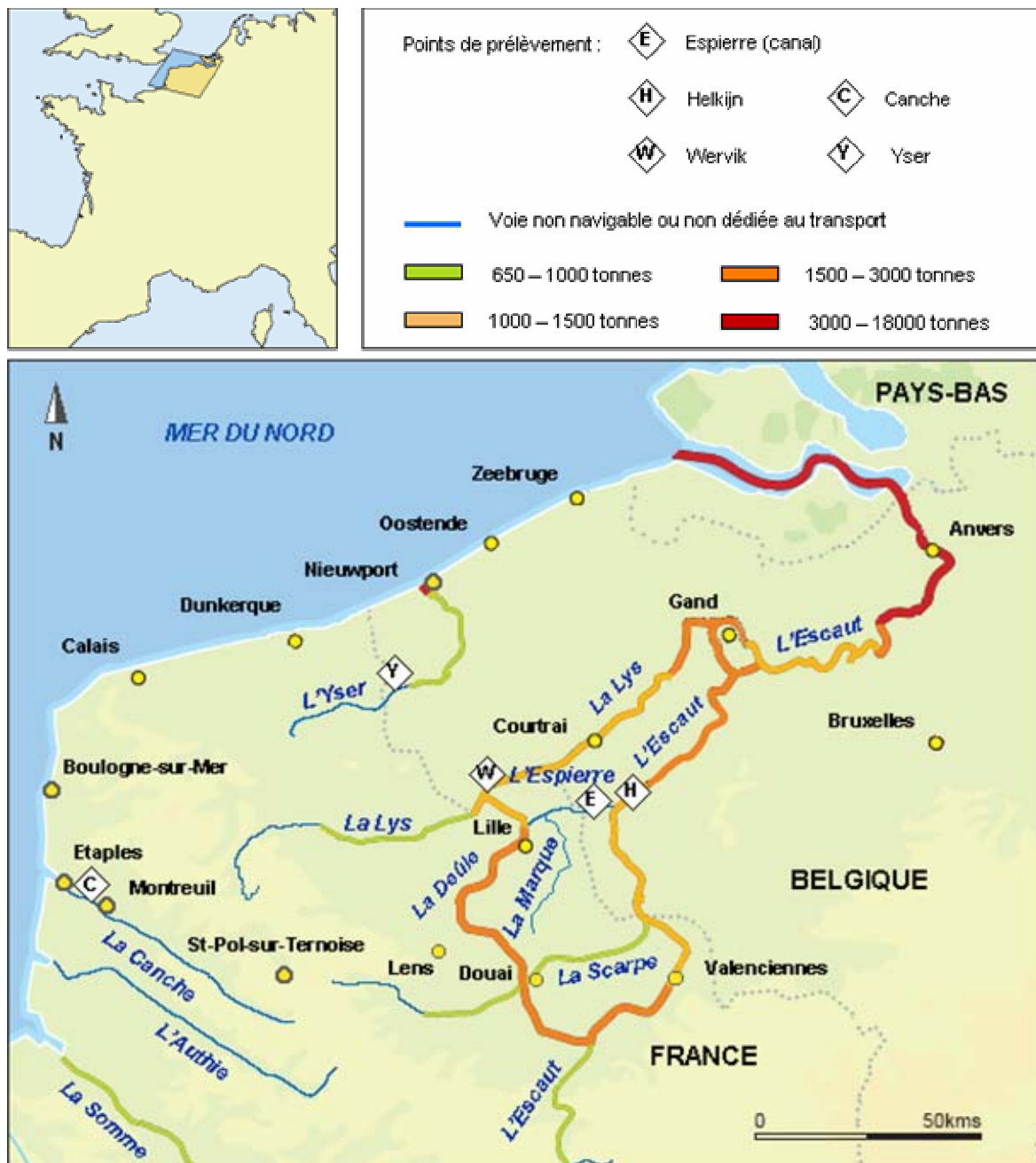


Figure 3 : Localisation des sites d'étude

Les hydrocarbures et les éléments traces métalliques parviennent au milieu aquatique à la suite d'un rejet direct dans le milieu, du lessivage par la pluie des sols contaminés ou du dépôt des polluants émis initialement dans l'atmosphère.

1.3. Les sites d'étude

La localisation des points de prélèvement est présentée dans la figure 3. Les cours d'eau étudiés (Escaut, Espierre, Lys, Canche et Yser) font partie du District Hydrographique International (DHI) de l'Escaut, qui recouvre une partie des territoires de la France, de la Belgique et des Pays-Bas. Au sein de ce DHI Escaut, la gestion des cours d'eau fait l'objet d'une concertation entre les états membres.

Le choix des sites d'étude en vue de l'échantillonnage a été guidé par différents critères. En premier lieu, il est important d'éviter des zones d'intense navigation fluviale où le sédiment est régulièrement perturbé et remis en suspension. Un autre critère déterminant a été la présence de sédiments fins et vaseux ; critère qu'il a parfois été difficile de satisfaire dans les cours d'eau étudiés, qui sont le plus souvent canalisés et dont les berges sont aménagées.

Des carottes sédimentaires ont été prélevées en novembre-décembre 2005 dans le canal de l'Espierre (à 200 m en amont de la confluence avec l'Escaut), dans l'Escaut (à Helkijn) et dans la Lys (à Wervik). Le canal de l'Espierre (Belgique) correspond au prolongement du canal de Roubaix et forme, avec la Marque canalisée, la liaison Deule – Escaut. Des sédiments superficiels ont également été prélevés dans les fleuves côtiers de la Canche (entre la ville de Beutin et l'embouchure) (juin 2005) et de l'Yser (entre les villes d'Esquelbecq et de Nieuwport) (novembre 2005).

Ces sites d'étude présentent des caractéristiques très diverses, aussi bien d'un point de vue géographique que par rapport à l'intensité des activités urbaines dans leurs bassins versants (tableau 1). Du fait d'un développement industriel et urbain très intense depuis le milieu du 19ème siècle, les cours d'eau du Nord de la France et des régions belges limitrophes sont particulièrement touchés par le phénomène d'accumulation de contaminants dans les sédiments et les débits relativement faibles ne favorisent pas la dilution des pollutions. Les cours d'eau de l'Espierre, de l'Escaut et de la Lys sont à risque de non atteinte du bon potentiel écologique défini par la Directive Cadre sur l'Eau.

Tableau 1 : Principales caractéristiques des cours d'eau étudiés

	Espierre	Escaut	Lys	Yser	Canche
Longueur (km)	8,4	350	195	78	95
Débit (m³.s⁻¹)	1 (Wattrelos)	50 (Fr / Bel) 160 (Bel / NI)	23 (Wervicq-sud)	3 (Nieuwport)	6 (Beutin)
Exutoire	Escaut	Mer du Nord	Escaut	Mer du Nord	Manche
Bassin versant (km²)	56	22 000	3 900	1 100	1 274
Population (hab)	400 000	10 000 000	2 000 000	-	100 000
Principales agglomérations	Lille, Roubaix, Tourcoing	Valenciennes, Tournai, Gand, Anvers	Armentières, Courtrai, Gand	Esquelbelcq, Nieuwport	Montreuil, Etaples, Le Touquet
Principales activités anthropiques	Urbaines et industrielles	Urbaines et industrielles	Urbaines et industrielles	Agricole (> 80 %)	Agricole (> 80 %)
Milieu physique (source AEAP)	Artificiel	Significativement perturbé	Qualité moyenne	-	Globalement bon
Qualité des cours d'eau (source AEAP)	Très mauvaise	Passable à très mauvaise	Bonne (en amont) à très mauvaise	Mauvaise à très mauvaise	Bonne à passable

1.4. Les objectifs de l'étude (figure 4)

Objectif 1 : Evaluation des niveaux de la contamination sédimentaire

Les niveaux de contamination par les hydrocarbures ont été évalués tous les deux centimètres dans les carottes sédimentaires prélevées sur les sites de l'Espierre, de l'Escaut et de la Lys. Il est important de préciser qu'une datation des carottes sédimentaires n'a pas été réalisée. Les activités de navigation ou d'entretien des cours d'eau entraînent en effet un risque de perturbation des couches sédimentaires. Les sédiments superficiels prélevés dans les fleuves côtiers de la Canche et de l'Yser ont permis une comparaison avec des cours d'eau drainant des zones moins fortement urbanisées et industrialisées.

Objectif 2 : Origines de la contamination par les HAP et les n-alcane

Les diverses conditions de formation des n-alcane et des HAP (température, type de combustible, maturation, processus biologiques mis en jeu...) génèrent des hydrocarbures ayant une empreinte caractéristique. Des outils de diagnostic spécifiques ont été appliqués à nos sédiments afin de déterminer, dans une certaine mesure, les origines de la contamination.

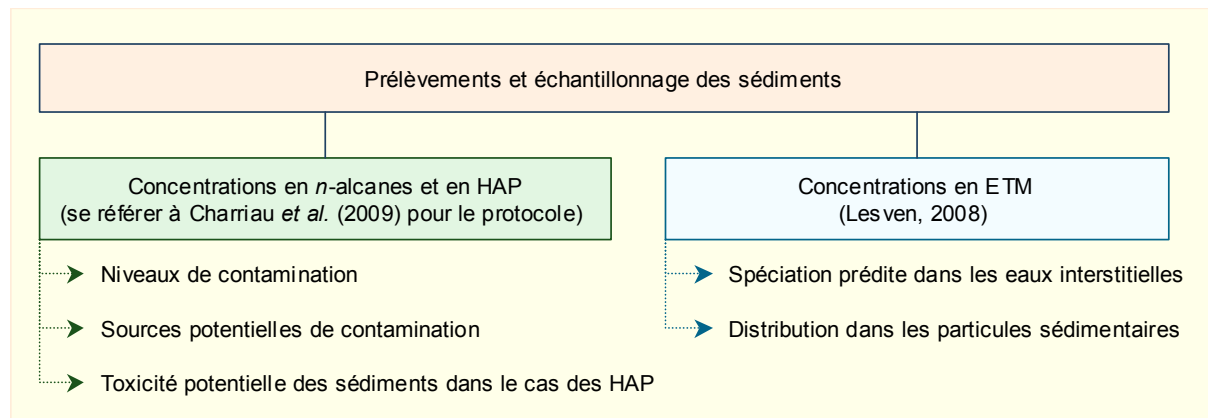


Figure 4 : Principaux objectifs de cette étude

Objectif 3 : Toxicité potentielle de la contamination sédimentaire par les HAP

L'évaluation de la qualité des sédiments est un problème complexe du fait notamment de la grande variabilité des caractéristiques sédimentaires et environnementales. Afin d'aider les gestionnaires du milieu aquatique dans cette tâche, de nombreux outils ont été créés afin de déterminer si les contaminants métalliques ou organiques associés au sédiment peuvent affecter de manière négative les organismes aquatiques. Des valeurs guides sédimentaires (SQG, sediment quality guideline), développées sur des fondements théoriques, empiriques ou sur une combinaison de ces deux approches, ont donc été appliquées à nos sédiments.

Objectif 4 : Spéciation et distribution des ETM dans les eaux interstitielles et les particules sédimentaires

Il a été rappelé précédemment l'influence de la spéciation des éléments traces métalliques (ETM) dans la biodisponibilité de ces contaminants vis-à-vis des organismes aquatiques. Différentes méthodologies peuvent être mises en œuvre afin d'évaluer, non pas les concentrations totales d'un élément, mais la répartition entre ses différentes espèces, phases ou formes physico-chimiques. A partir des données recueillies dans le cadre du programme INTERREG III - STARDUST sur les trois carottes de l'Espierre, de l'Escaut et de la Lys (Lesven, 2008), nous avons donc cherché à évaluer la spéciation et la distribution des éléments traces métalliques dans les eaux interstitielles et les particules sédimentaires.

2. Résultats

2.1. Niveaux de contamination par les hydrocarbures

Les concentrations totales en HAP et en *n*-alcanes dans les carottes sédimentaires sont présentées dans la figure 5 et sont exprimées par la suite en mg.kg^{-1} par rapport au poids sec de sédiment.

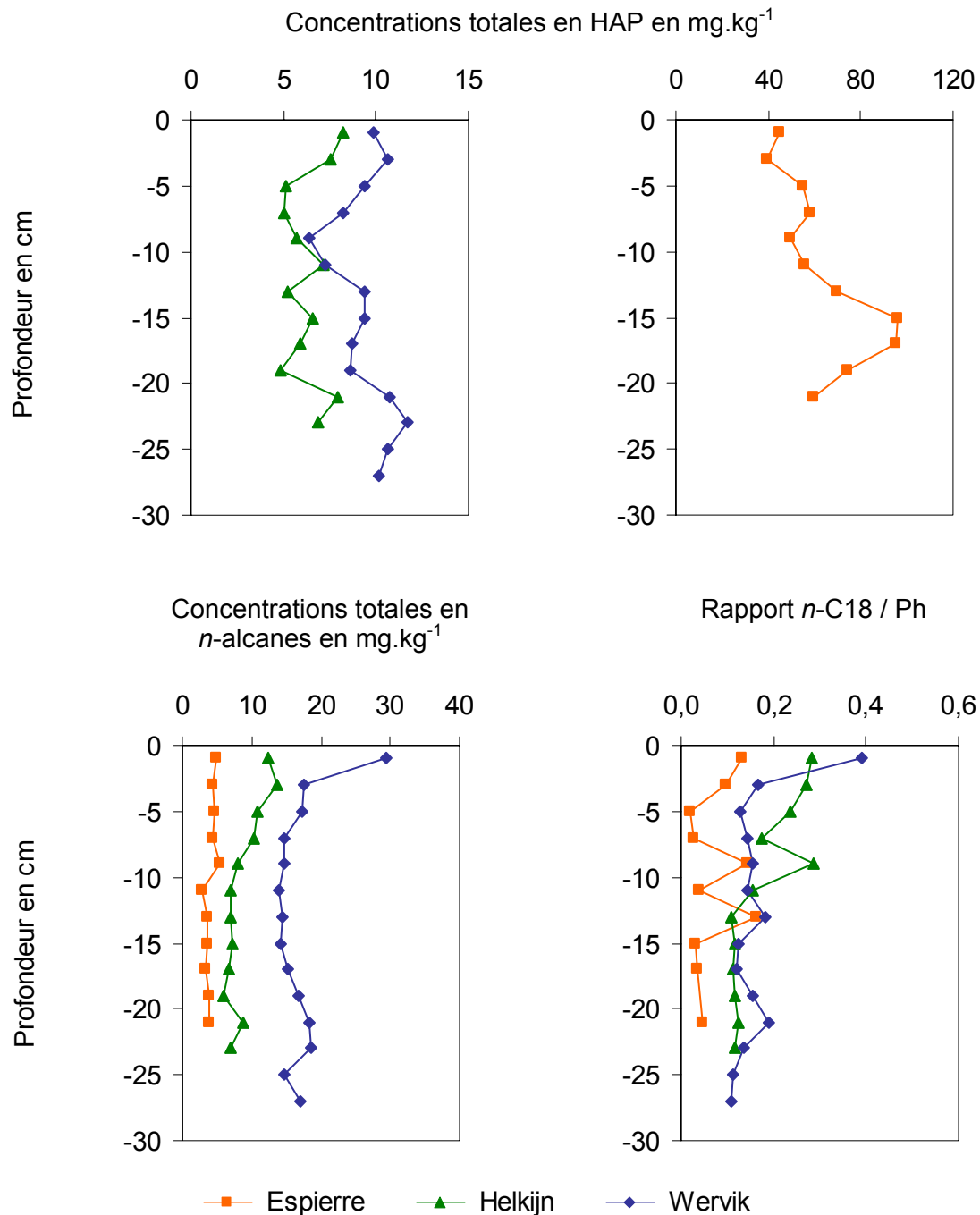


Figure 5 : Concentrations totales en HAP et en *n*-alcanes (en mg.kg^{-1} poids sec) et valeurs de l'indice *n*-C18 / Ph (rapports des concentrations en *n*-alcane C18 et en phytane) pour les trois carottes sédimentaires du canal de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik

2.1.1 Niveaux de contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les concentrations totales en HAP sont du même ordre de grandeur pour les sédiments de Wervik et d'Helkijn (valeurs comprises entre 4,9 et 11,7 mg.kg⁻¹). Le niveau de la contamination par les HAP est plus élevé dans les sédiments de l'Espierre avec une concentration maximale de 95,8 mg.kg⁻¹ à -15 cm et des concentrations totales d'environ 40 mg.kg⁻¹ dans les sédiments superficiels et de 60 mg.kg⁻¹ dans le fond de la carotte sédimentaire.

Les sites de l'Espierre et d'Helkijn, qui se situent à moins d'un kilomètre de distance, se caractérisent donc par des niveaux de contamination par les HAP différents d'un facteur 10 en moyenne. Les concentrations plus importantes relevées pour le site de l'Espierre reflètent probablement les apports historiques très importants dus aux émissions industrielles et urbaines qu'a subi le canal de l'Espierre ainsi qu'aux faibles débits dans ce canal. Le bassin versant de l'Espierre comprend un nombre important de sites pollués et de sites industriels, anciens ou toujours en activité. L'occupation des sols apparaît également comme davantage urbanisée dans ce bassin versant qui comprend une partie de Lille et les villes de Roubaix et de Tourcoing.

La tendance observée pour l'ensemble des HAP dans les sédiments de l'Espierre correspond à une augmentation des concentrations dans les sédiments les plus profonds (entre -20 et -15 cm) suivie d'une diminution des concentrations entre -15 cm et la surface sédimentaire. La diminution observée dans les sédiments les plus récents pourrait être liée à une amélioration de la qualité des eaux notamment depuis que l'activité industrielle a diminué dans cette zone.

Les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser se caractérisent par des niveaux de contamination par les HAP relativement faibles. Pour les sédiments de l'Yser, les concentrations sont plus faibles dans la partie amont (0,5 à 1,2 mg.kg⁻¹) que dans la partie aval (1,1 à 4,2 mg.kg⁻¹) du fleuve. Pour les sédiments de la Canche, les concentrations sont comprises entre 0,3 et 1,3 mg.kg⁻¹, à l'exception du point situé sur la rive droite du fleuve à proximité de l'autoroute A16 où la concentration totale en HAP atteint 5,4 mg.kg⁻¹.

Concentrations totales en 14 HAP (mg.kg⁻¹, poids sec)

Données STARDUST (2005)		Données AEAP (2007)	
Le Canal de l'Espierre	34,9 – 84,8	Le canal de Roubaix à Marquette (087000)	6,3
L'Escaut à Helkijn	4,2 – 7,3	L'Escaut à Mortagne du Nord (018000)	3,4
La Lys à Wervik	5,4 – 9,6	La Lys à Werwicq (059000)	2,4
L'Yser	0,4 – 3,7	L'Yser à Bambecque (089000)	0,7
La Canche	0,3 – 4,8	La Canche à Aubin-St-Vaast (094000)	3,1

Tableau 2 : Comparaison entre les concentrations totales en 14 HAP observées dans nos sédiments (en mg.kg⁻¹) et les valeurs obtenues dans les points du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau Artois Picardie

Ces données ont été comparées aux concentrations en HAP mesurées lors des campagnes de surveillance de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie en 2007 (tableau 2). Les HAP communs à ces deux études sont ceux présentés en figure 1, à l'exception du naphthalène et du chrysène. Si l'on considère que les prélèvements n'ont pas été réalisés exactement dans les mêmes conditions (date, méthodologie, localisation), les concentrations obtenues au cours de cette thèse sont du même ordre de grandeur que celles relevées par l'Agence de l'Eau.

2.1.2 Niveaux de contamination par les *n*-alcanes

Les concentrations les plus élevées sont observées pour le site de Wervik avec une valeur maximale de 29,4 mg.kg⁻¹ dans le premier cm et une valeur moyenne de 16,0 ± 1,7 mg.kg⁻¹ dans le reste de la carotte sédimentaire (figure 5). Pour les sédiments de l'Espierre, les concentrations totales sont comprises entre 2,8 et 5,5 mg.kg⁻¹, les valeurs maximales étant relevées entre la surface de la carotte et une profondeur de 9 cm. Les concentrations totales varient entre 6,0 mg.kg⁻¹ (19 cm de profondeur) et 13,7 mg.kg⁻¹ (3 cm de profondeur) pour le site d'Helkijn.

Pour ces trois sites, il apparaît donc que les concentrations totales en *n*-alcanes sont généralement plus élevées dans la partie supérieure de la carotte sédimentaire. Une des explications possibles serait les processus de biodégradation intervenant au cours de l'enfouissement dans la colonne sédimentaire. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons évalué le rapport ***n*-C18 / Phytane**. La structure ramifiée plus complexe du phytane par rapport aux *n*-alcanes résulte en une dégradation plus lente de ce composé (Serrano *et al.* 2008). Cette différence d'appauvrissement entre le phytane et le *n*-alcane ramifié adjacent (*n*-C18) est utilisé en tant qu'indicateur de la biodégradation. Dans le cas de sédiments contaminés, Commendatore *et al.* (2000) estiment qu'un rapport *n*-C18 / Ph supérieur à 1 indique des apports relativement récents de pétrole tandis que des valeurs inférieures à 1 de cette indice, couplée à des concentrations élevées en hydrocarbures, suggèrent la présence de produits pétroliers dégradés. Serrano *et al.* (2008) ont également observé une diminution du rapport *n*-C18 / Ph au fur et à mesure de la biodégradation d'un carburant déversé sur un sol agricole.

Le rapport *n*-C18 / Ph est inférieur à 1 pour l'ensemble des sédiments étudiés, suggérant la présence de produits pétroliers dégradés (figure 5). Une diminution de cet indice est observée pour les sédiments de Wervik et d'Helkijn entre la surface du sédiment (0,39 et 0,28 respectivement) et le fond de la carotte sédimentaire (0,11 et 0,12 respectivement) mettant en évidence pour ces sites une dégradation continue au fur et à mesure de l'enfouissement de la matière organique.

Les concentrations totales en *n*-alcanes dans les fleuves de la Canche (2,7 – 12,0 mg.kg⁻¹) et de l'Yser (2,9 – 16,2 mg.kg⁻¹) sont comparables à celles relevées dans les canaux de l'Espierre, de l'Escaut et de la Lys.

2.2 Evaluation des sources potentielles de contamination

Le travail d'identification des sources de contamination passe par l'étude de la distribution générale des hydrocarbures et par l'emploi de certains rapports caractéristiques (figures 6 et 7, tableaux 2 et 3).

2.2.1 Sources biogénique et pétrogénique de la contamination par les *n*-alcanes

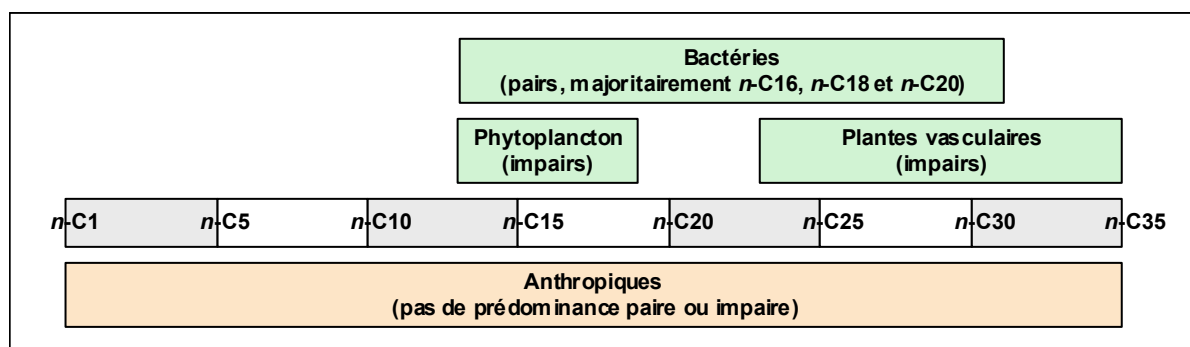


Figure 6 : Schéma général de la distribution des *n*-alcanes en fonction de la source [d'après Rocher (2003) et Saliot (1994)]

Notions théoriques –

➤ Les *n*-alcanes issus de processus biogéniques présentent généralement une prédominance des *n*-alcanes possédant un nombre impair de carbone (figure 6). Ainsi, les *n*-alcanes *n*-C23, *n*-C25, *n*-C27, *n*-C29 et *n*-C31 sont des constituants majeurs des cires des végétaux supérieurs terrestres tandis que les *n*-alcanes les plus abondants dans le phytoplancton sont généralement les *n*-C15, *n*-C17, *n*-C19 et *n*-C21 (Colombo *et al.*, 1989).

Cette caractéristique est mise à profit grâce à l'indice **CPI** (carbon preference index) qui se définit comme le rapport des concentrations en *n*-alcanes présentant un nombre impair de carbone sur ceux ayant un nombre pair de carbone. Le CPI peut tout d'abord être calculé en se basant sur la relation de Aboul-Kassim et Simoneit (1995), adaptée à notre gamme analytique (équation 1) :

$$\text{CPI} = [\sum (n\text{-C13 à } n\text{-C33})] / [\sum (n\text{-C14 à } n\text{-C34})] \quad 1$$

Les valeurs de CPI sont donc généralement supérieures à 1 pour les échantillons provenant de sources biogéniques. A l'inverse, les *n*-alcanes dérivant de sources pétrolières présentent une large distribution (sans prédominance des *n*-alcanes pairs ou impairs) et ont donc des valeurs de CPI proches de 1 (Aboul-Kassim et Simoneit, 1996).

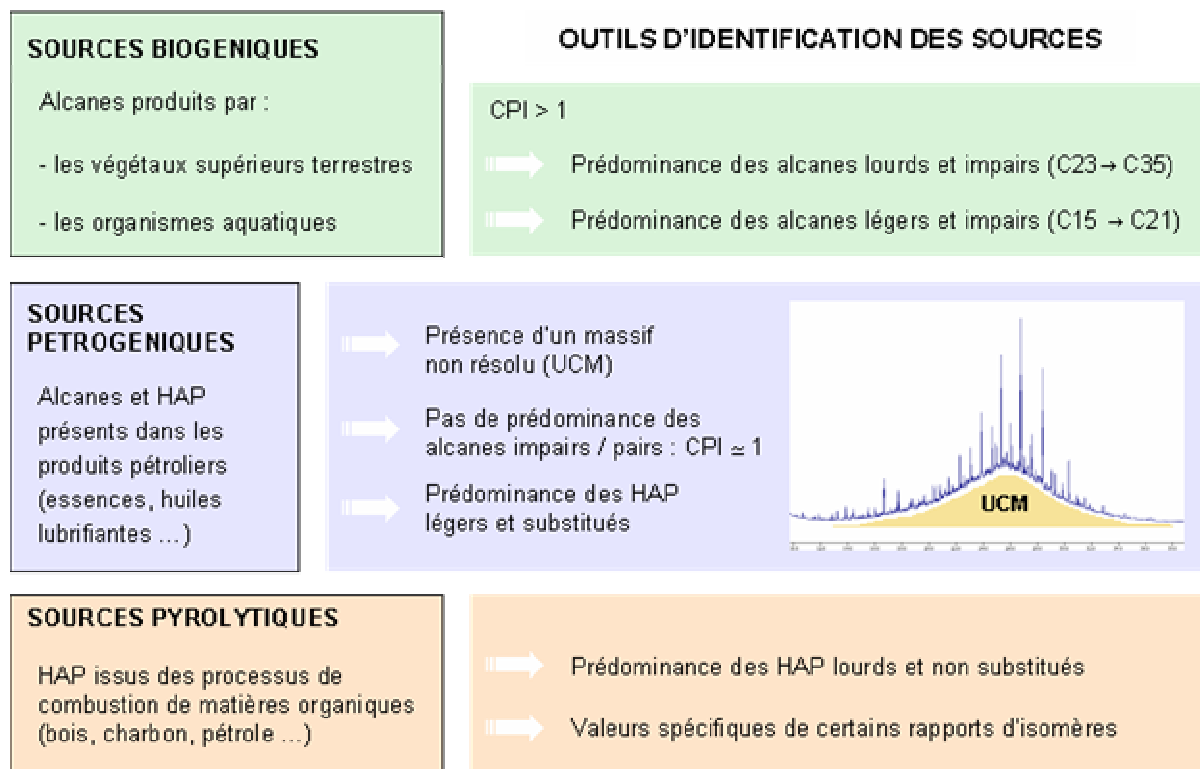


Figure 7 : Outils d'identification utilisés afin d'évaluer les sources biogéniques, pétrogéniques et pyrolytiques de la contamination par les *n*-alcanes et les HAP

Afin d'améliorer la sensibilité de l'indice CPI, Aboul-Kassim et Simoneit (1995) séparent la gamme de carbone en une gamme basse (*n*-C12 à *n*-C19) et une gamme haute (*n*-C20 à *n*-C33). Les valeurs de **LCPI** (low range carbon preference index) et de **HCPI** (high range carbon preference index) ont été calculées à partir des équations 2 et 3 :

$$\text{LCPI} = [\sum (n\text{-C13 à } n\text{-C19})] / [\sum (n\text{-C12 à } n\text{-C18})] \quad 2$$

$$\text{HCPI} = [\sum (n\text{-C21 à } n\text{-C33})] / [\sum (n\text{-C20 à } n\text{-C32})] \quad 3$$

Cette procédure permet de distinguer :

- les *n*-alcane provenant de sources microbiennes et algales (LCPI > 1) ou de produits pétroliers légers (LCPI ≈ 1)
- les *n*-alcane dérivant des végétaux terrestres (HCPI > 1) ou des dérivés de produits pétroliers (HCPI ≈ 1).

➤ Cette distinction entre sources pétrolières et biogéniques peut également s'opérer grâce à l'indice $\Sigma n\text{-alc} / n\text{-C16}$. Ce rapport de la concentration totale en *n*-alcane sur la concentration en *n*-C16 présente des valeurs faibles (< 15) dans le cas des échantillons pétroliers et plus élevées (> 50) dans le cas des échantillons biologiques (Colombo *et al.*, 1989 ; Commendatore *et al.*, 2000).

➤ Un autre outil de diagnostic est l'**UCM** (unresolved complex mixture) qui est composé d'un mélange d'hydrocarbures cycliques ou ramifiés non résolus par la colonne capillaire et qui forment donc un massif (ou bosse) sous les composés résolus (Gough et Rowland, 1990) (voir l'exemple de chromatogramme figure 7). Les chromatogrammes de sédiments non contaminés ou les échantillons d'origine biologique sont caractérisés par l'absence d'UCM tandis que les échantillons pétroliers (pétrole brut et certains produits de raffinage comme les huiles lubrifiantes) présentent un UCM important (Wang *et al.*, 1999 ; Jeanneau, 2007).

Le rapport des composés non résolus sur les composés résolus (indice **UCM / R**) est communément utilisé afin d'évaluer l'importance de ces contributions anthropiques. Le rapport UCM / R indique une contamination par des produits pétroliers lorsque sa valeur est supérieure à 2 (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995).

Résultats –

➤ Les valeurs de l'indice **CPI** sont supérieures à 1 quels que soient les sédiments étudiés (tableau 3), mettant en évidence la prédominance des *n*-alcane d'origine biogénique dans la fraction résolue et notamment les *n*-alcane lourds et impairs.

Les valeurs du **LCPI** sont proches de 1 pour les carottes de l'Espierre et d'Helkijn et varient peu avec la profondeur, suggérant des apports en produits pétroliers légers. A l'inverse, les sédiments de la Canche, de l'Yser (dans la partie amont) et de Wervik (dans les vingt premiers centimètres de la carotte) présentent des valeurs de LCPI supérieures à 1. Pour ces sites, la contribution des *n*-alcane d'origine biogénique semble donc prédominer pour les composés de faible poids moléculaires.

En ce qui concerne l'indice **HCPI**, les valeurs sont supérieures à 1 sur l'ensemble des trois carottes sédimentaires, confirmant les apports importants en matériel biogénique d'origine terrigène (*n*-alcane lourds et impairs).

➤ Les sites de la Canche, de l'Yser et de Wervik, qui se distinguent par des valeurs de LCPI supérieures aux deux autres sites, présente également des valeurs plus élevées de l'indice $\Sigma n\text{-alc} / n\text{-C16}$. Les valeurs du rapport $\Sigma n\text{-alc} / n\text{-C16}$ sont comprises entre 43 et 77 pour le site d'Helkijn et entre 28 et 40 pour le site de l'Espierre. Pour ces échantillons, qui ont été prélevés à la même période de l'année (novembre – décembre 2005), l'empreinte biologique semble plus marquée dans les sédiments de Wervik avec des valeurs du rapport $\Sigma n\text{-alc} / n\text{-C16}$ toujours supérieures à 80 et atteignant 400 à certaines profondeurs.

➤ Les sédiments de la Canche et de l'Yser se caractérisent par l'absence d'UCM tandis que les sédiments prélevés à proximité de la métropole lilloise présentent un UCM important. Pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, les valeurs du rapport **UCM / R** évoluent relativement peu et ne montrent pas de tendance particulière en fonction de la profondeur. Les valeurs pour le site de l'Espierre, comprises entre 23 et 29, sont supérieures d'un facteur 3 environ par rapport aux deux autres sites (tableau 3). Une contamination plus élevée par les produits pétroliers ou une dégradation plus importante de ces hydrocarbures est donc suggérée pour le site de l'Espierre.

Tableau 3 : Valeurs minimales, maximales et (moyenne) des indices aliphatiques LCPI, HCPI, CPI, UCM / R et $\Sigma n\text{-alc} / n\text{-C16}$ pour les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik et pour les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser

	LCPI	HCPI	CPI	$\Sigma n\text{-alc} / n\text{-C16}$	UCM / R
Espierre	0,8 – 1,9 (1,1)	2,3 – 5,6 (3,4)	1,8 – 3,9 (2,6)	28 – 40 (33)	23 – 29 (26)
Helkijn	0,7 – 0,9 (0,8)	2,0 – 3,2 (2,4)	1,8 – 2,6 (2,1)	43 – 77 (56)	7 – 10 (8)
Wervik	0,8 – 5,3 (3,1)	2,3 – 3,1 (2,7)	2,1 – 2,8 (2,5)	80 – 410 (229)	9 – 11 (10)
Canche	1,4 – 7,2 (3,3)	3,1 – 7,6 (4,8)	2,6 – 6,3 (4,0)	39 – 358 (120)	-
Yser	0,6 – 1,8 (1,2)	4,8 – 10,3 (7,0)	2,1 – 8,0 (4,6)	45 – 586 (176)	-
Origine pétrogénique		< 1		> 50	Valeurs > 2 (présence de produits pétroliers dégradés)
Origine biogénique		> 1		< 15	
Références	Aboul Kassim et Simoneit (1995)		Colombo <i>et al.</i> (1989)		Aboul Kassim et Simoneit (1995)

LCPI et HCPI (Low et High Carbon Preference Index), UCM (aire de l'UCM, Unresolved Complex Mixture), R (aire des composés résolus)

Tableau 4 : Valeurs minimales et maximales et (moyenne) des indices aromatiques LMW / HMW, FI / (FI + Pyr), A / (A + P), BaA / (BaA + Chrys), IdP / (IdP + BPer) pour les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik et pour les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser

	LMW / HMW	FI / (FI + Pyr)	A / (A + P)	BaA / (BaA + Chrys)	IdP / (Idp + BPer)
Espierre	0,41 – 0,64 (0,49)	0,54 – 0,61 (0,58)	0,33 – 0,41 (0,36)	0,49 – 0,56 (0,52)	0,52 – 0,54 (0,54)
Helkijn	0,69 – 1,17 (0,93)	0,59 – 0,64 (0,61)	0,25 – 0,28 (0,27)	0,45 – 0,51 (0,49)	0,53 – 0,55 (0,54)
Wervik	0,46 – 0,68 (0,58)	0,54 – 0,59 (0,56)	0,20 – 0,24 (0,21)	0,39 – 0,41 (0,39)	0,51 – 0,54 (0,53)
Canche	0,17 – 0,38 (0,26)	0,55 – 0,62 (0,59)	0,19 – 0,39 (0,27)	0,45 – 0,52 (0,48)	0,51 – 0,54 (0,52)
Yser	0,19 – 0,39 (0,26)	0,32 – 0,62 (0,56)	0,10 – 0,30 (0,20)	0,37 – 0,53 (0,46)	0,53 – 0,57 (0,55)
Origine pétrogénique	> 1	< 0,4 0,4 – 0,5 *	< 0,1	< 0,2 0,2 – 0,35 (mélange)	< 0,2 0,2 – 0,5 *
Origine pyrolytique	< 1	> 0,5 **	> 0,1	> 0,35	> 0,5 **
Références	De Luca <i>et al.</i> (2005)		Oros et Ross (2004), Yunker <i>et al.</i> (2002)		

LMW et HMW (Low et High Molecular Weight), FI (fluoranthène), Pyr (pyrène), A (anthracène), P (phénanthrène), BaA (benzo[a]anthracène), Chrys (chrysène), IdP (indéno[1,2,3-cd]pyrène), BPer (benzo[ghi]pérylène), * combustion de combustibles fossiles liquides, ** combustion de charbon ou de biomasse (bois, herbe)

2.2.2 Sources pétrogénique et pyrolytique de la contamination par les HAP

Notions théoriques –

➤ Les échantillons d'origine pétrogénique sont dominés par des HAP de faible poids moléculaire (2 et 3 cycles aromatiques) tandis que les processus de combustion génèrent principalement des HAP de haut poids moléculaire (4, 5 et 6 cycles aromatiques) (Neff, 1979). Le rapport des HAP de faible poids moléculaire sur ceux de haut poids moléculaire (**LMW / HMW**, low molecular weight / high molecular weight) est donc couramment utilisé afin de distinguer les origines pétrolières (rapport supérieur à 1) et pyrolytiques (rapport inférieur à 1) (De Luca *et al.*, 2005).

➤ Des rapports moléculaires, basés sur des différences de stabilité thermique entre des isomères de même poids moléculaire, peuvent également être utilisés (Yunker *et al.*, 2002). L'utilisation de ces indices reposent sur le fait que ces composés possèdent :

- des enthalpies de formation différentes. Les composés ayant une enthalpie de formation élevée sont essentiellement formés lors des processus de combustion à haute température, tandis que les HAP d'origine pétrogénique (faible enthalpie de formation) sont formés au cours de processus plus longs à basse température.
- des comportements similaires une fois rejetés dans l'environnement (dégradation, solubilité, volatilité ...)

La caractérisation des sources de HAP dans nos sédiments a été évaluée en utilisant les HAP de poids moléculaires 178, 202, 228 et 276. Les valeurs seuils indiquant les différents types de source sont basées sur le travail de Yunker *et al.* (2002) et de Oros et Ross (2004) (tableau 4). Ces indices sont généralement étudiés conjointement afin d'éviter des erreurs d'interprétation.

Résultats –

➤ Les valeurs du rapport **LMW / HMW** sont environ comprises entre 0,2 et 0,6 pour les carottes sédimentaires de l'Espierre et de Wervik et pour les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser (tableau 4). L'empreinte pyrolytique de la contamination par les HAP semble donc prédominer. Dans les sédiments d'Helkijn, les valeurs du rapport LMW / HMW sont en moyenne de 1,0 dans les 11 premiers centimètres et de 0,8 dans le reste de la carotte sédimentaire. Le site d'Helkijn se distingue donc par des valeurs supérieures à 1 pour certains sédiments de surface, suggérant des apports plus importants en HAP pétrogéniques dans ce canal. Les HAP majoritaires dans nos sédiments sont généralement le fluorène, le phénanthrène (trois cycles), le fluoranthène et le pyrène (quatre cycles).

➤ L'empreinte moléculaire observée dans les trois carottes sédimentaires concorde également avec une origine majoritairement pyrolytique de la contamination (processus de combustion) :

- rapport **A / (A + P)** supérieur à 0,10
- rapport **FI / (FI + Pyr)** supérieur à 0,50 (hormis un échantillon de l'Yser)
- rapport **BaA / (BaA + Chrys)** supérieur à 0,35
- rapport **IdP / (IdP + BPer)** supérieur à 0,50

Les premiers calculs effectués à partir des données du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie indiquent une prédominance de l'origine pyrolytique sur l'ensemble du bassin versant, y compris dans les zones les moins industrialisées. Ces composés issus des processus de combustion peuvent en effet être adsorbés à la surface des suies et être transportés sur des distances importantes (Halsall *et al.*, 2001).

2.3. Quel risque associé à la contamination des sédiments par les HAP ?

2.3.1 Généralités sur les valeurs guides sédimentaires

Les valeurs guides sédimentaires (SQG, sediment quality guideline) sont de plus en plus utilisées afin d'aider à l'interprétation des données, de servir de points de référence ou de classer les cours d'eau en fonction de la toxicité potentielle des sédiments. Elles ont été développées sur des fondements théoriques, empiriques ou sur une combinaison de ces deux approches (McCauley *et al.*, 2000 ; Wenning, 2005). Chacune de ces approches présente ses propres avantages et limites, qui sont rassemblés dans le tableau 6 (page 27).

2.3.2 Valeurs guides sédimentaires de type empirique (ERL et ERM)

Notions théoriques –

➤ Ces valeurs guides sont déterminées de manière empirique à partir de la compilation de nombreuses études menées en milieu naturel ou en laboratoire. Ces études ont permis de relier les mesures chimiques (concentrations en contaminants) et toxicologiques (tests de toxicité et informations sur la communauté benthique) réalisées conjointement sur les sédiments (Geffard, 2001 ; Wenning, 2005). Des concentrations spécifiques ayant des niveaux particuliers d'effet ou de non-effet sur les organismes benthiques sont alors définies à partir d'algorithmes.

➤ La recommandation de type ERL - ERM est une procédure mise en place par l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) (Long *et al.*, 1995). Les seuils ERL (effect range low, $4,02 \text{ mg.kg}^{-1}$) et ERM (effect range medium, $44,8 \text{ mg.kg}^{-1}$) permettent de distinguer les gammes de concentrations qui, vis à vis des organismes benthiques, sont :

- rarement associées à des effets toxiques (inférieur à l'ERL),
- occasionnellement associées à des effets toxiques (compris entre l'ERL et l'ERM),
- fréquemment associées à des effets toxiques (supérieur à l'ERM).

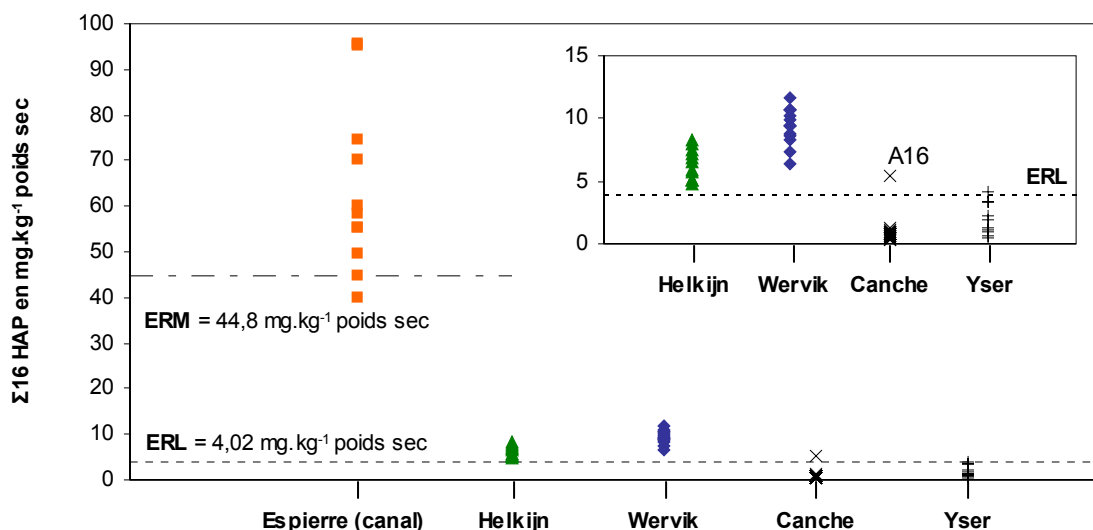


Figure 8 : Evaluation de la toxicité potentielle des sédiments à l'aide des critères ERL (Effect Range Low) et ERM (Effect Range Medium)

Résultats –

➤ La figure 8 présente les concentrations totales en HAP (somme des 16 HAP USEPA) pour l'ensemble des sédiments étudiés (carottes sédimentaires et sédiments superficiels). Les

concentrations totales en HAP sont comprises entre les valeurs ERL et ERM pour les sédiments d'Helkijn et de Wervik. Les sédiments de l'Espierre, qui présentent des concentrations totales supérieures à l'ERM (hormis pour un sédiment), seraient susceptibles d'entraîner des effets néfastes pour les organismes aquatiques. Les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser présentent des concentrations totales inférieures à la valeur seuil ERL, à l'exception du sédiment prélevé dans la Canche à proximité de l'autoroute A16. Les niveaux de contamination de ces sédiments de la Canche et de l'Yser se situent donc dans une gamme de concentration qui est rarement associée à des effets toxiques.

2.3.3 Valeurs guides sédimentaires basées sur les équilibres de partition

Notions théoriques –

➤ Les valeurs guides de type théorique s'appuient sur une compréhension des relations entre l'exposition chimique, la toxicité et les paramètres affectant la biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Nous avons utilisé la procédure ESB (Equilibrium partitioning Sediment Benchmarks) qui est basée sur les équilibres de partition et a été établie par l'USEPA (USEPA, 2003). La théorie des équilibres de partition repose sur un partage des contaminants entre le carbone organique sédimentaire, les eaux interstitielles et les organismes benthiques. Ces valeurs guides font l'hypothèse que les concentrations dans les eaux interstitielles représentent la principale voie d'exposition des organismes aquatiques et ne prennent donc pas en compte l'exposition via l'ingestion du sédiment (figure 9).

➤ Pour cette procédure ESB, l'estimation des risques toxicologiques est basée sur les travaux de Di Toro et Mc Grath (2000), qui ont établi des valeurs de concentration en HAP critique C_{OC} [valeurs disponibles dans USEPA (2003)]. Les concentrations en HAP dans les sédiments sont divisées par ces valeurs de C_{OC} (toutes deux normalisées par rapport au carbone organique) afin d'aboutir à une unité toxique $ESBTU_{HAPi}$ pour chaque HAP (Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks Toxic Units). Supposant un effet additif des HAP, la réponse globale pour le mélange de HAP présent dans le sédiment ($\Sigma ESBTU$, sans unité), est calculée à partir de la somme des unités toxiques correspondant à chaque HAP.

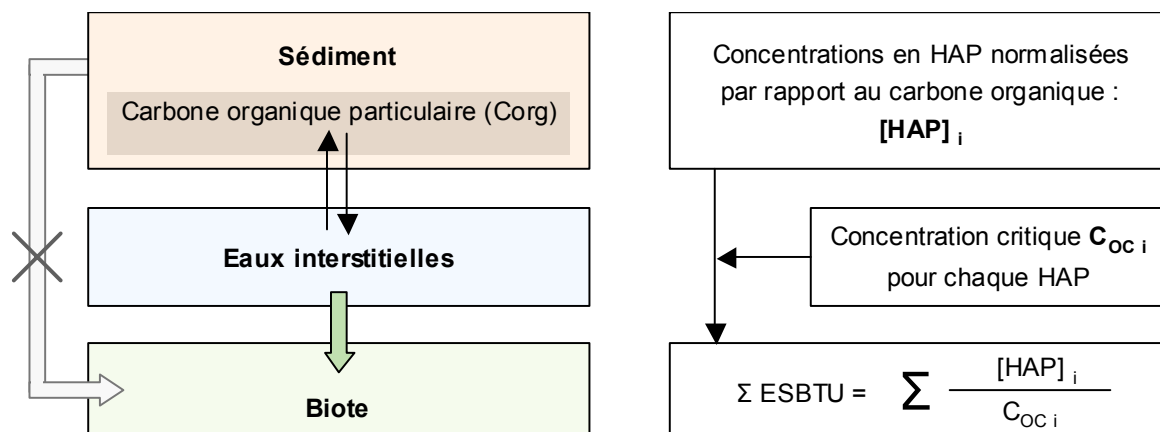


Figure 9 : Schéma illustrant le calcul de l'indice ESBTU (Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks Toxic Unit) à partir de la théorie des équilibres de partition

➤ Les 13 HAP pris en compte dans le calcul de cet indice sont les suivants : naphthalène, acenaphtylène, acenaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et benzo[a]pyrène. Les valeurs $\Sigma ESBTU$ précédemment calculées ont été multipliées par un facteur correctif de 11,5. Ce facteur, recommandé par USEPA (2003), est utilisé afin

d'adapter la procédure, normalement prévue pour 34 HAP, à des jeux de données comprenant 13 ou 23 HAP.

➤ Ces calculs ont permis d'obtenir les unités toxiques corrigées Σ ESBTU₁₃. Une valeur de l'indice Σ ESBTU₁₃ supérieure à 1 indique que le mélange de HAP présent dans les sédiments peut ne pas être acceptable pour la protection des organismes benthiques (USEPA, 2003). La procédure ESB s'applique aux sédiments possédant plus de 0,2 % de carbone organique, ce qui est le cas dans les sédiments étudiés.

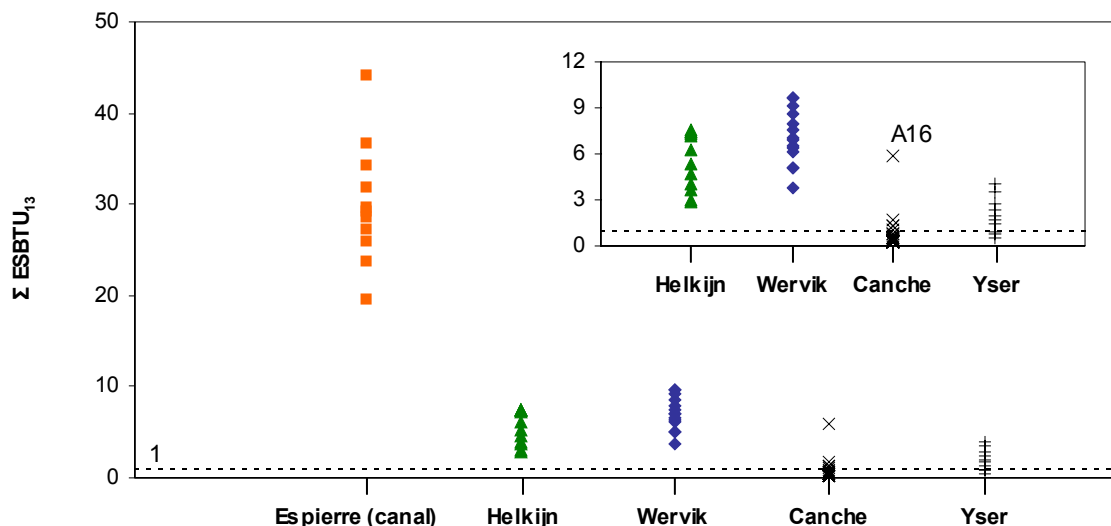


Figure 10 : Evaluation de la toxicité potentielle des sédiments à l'aide du critère ESBTU

Résultats –

➤ Les valeurs Σ ESBTU₁₃ sont présentées dans la figure 10 pour l'ensemble des sédiments étudiés. Les niveaux de contamination par les HAP sont supérieures à la valeur référence (égale à 1) dans le cas des sédiments de l'Espierre ($19,6 < \Sigma$ ESBTU₁₃ < 44,1), d'Helkijn ($2,8 < \Sigma$ ESBTU₁₃ < 7,5) et de Wervik ($3,8 < \Sigma$ ESBTU₁₃ < 9,7). Certains sédiments de la Canche ($0,2 < \Sigma$ ESBTU₁₃ < 5,8) et de l'Yser ($0,5 < \Sigma$ ESBTU₁₃ < 4,0) se situent également au dessus de la valeur référence. Compte tenu des incertitudes liées notamment à l'application d'un facteur correctif, il semble cependant plus difficile de conclure pour ces deux cours d'eau.

2.3.4 Valeurs guides sédimentaires consensuelles

Notions théoriques –

➤ Les effets potentiels toxiques de la contamination par les HAP de nos sédiments ont également été évalués grâce aux valeurs guides consensuelles proposées par Swartz (1999) et qui fournissent une synthèse unifiée des différentes valeurs guides existantes.

➤ Swartz (1999) distingue les concentrations TEC (threshold effect concentration, $290 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Corg), MEC (median effect concentration, $1800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Corg) et EEC (extreme effect concentration, $10\,000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Corg) qui sont associées à un risque de plus en plus important pour les organismes aquatiques.

➤ Les 13 HAP pris en compte dans le calcul de cet indice sont les suivants : naphthalène, acenaphtylène, acenaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et benzo[a]pyrène. Les concentrations en HAP sont normalisées par rapport au carbone organique particulaire (unité $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Corg), afin de tenir compte de l'influence du carbone organique sur la partition et la biodisponibilité des contaminants organiques.

Résultats –

➤ Les résultats sont présentés dans la figure 11, où les zones grisées correspondent aux concentrations incluses dans les intervalles de confiance de 95 % des niveaux d'effet TEC et MEC. Les concentrations relevées dans le cas des sédiments d'Helkijn, de Wervik et de certains sédiments de l'Yser sont comprises dans l'intervalle de confiance (95%) du TEC (119 – 461 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Corg), indiquant que la contamination de ces sédiments par les HAP ne cause pas d'effets importants sur la faune benthique. Les niveaux de contamination des sédiments de la Canche sont pour la plupart inférieurs au seuil TEC. Les niveaux de HAP dans les sédiments de l'Espierre sont plus élevés, compris entre 1130 et 2475 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Corg et sont inclus dans les limites de la valeur guide MEC (682 – 2854 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Corg), indiquant que cette contamination peut avoir des effets néfastes sur la faune benthique. Les niveaux de contamination dans les cinq cours d'eau étudiés sont inférieurs à la valeur guide EEC (extreme effect concentration).

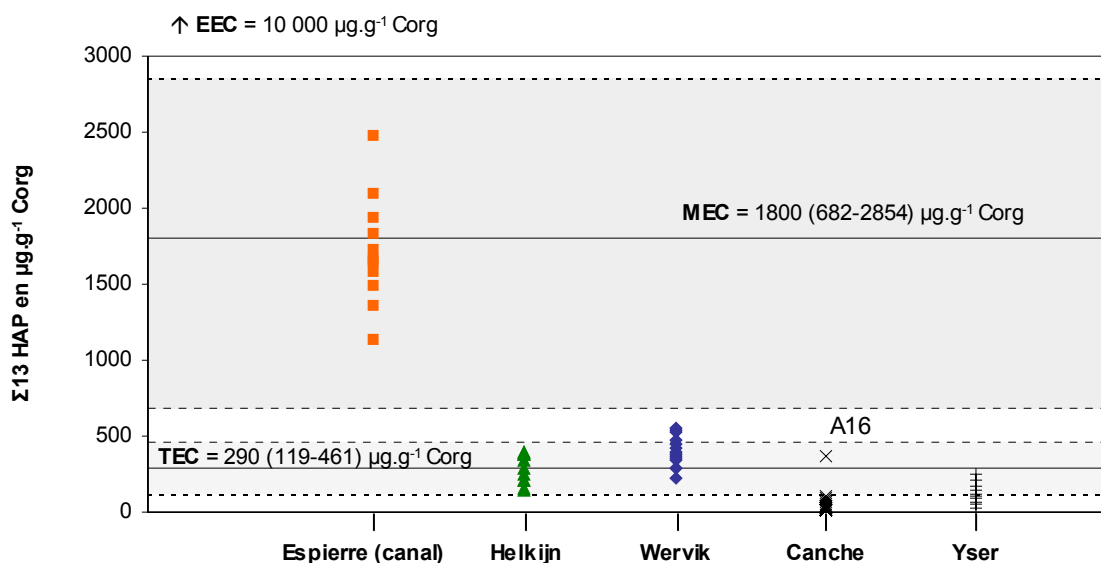


Figure 11 : Evaluation de la toxicité potentielle des sédiments à l'aide des critères TEC et MEC

2.3.5 Evaluation de la toxicité potentielle à la dioxine

Notions théoriques –

➤ Nous avons également cherché à déterminer quels HAP représentent le risque le plus important pour les organismes aquatiques. Nous nous sommes basés sur les quantités toxiques équivalentes à la dioxine (TEQ) car certains HAP induisent une toxicité de même type que les dioxines. Les valeurs de TEQ sont calculées à partir des facteurs de toxicité équivalente propre à chaque HAP et variables également en fonction des organismes. Pour cette étude, nous avons utilisé la compilation de facteur d'équivalence toxique pour les poissons (FPF, fish potency factor) réalisée par Barron *et al.* (2004). Les quantités toxiques équivalentes (TEQ) ont été calculées à partir des facteurs FPF de chaque HAP (tableau 5) et des concentrations individuelles en pg.g^{-1} (équation 4) et s'expriment en pg HAP TEQ.g^{-1} de sédiment. Ces valeurs de TEQ ont ensuite été comparées au seuil NOEC (no observed effect concentrations) correspondant à la concentration en dessous de laquelle des effets toxiques ne sont pas observés (Colombo *et al.*, 2006).

$$\text{TEQ} = \sum \text{FPF}_{\text{HAP}_i} \times [\text{HAP}_i]$$

4

Résultats –

➤ Les sédiments de l'Espierre présentent des quantités toxiques équivalentes comprises entre 4551 et 12159 pg.g^{-1} qui sont donc bien supérieures au seuil NOEC de 200 pg.g^{-1} . Les

sédiments d'Helkijn, de Wervik ainsi que certains sédiments de la Canche et de l'Yser présentent des concentrations moins élevées mais néanmoins supérieures au seuil NOEC. Les sédiments de la Canche présentent les valeurs les moins élevées (comprises entre 60 et 680 pg.g^{-1}) et uniquement deux sédiments se situant au delà du seuil NOEC.

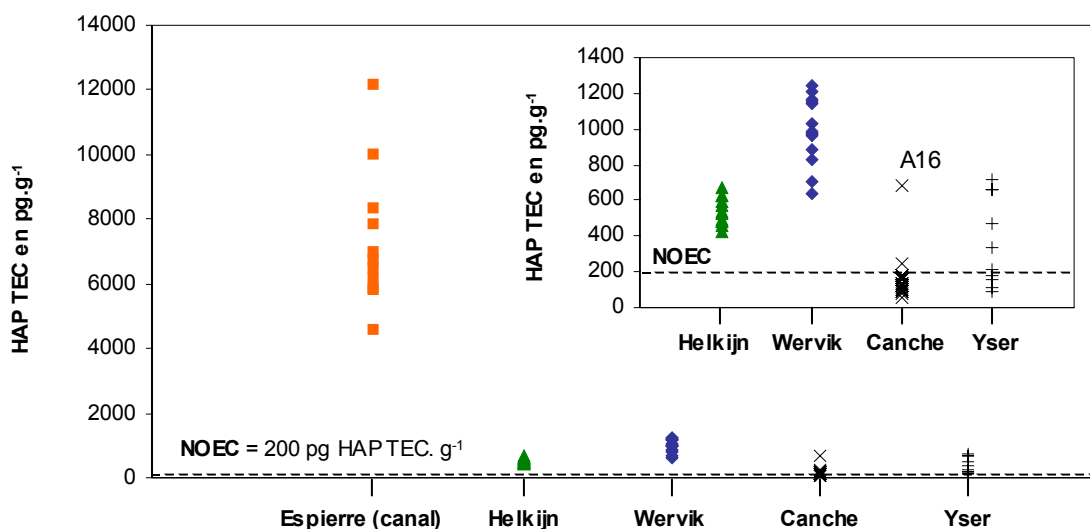


Figure 12 : Evaluation de la toxicité potentielle des sédiments à l'aide des critères d'équivalence toxique à la dioxines

➤ Les HAP contribuant à plus de 10 % à la quantité toxique équivalente TEC sont le benzo[a]anthracène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (tableau 5). Ces HAP ne présentent pas les concentrations les plus élevées dans les échantillons sédimentaires mais, du fait de leur toxicité plus importante, ils ont un facteur d'équivalence toxique FPF plus élevé. Ainsi, le benzo[k]fluoranthène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène qui représentent respectivement $2,1 \pm 1,2 \%$ et $3,7 \pm 1,7 \%$ de la contamination totale par les HAP, contribuent à hauteur de $18,8 \pm 7,5 \%$ et $47,8 \pm 8,6 \%$ de la valeur de TEQ totale. A l'inverse, le fluoranthène et le pyrène, qui sont généralement les HAP prédominants dans les sédiments étudiés (respectivement $19,2 \pm 3,0 \%$ et $13,8 \pm 2,0 \%$ de la concentration totale), contribuent à moins de 0,1 % de la quantité toxique équivalente totale.

Tableau 5 : Facteur d'équivalence toxique FPF (Fish Potency Factor, d'après Barron, et al., 2004) et contributions des 10 HAP étudiés à la quantité toxique équivalente (valeurs minimales et maximales en %) pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn, de Wervik, de la Canche et de l'Yser.

	FPF	Espierre (canal)	Helkijn	Wervik	Canche	Yser
FI	2.10^{-9}	$3.10^{-4} - 4.10^{-4}$	$3.10^{-4} - 5.10^{-4}$	$3.10^{-4} - 4.10^{-4}$	$1.10^{-4} - 4.10^{-4}$	$7.10^{-5} - 3.10^{-4}$
Pyr	$3,85.10^{-7}$	0,04 – 0,07	0,04 – 0,06	0,04 – 0,06	0,02 – 0,06	0,03 – 0,04
BaA	2.10^{-4}	7,7 – 15,2	13,2 – 17,2	9,9 – 13,8	5,6 – 16,8	6,0 – 14,1
Chrys	$6,59.10^{-5}$	2,2 – 4,5	4,2 – 6,2	5,1 – 6,8	2,0 – 5,1	3,0 – 4,2
BbF	$1,66.10^{-4}$	5,7 – 10,1	6,8 – 9,1	9,3 – 10,7	4,6 – 9,3	8,9 – 11,0
BkF	$1,28.10^{-3}$	22,6 – 53,5	13,2 – 16,7	13,3 – 17,3	8,7 – 18,0	23,4 – 35,1
BaP	$2,44.10^{-4}$	6,8 – 11,6	6,9 – 8,5	6,2 – 7,7	5,0 – 8,7	5,2 – 8,2
IdP	$1,88.10^{-3}$	23,1 – 42,1	43,2 – 51,0	46,4 – 52,1	45,6 – 68,1	33,0 – 48,6
DaA	$2,72.10^{-4}$	0,9 – 1,7	1,6 – 2,0	0,5 – 1,7	1,3 – 3,8	0,6 – 1,4
BPer	$1,02.10^{-5}$	0,1 – 0,2	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	0,1 – 0,2

2.4. Spéciation des éléments traces métalliques dans les eaux interstitielles et les particules sédimentaires

2.4.1 Spéciation prédite dans les eaux interstitielles

Les concentrations totales en éléments traces métalliques ont été déterminées dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik au cours du projet STARDUST (Lesven, 2008). A partir de ces données, nous avons cherché à évaluer la spéciation des ETM. Cependant, les faibles concentrations en ETM et la complexité du milieu sédimentaire (notamment son anoxie) rendent difficile l'étude expérimentale détaillée de la spéciation dans la phase dissoute. La modélisation grâce aux outils informatiques apparaît donc comme une solution alternative.

Méthodologie –

➤ Nous avons utilisé le logiciel Visual Minteq qui a été développé par Jon Petter Gustafsson et est disponible gratuitement sur Internet (Gustafsson, 2006 ; USEPA, 1998). Le principe de la modélisation est brièvement rappelé dans la figure 13. Le logiciel Visual Minteq permet de modéliser les équilibres thermodynamiques chimiques intervenant entre les ETM et les différents ligands organiques et inorganiques présents dans les eaux interstitielles (voir également la figure 2, page 5). Il faut cependant rappeler que l'hypothèse est faite qu'il n'y a pas d'interactions entre les phases solide et dissoute (précipitation, dissolution ...), que l'équilibre thermodynamique est atteint et donc que les facteurs cinétiques ne sont pas pris en compte.

➤ Ce logiciel permet également la prise en compte des interactions métaux - matière organique (acides humiques et fulviques) et de paramètres tels que la température, le pH ou le potentiel d'oxydo-réduction. A partir des concentrations totales dans la phase dissoute (ETM et ligands) et d'une base de données incluant les constantes d'équilibre entre les différentes espèces, le logiciel permet de calculer la spéciation des différents ETM.

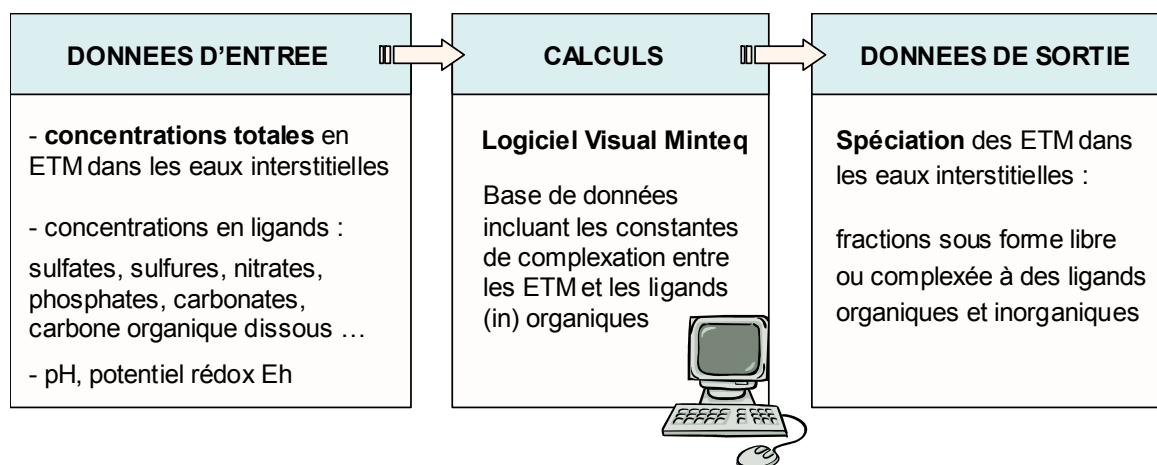


Figure 13 : Méthodologie mise en œuvre afin de prédire la spéciation des éléments traces métalliques dans les eaux interstitielles

Résultats –

➤ Les éléments traces métalliques considérés au cours de cette étude sont ceux présentant un intérêt environnemental : cadmium, cobalt, cuivre, fer, manganèse, nickel, plomb et zinc. Les calculs ont été réalisés pour les trois carottes sédimentaires entre -3 et -15 cm de profondeur. La figure 14 illustre, pour chaque carotte sédimentaire, la spéciation moyenne, c'est à dire la fraction d'un ETM qui est présente sous forme libre ou complexée par des ligands inorganiques et organiques. La spéciation des éléments traces métalliques apparaît comme relativement contrastée.

➤ Certains éléments tels que le **cuivre** et le **plomb** se lie de manière importante à la matière organique. Cette affinité a été mise en évidence par Balistrieri et Blank (2008) et par Mayer *et al.* (2008) même si certaines études expérimentales semblent modérer ces associations métal – matière organique. Ainsi, les études précédentes réalisées à l'aide de sondes DGT (Lesven, 2008) ont montré que le cuivre présente une fraction labile importante alors que cet élément est totalement complexé par les substances humiques d'après nos calculs. La prise en compte dans le modèle de la présence du cuivre à l'état d'oxydation +1 et de certains ligands inorganiques (polysulfures), a permis de mieux faire correspondre les données expérimentales et celles estimées par le calcul.

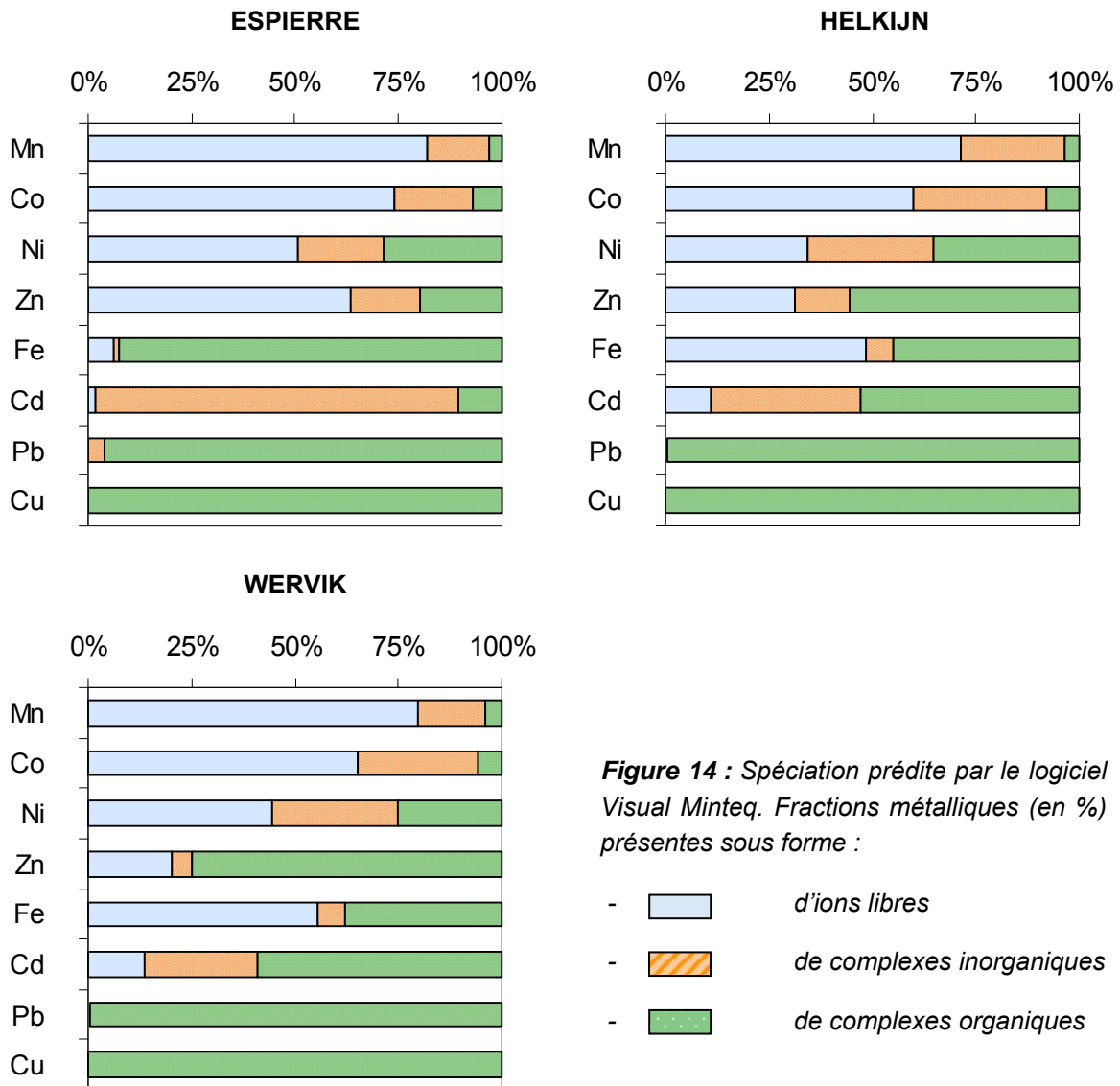


Figure 14 : Spéciation prédite par le logiciel Visual Minteq. Fractions métalliques (en %) présentes sous forme :

- d'ions libres
- de complexes inorganiques
- de complexes organiques

➤ Le **manganèse**, le **cobalt** et le **nickel** sont à l'inverse essentiellement présents sous forme libre ou complexés par des ligands inorganiques. La complexation du **zinc** par la matière organique représente entre 20 et 75 % suivant les sites.

➤ Finalement, les différences les plus marquées entre les sites sont observées pour le **cadmium** et le **fer**. Pour les sites d'Helkijn et de Wervik, environ 50 % du fer se trouve sous forme libre et la part de cadmium lié à des ligands inorganiques est de 27 – 36 %. Pour le site de l'Espierre, le fer se trouve complexé à la matière organique à plus de 90 % et le cadmium est présent majoritairement sous forme de complexes avec les ions sulfures. Les

concentrations en cadmium et en sulfures dissous sont du même ordre de grandeur pour les trois sites. A l'inverse, les eaux interstitielles de l'Espierre se caractérisent par des concentrations en fer inférieures d'un facteur 10 environ par rapport aux deux autres sites. Pour le site de l'Espierre, il apparaît que le fer se trouve moins complexé par les sulfures mais plus par la matière organique. Les sulfures dissous sont donc davantage disponibles pour se complexer avec le cadmium.

➤ Ces calculs ont permis d'établir un ordre de labilité décroissante pour ces différents métaux (de haut en bas, figure 14), l'élément le plus labile étant le manganèse présent essentiellement sous forme libre tandis que le cuivre, qui est associé à environ 100 % avec la matière organique est l'élément le moins labile. Cette labilité a un impact important sur la biodisponibilité des contaminants métalliques et sur leur capacité à se mobiliser lors de changements dans les conditions physico-chimiques du milieu (pH, potentiel d'oxydo-réduction ...).

2.4.2 Distribution des éléments traces métalliques dans les particules sédimentaires

Le sédiment est formé de matériaux de nature et d'origine très diverses. Grâce à la diffraction des rayons X et à la microscopie électronique à balayage, nous avons pu mettre en évidence certains des principaux constituants inorganiques des particules : argiles, alumino-silicates, carbonates (calcite), sulfures, oxydes de fer et de manganèse. Les sédiments sont également composés de matériaux d'origine biotique et de matière organique plus ou moins dégradée.

Si l'on veut comprendre le comportement (mobilité, réactivité) des métaux traces dans le sédiment, il est important de savoir à quelles phases minérales et organiques ces éléments sont associés et dans quelles proportions (Boust *et al.*, 1999). Cependant, il est relativement difficile d'évaluer les formes spécifiques de chaque métal grâce aux techniques d'analyse classiques. Certaines méthodes chimiques, telles que les extractions séquentielles, ont donc été développées afin d'apporter des informations générales sur les différentes phases porteuses des métaux dans les sédiments. Le principe des extractions séquentielles repose sur des attaques successives par des réactifs de plus en plus puissants.

Méthodologie –

➤ De nombreux protocoles d'extractions séquentielles sont proposés dans la littérature. Nous avons utilisé le protocole proposé par Rauret *et al.* (2000) (figure 15). Les deux premières étapes ont été réalisées sous diazote afin de ne pas perturber les équilibres au sein des particules sédimentaires, qui sont initialement sous conditions anoxiques.

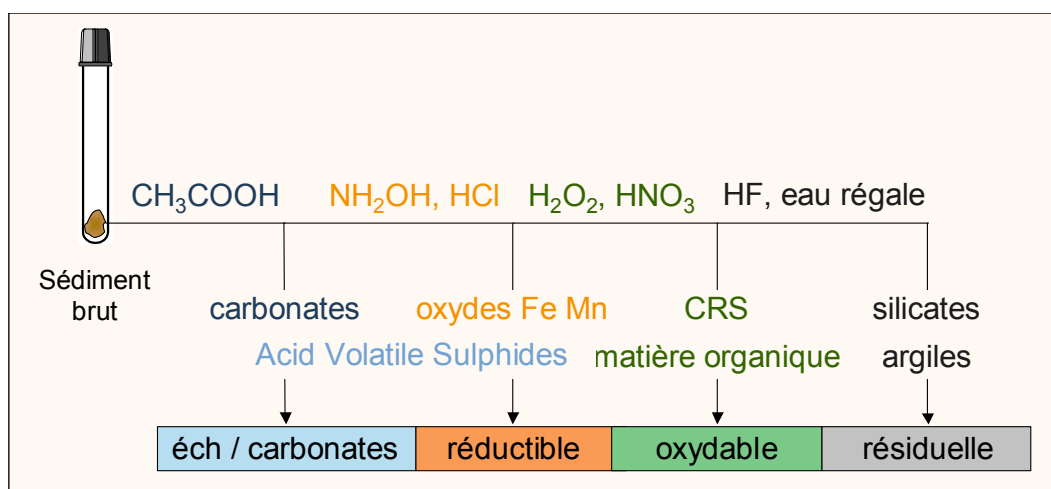


Figure 15 : Schéma de principe des extractions séquentielles

➤ Le protocole d'extractions séquentielles utilisé dans notre cas permet de distinguer les métaux liés à :

- (1) la **fraction échangeable et carbonatée**, qui contient essentiellement les métaux associés aux carbonates. Les métaux présents dans cette fraction sont plus facilement mobilisables en cas de diminution du pH ou d'augmentation de la salinité.
- (2) la **fraction réductible**, qui correspond aux oxydes de fer et de manganèse et aux sulfures fraîchement précipités de type AVS (Billon, 2001) ;
- (3) la **fraction oxydable** : cette étape permet d'extraire les métaux associés à la matière organique et aux sulfures plus réfractaires tels que les CRS. Les métaux présents dans les fractions réductible et oxydable sont davantage sensibles aux variations du potentiel d'oxydo-réduction.
- (4) la **fraction résiduelle**, qui inclut les éléments ayant résisté aux attaques précédentes [métaux principalement liés aux alumino-silicates (argiles) et aux silicates].

Résultats –

➤ La répartition des éléments traces métalliques entre les différentes fractions est représentée figure 16.

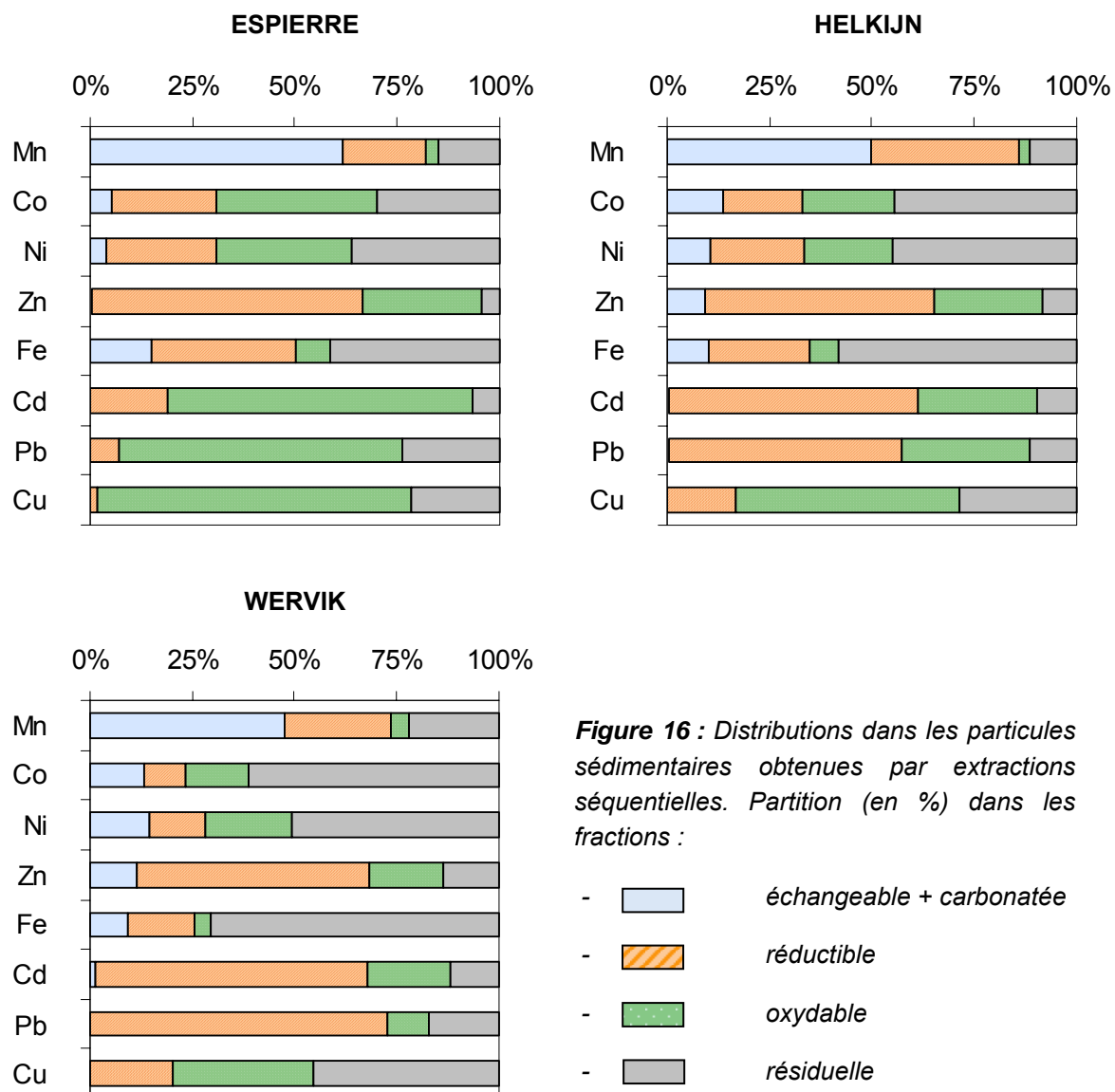


Figure 16 : Distributions dans les particules sédimentaires obtenues par extractions séquentielles. Partition (en %) dans les fractions :

- échangeable + carbonatée
- réductible
- oxydable
- résiduelle

- Le manganèse, qui se trouve principalement sous forme libre dans les eaux interstitielles, est présent à hauteur de 50 % dans la fraction carbonatée et échangeable, qui correspond à la fraction métallique la plus facilement libérée en cas de diminution du pH dans le milieu. Des analyses complémentaires réalisées par RPE (résonance paramagnétique électronique) ont montré que le manganèse était principalement inséré dans la calcite (CaCO₃). Les autres ETM sont peu associés à la fraction carbonatée et échangeable, généralement à moins de 10 %.
- Le **fer** est présent de manière importante dans les fractions dites résiduelles et réductibles. Les autres données recueillies au cours du programme STARDUST ont montré que cet élément s'associe aux sulfures sous forme de CRS et d'AVS (Lesven et al., 2008).
- Les résultats des extractions séquentielles indiquent que le **cuivre** est majoritairement présent dans la fraction 3, ce qui est en accord avec le fait que Cu se complexe facilement avec la matière organique et que les sulfures de cuivre sont généralement plus réfractaires que les autres sulfures métalliques (tels que CdS, PbS, FeS) qui sont eux principalement extraits au cours de la deuxième étape (Cooper et Morse, 1998). Dans les sédiments d'Helkijn et de Wervik, le pourcentage de cuivre peut atteindre 30 % dans cette fraction 2, laissant supposer que certaines associations de type Cu-S et/ou Fe-S sont plus labiles. Pour les sédiments d'Helkijn et de Wervik, le **cadmium**, le **plomb** et le **zinc** sont extraits principalement dans la fraction 2, qui correspond à celle dans laquelle les minéraux CdS, PbS et ZnS sont mis en solution. Dans les sédiments de l'Espierre, les fortes concentrations en pyrite conduisent le cadmium et le plomb à être extraits majoritairement dans la fraction 3, laissant supposer la présence de composés pyritique d'origine anthropique, et riches en ces deux métaux.
- Le **cobalt** et le **nickel** sont préférentiellement incorporés dans la pyrite. Co et Ni ayant des affinités limitées pour la matière organique (voir figure 14), il est envisageable de considérer qu'une fraction non-négligeable du cobalt et du nickel extraits lors de l'étape 3 soit associée à la pyrite.

3. Conclusions opérationnelles et recommandations

Les contaminants rejetés à la suite des activités anthropiques ont tendance à s'accumuler dans les sédiments de rivière. A la suite des efforts menés ces dernières années en vue de l'amélioration de la qualité des eaux, les sources de contamination ponctuelles et facilement identifiables ont eu tendance à diminuer. Désormais, les sources diffuses de pollution (notamment les sédiments contaminés) représentent un risque potentiel à long terme vis-à-vis de la qualité de l'eau. Dans le bassin Artois-Picardie, on estime que le curage des voies de navigation génère chaque année environ 350 000 m³ de sédiments, bien souvent contaminés. Leur gestion représente un enjeu environnemental et économique important.

Les travaux réalisés au cours de la thèse (Charriau, 2009) nous ont permis d'apporter des informations sur la contamination par les hydrocarbures et les éléments traces métalliques dans les sédiments.

➤ Résultats obtenus pour les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques :

L'examen quantitatif et qualitatif des hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcane) et aromatiques (HAP) a permis d'évaluer les niveaux et, dans une certaine mesure, l'origine de cette contamination (biogénique, pyrolytique ou pétrogénique).

Les sédiments prélevés à proximité de la métropole lilloise dans les cours d'eau de l'Escaut, de la Lys et plus particulièrement de l'Espierre se caractérisent par des concentrations relativement élevées en HAP et par la présence, dans la fraction aliphatique, d'un massif d'hydrocarbures non résolus (unresolved complex mixture : UCM). A l'inverse, les sédiments prélevés dans les fleuves côtiers de l'Yser et de la Canche, qui drainent des zones moins anthropisées du District Hydrographique International de l'Escaut, se caractérisent par des niveaux de contamination par les HAP inférieurs et par l'absence d'UCM. Les résultats obtenus pour les concentrations en HAP se trouvent globalement dans la même gamme que ceux issus du réseau de surveillance de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie.

Les différents indices utilisés confirment une origine majoritairement pyrolytique de la contamination des sédiments par les HAP, ce qui est généralement le cas à proximité de zones fortement urbanisées et industrialisées telles que le bassin versant de l'Escaut. Cette empreinte pyrolytique, provenant de sources diffuses, apparaît comme relativement homogène au sein d'un même site et également entre les différents sites d'étude.

Les hydrocarbures aliphatiques proviennent de sources biogéniques et anthropiques diverses. Les composés généralement majoritaires sont les *n*-alcane lourds et impairs issus des végétaux supérieurs terrestres. Néanmoins, l'observation d'un UCM important dans le cas des carottes sédimentaires suggère la présence de produits pétroliers dégradés et donc des apports anthropiques non négligeables sur ces sites. Dans ces mêmes carottes sédimentaires, des tendances décroissantes avec la profondeur des concentrations totales en *n*-alcane et du rapport *n*-C18 / phytane suggèrent une dégradation de ces hydrocarbures dans les sédiments superficiels et tendent à confirmer le caractère moins réfractaire des hydrocarbures aliphatiques par rapport aux HAP.

➤ Afin d'estimer le risque potentiel associé à la contamination des sédiments par les HAP, nous nous sommes basés sur différentes valeurs guides sédimentaires, dont les conclusions concordent généralement. La contamination des sédiments de la Canche et de l'Yser révèlent un risque relativement faible pour les organismes aquatiques. A l'inverse, les sédiments de l'Espierre, où les niveaux en HAP présentent un maximum à environ 15 cm sous l'interface eau-sédiment, représentent un risque pour les organismes aquatiques, notamment si les couches sédimentaires les plus contaminées se trouvent en contact avec la colonne d'eau lors d'épisodes de remise en suspension du sédiment ou de travaux de dragage. Par ailleurs, des effets de synergie entre les contaminants métalliques et organiques sont à craindre dans ces sédiments qui présentent également des teneurs en éléments traces métalliques (ETM) relativement élevées.

Tableau 6 : Principaux avantages et limites des valeurs guides sédimentaires utilisées pour évaluer la contamination par les HAP [d'après Burton (2002), DeIValls et al. (2004), Geffard (2001), McCauley et al. (2000), et les références ci-dessous]

		Avantages	Limites
ERL / ERM Long <i>et al.</i> (1995)	Type empirique Concentration totale pour 16 HAP, exprimée par rapport au poids sec de sédiment	Large base de données Application géographique étendue Estime les effets sur les organismes aquatiques Prise en compte de certains effets de mélange et caractéristiques sédimentaires Peut être utilisée dans un cadre réglementaire	Causalité non évaluée Biodisponibilité non résolue Potentialité de faux positifs ou négatifs
ESB USEPA (2003)	Type théorique (basé sur les équilibres de partition) Concentrations pour 34 HAP normalisée par rapport au carbone organique (application d'un facteur correctif pour 13 et 23 HAP)	Bonne compréhension de la théorie Peut être appliquée dans un cadre réglementaire Basée sur des principes toxicologiques Causalité évaluée Peut être utilisée dans un cadre réglementaire	Potentialité de faux positifs ou négatifs (notamment avec le facteur correctif) Ne prend pas en compte l'ingestion de sédiment en tant que voie d'exposition
TEC - MEC – EEC Swartz <i>et al.</i> (1999)	Type consensuel Concentration totale pour 13 HAP, exprimée par rapport au carbone organique sédimentaire	Propose une synthèse des autres valeurs guides (fondements à la fois empiriques et théoriques) Dans une certaine mesure, prise en compte des mélanges Peut être utilisée dans un cadre réglementaire	Méthodes non standardisées Potentialité de faux négatifs Besoin de données terrain additionnelles pour être validées

ERL (effect range low), ERM (effect range medium), ESB (equilibrium partitioning sediment benchmarks), TEC (threshold effect concentration), MEC (median effect concentration), EEC (extreme effect concentration)

Les avantages et limites de ces valeurs guides sédimentaires sont rassemblés dans le tableau 6. Dans un premier temps, il est important de noter que des différences importantes peuvent être observées entre les valeurs guides sédimentaires du fait du nombre de HAP inclus dans les calculs (13, 16 ou 34 HAP) (DeIValls, 2004).

La problématique de la causalité est souvent litigieuse pour les valeurs guides sédimentaires de type empirique, qui sont basées en partie sur des données de terrain. En effet, la cause d'une toxicité ou d'une dégradation biologique peut ne pas être uniquement le résultat des concentrations en contaminants mesurées dans le sédiment mais également être la réponse à d'autres facteurs (habitat benthique, caractéristiques géochimiques du sédiment, autres contaminants) (Wenning, 2005). Une des principales limites de la valeur guide sédimentaire ESB basée sur les équilibres de partition (USEPA, 2003) est qu'elle ne tient pas compte de l'ingestion du sédiment, qui peut pourtant être une voie d'exposition importante pour certains

organismes benthiques. La valeur guide ESB conduit alors à une sous-estimation du risque associé à la contamination sédimentaire.

Afin de tenir compte de la biodisponibilité des contaminants, une normalisation par rapport au carbone organique sédimentaire peut être effectuée. Cependant, certaines formes de carbone organique, telles que les particules de suie (black carbon), peuvent limiter la biodisponibilité des contaminants qui sont fortement adsorbés à leur surface. Mis à part le carbone organique sédimentaire, les autres facteurs pouvant influencer la biodisponibilité des contaminants ne sont généralement pas considérés (aire spécifique et taille des particules, pH, gradients redox, temps de contact, remise en suspension, ...) (Burton, 2002).

Par ailleurs, et ce quelque soit la valeur guide considérée, il apparaît difficile de tenir compte des effets de mélange entre contaminants (organiques et / ou métalliques) et de la bioaccumulation le long du réseau trophique.

D'un point de vue général, les valeurs guides sédimentaires présentent l'avantage d'établir facilement des comparaisons entre les sites mais elles ne peuvent représenter que la première étape de l'évaluation de la dangerosité des sédiments. Burton (2002) recommande ainsi une approche intégrée pour l'évaluation de la qualité des écosystèmes aquatiques, incluant les valeurs guides sédimentaires mais étudiant également d'autres paramètres tels que l'habitat, la toxicité, la biodisponibilité, l'historique de la contamination ou les caractéristiques physico-chimiques du milieu ...

➤ **Résultats obtenus pour les éléments traces métalliques :**

L'implication de ces recherches dans le programme INTERREG III - STARDUST et les collaborations qui en ont découlé nous ont permis d'obtenir des informations très complètes à la fois sur les concentrations en contaminants et sur l'évolution de certains paramètres (alcalinité, teneurs en sulfures dissous ...) au cours de la diagenèse précoce.

Dans un premier temps, ces données ont été intégrées dans un modèle d'équilibres thermodynamiques chimiques (Visual Minteq) afin d'évaluer la spéciation des métaux traces (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) dans les eaux interstitielles. Les résultats obtenus par modélisation ont permis d'établir un classement des métaux traces, du moins complexé au plus complexé : Mn > Co ~ Ni > Cd > Zn > Pb > Cu.

Le manganèse, le cobalt et le nickel sont ainsi majoritairement présents sous forme libre ou associée à des ligands inorganiques. Le cadmium se trouve essentiellement sous forme de complexes organiques dans le cas des sédiments d'Helkijn et de Wervik, tandis qu'il s'associe préférentiellement aux sulfures dans le cas de l'Espierre. Le zinc, le plomb et surtout le cuivre présentent une forte affinité pour la matière organique.

Dans un deuxième temps, des extractions séquentielles ont été réalisées sur les particules sédimentaires pour identifier les principales phases porteuses des éléments traces métalliques. De la même manière que dans les eaux interstitielles, le manganèse, le cobalt et le nickel sont les métaux les plus labiles dans les particules. Le cuivre, et dans une moindre mesure le plomb et le cadmium, sont à l'inverse associés à des phases plus réfractaires. Ces conclusions tendraient à confirmer le rôle de piège du sédiment pour ces métaux, du moins tant que les conditions physico-chimiques du milieu ne sont pas modifiées.

➤ **Recommandations :**

Au cours de cette étude et notamment pour le site de l'Espierre, nous avons pu remarquer des évolutions importantes des niveaux de contamination en fonction de la profondeur. Il apparaît alors clairement que les prélèvements doivent être effectués de manière précise par carottage. Ce type de prélèvements permettrait soit d'évaluer l'historique de la contamination ou d'isoler les sédiments les plus récents lors des actions de surveillance.

A l'heure actuelle, l'évaluation de la qualité chimique d'un cours d'eau se base sur les concentrations totales. Dans le cas des éléments traces métalliques, nous avons pu montrer des associations importantes entre ces contaminants et certains ligands tels que les sulfures

ou la matière organique. Les valeurs guides sédimentaires qui seront utilisées à l'avenir devront tenir compte de ces éventuelles associations qui peuvent limiter la mobilité et la biodisponibilité des contaminants. Afin de mieux appréhender le comportement des contaminants métalliques et organiques, certains paramètres sédimentaires tels que le soufre et le carbone devraient donc être caractérisés.

En plus de cette évaluation chimique, un diagnostic fiable de la contamination devra s'accompagner de l'évaluation des quantités de contaminants bioaccumulés par les organismes aquatiques et de l'examen de certaines réponses et indicateurs biologiques tels que les biomarqueurs (Geffard, 2001).

Glossaire

Aliphatique – composés formés d'une chaîne carbonée linéaire.

Biogénique – désigne les *n*-alcanes produits lors de processus naturels impliquant de nombreux organismes terrestres (végétaux supérieurs) et aquatiques (bactéries, phytoplancton).

Diagénétique - correspond aux hydrocarbures formés dans les sédiments à partir de précurseurs naturels lors de la diagenèse précoce.

ERL / ERM – Effect Range Low et Effect Range Medium, valeurs guides sédimentaires permettant de distinguer les sédiments qui sont rarement, occasionnellement ou fréquemment associées à des effets toxiques sur les organismes benthiques. Elles sont comparées aux concentrations totales en 16 HAP, exprimées par rapport au poids sec de sédiments.

ESB – Equilibrium Sediment Benchmark, valeur guide sédimentaire basée sur les équilibres de partition entre le carbone organique particulaire et les eaux interstitielles.

ETM – Eléments Traces Métalliques. Pour cette étude, les ETM considérés sont le cadmium, le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse, le nickel, le plomb et le zinc.

FPF – Fish Potency Factor, facteur d'équivalence toxique pour le poisson. Ces facteurs permettent de calculer la quantité toxique équivalente (TEQ) en pondérant les concentrations de chaque HAP par leur toxicité relative.

HAP - Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, famille de composés chimiques formés par la condensation linéaire ou angulaire de cycles aromatiques. Ils peuvent également se présenter sous forme substituée par des radicaux alkylés.

HMW – High Molecular Weight, HAP de haut poids moléculaire (plus de quatre cycles aromatiques).

LMW – Low Molecular Weight, HAP de faible poids moléculaire (2 et 3 cycles aromatiques).

NOEC – No observed Effect Concentration, concentration en HAP en dessous de laquelle des effets toxiques ne sont pas observés.

Pétrogénique - désigne les hydrocarbures présents dans le pétrole et ses dérivés, tels que les carburants, les huiles lubrifiantes ou le fioul.

Pyrolytique - définit les HAP générés par la combustion incomplète de matière organique lors de processus naturels (feux de forêt, volcanisme ...) ou lors des activités urbaines et industrielles (combustion de bois, de charbon, de fioul ...).

Spéciation – correspond à la description des différentes espèces, formes ou phase sous lesquelles un élément est présent.

TEC / MEC / EEC – Threshold, Medium et Extreme Effect concentration, concentrations en HAP qui sont associées de manière croissante à des effets toxiques sur les organismes.

TEQ – quantité toxique équivalente à la dioxine.

UCM – Unresolved Complex Mixture, mélange d'hydrocarbures cycliques ou ramifiés qui ne sont pas séparés par chromatographie en phase gazeuse et qui se caractérise par une déviation de la ligne de base sur les chromatogrammes.

Références bibliographiques

Aboul-Kassim T.A.T. et Simoneit B.R.T. (1995) - Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications. *Environmental Science and Technology* ; 29 ; 2473-2483.

Aboul-Kassim T.A.T. et Simoneit B.R.T. (1996) - Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons - characterization and sources. *Marine Chemistry* ; 54 ; 135-158.

Balistreri L.S. et Blank R.G. (2008) - Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in the South Fork Coeur d'Alene River, Idaho: Comparisons among chemical equilibrium models and implications for biotic ligand models. *Applied Geochemistry* ; 23 ; 3355-3371.

Barron M.G., Heintz R. et Rice S.D. (2004) - Relative potency of PAHs and heterocycles as aryl hydrocarbon receptor agonists in fish. *Marine Environmental Research. Twelfth International Symposium on Pollutant Responses in Marine Organisms* ; 58 ; 95-100.

Baumard P. (1997) - Biogéochimie des composés aromatiques dans l'environnement marin. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France.

Billon G. (2001) - Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Boust D., Fischer J.-C., Ouddane B., Petit F., Wartel M., Abarnou A., Ficht A., Gandon R., Hebert D., Hocdé R., Poulin M., Rozet M. et Voyer J.-J. (1999) – Fer et manganèse : réactivités et recyclages. Programme scientifique Seine-Aval. Editions Ifremer (téléchargeable sur le site <http://seine-aval.crihan.fr/web/>)

Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Pierard C. et Garrigues P. (1997) - Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* ; 58 ; 85-97.

Burton G.A. (2002) – Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* ; 3 ; 65-75.

Charriau A (2009) - Etude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du District Hydrographique International de l'Escaut. Thèse de doctorat. Université Lille 1 – Sciences et Technologies, France.

Charriau A. Bodineau L., Ouddane B. et Fischer J.-C. (2009) – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and *n*-alkanes in sediments of the Upper Scheldt River Basin: contamination levels and source apportionment. *Journal of Environmental Monitoring*. 11, 1086-1093.

Colombo J.C., Cappelletti N., Lasci J., Migoya M.C., Speranza E. et Skorupka C.N. (2006) - Sources, Vertical Fluxes, and Equivalent Toxicity of Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* ; 40 ; 734-740.

Colombo J.C., Pelletier E., Brochu C., Khalil M. et Catoggio J.A. (1989) - Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* ; 23 ; 888-894.

Commendatore M.G., Esteves J.L. et Colombo J.C. (2000) - Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources. *Marine Pollution Bulletin* ; 40 ; 989-998.

Cooper D.C. et Morse J.W. (1998) - Extractibility of metal sulfide minerals in acidic solutions : application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science and Technology* ; 32 ; 1076-1078.

De Luca G., Furesi A., Micera G., Panzanelli A., Piu P.C., Pilo M.I., Spano N. et Sanna G. (2005) - Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin* ; 50 ; 1223-1232.

DCE (2000) - Directive 2000/60/EC du Parlement Européen et du Conseil, du 23 Octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, JO L 327 du 22.12.2000, p. 1-73.

Di Toro D.M. et Mc Grath J.A. (2000) - Technical basis for narcotic chemicals and polycyclic aromatic hydrocarbons criteria. II. Mixtures and sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*; 19 ; 1971-1982.

Geffard O. (2001) - Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants étudiés. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, France.

Gough M.A. et Rowland S.J. (1990) - Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature* ; 344 ; 648-650.

Gustafsson J.P. (2006) - Visual MINTEQ. Royal Institute of Technology, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Suède (disponible en ligne sur le site <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>)

Halsall C.J., Sweetman A.J., Barrie L.A., Jones K.C. (2001) - Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment* ; 35 ; 255-267.

Jeanneau L. (2007) - Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Lesven (2008) – Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Thèse de doctorat, Université Lille 1 – Sciences et Technologies, France.

Lesven L., Gao Y., Billon G., Leermakers M., Ouddane B., Fischer J.-C., Baeyens W. (2008) - Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. *Science of The Total Environment* ; 407 ; 447-459.

Long E., Macdonald D., Smith S. et Calder F. (1995) - Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* ; 19 ; 81-97.

McCauley D.J., DeGraeve G.M. et Linton T.K. (2000) - Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science and Policy* ; 3 ; 133-144.

Mahler B.J., VanMetre P.C., Bashara T.J., Wilson J.T. et Johns D.A. (2005) - Parking Lot Sealcoat: An Unrecognized Source of Urban Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* ; 39 ; 5560-5566.

Mayer T., Rochfort Q., Borgmann U. et Snodgrass W. (2008) - Geochemistry and toxicity of sediment porewater in a salt-impacted urban stormwater detention pond. *Environmental Pollution* ; 156 ; 143-151.

Miller J. et Orbock Miller S. (2007) - Sediment-Trace Metal Interactions. In: Contaminated Rivers: an overview, pp. 33-67.

Neff J.M. (1979) - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fate and Biological Effects. Applied Science Publishers LTD, London, Royaume-Uni.

Oros D.R. et Ross J.R.M. (2004) - Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments. *Marine Chemistry* ; 86 ; 169-184.

Quantin C. (2001) - Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière. Thèse de Doctorat, Université Henry Poincaré - Nancy I, France.

Rauret G., Lopez-Sanchez J.-F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H. et Quevauviller P. (2000) - Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring* ; 2 ; 228-233.

Rocher V. (2003) - Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse de Doctorat, Université Paris XII - Val de Marne, France.

Saliot A. (1994) - Biogéochimie Organique Marine. Cours d'océanographie européens, 20. OCEANIS, séries de documents océanographiques, Paris, France.

Serrano A., Gallego M., Gonzalez J.L. et Tejada M. (2008) - Natural attenuation of diesel aliphatic hydrocarbons in contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution* ; 151 ; 494-502.

Swartz R.C. (1999) - Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixture. *Environmental Toxicology and Chemistry* ; 18 ; 780-787.

USEPA. (1998) - MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: user manual supplement for version 4.0.

USEPA. (2003) - Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures. EPA/600/R-02/013 (téléchargeable à l'adresse <http://www.epa.gov/nheerl/publications/files/PAHESB.pdf>)

Wang Z., Fingas M. et Page D.S. (1999) - Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* ; 843 ; 369-411.

Wenning R.J. (2005) - Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments: Proceedings from the Pellston Workshop on Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments, 18-22 August 2002, Fairmont, Montana, USA. SETAC Society.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D. et Sylvestre S. (2002) - PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* ; 33 ; 489-515.