



HAL
open science

Simulation du devenir des alkylphénols dans la Seine.

Mathieu Cladière, Céline Bonhomme, Lauriane Vilmin, Johnny Gasperi,
Nicolas Flipo, Florence Habets, Michel Poulin, Bruno Tassin

► **To cite this version:**

Mathieu Cladière, Céline Bonhomme, Lauriane Vilmin, Johnny Gasperi, Nicolas Flipo, et al.. Simulation du devenir des alkylphénols dans la Seine.. Colloque annuel du PIREN-Seine, Feb 2013, Paris, France. hal-00816881

HAL Id: hal-00816881

<https://enpc.hal.science/hal-00816881>

Submitted on 23 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Simulation du devenir des alkylphénols dans la Seine

Mathieu Cladière¹, Céline Bonhomme¹, Laurianne Vilmin², Johnny Gasperi¹, Nicolas Flipo², Florence Habets², Michel Poulin², Bruno Tassin¹

¹ Université Paris-Est, LEESU (UMR MA102), UPEC, UPEMLV, ENPC, AgroParisTech, 94010 Créteil

² Centre de Géosciences, MINES ParisTech

Contact :

1 Introduction

Parmi les perturbateurs endocriniens les plus étudiés, le 4-nonylphénol (4-NP) occupe une place importante. Au niveau européen, le 4-NP a été intégré aux substances dangereuses prioritaires dans la directive cadre sur l'eau de 2000 (directive 2000/60/CE). Depuis, une norme de qualité environnementale (NQE) a été fixée pour ce composé à 300 ng.L⁻¹ dans les eaux de surface (Directive 2008/105/CE). Le 4-NP n'est pas utilisé industriellement, mais découle, en grande part, de la biodégradation des nonylphénols éthoxylés à longue chaîne (NPnEO). Ces composés sont utilisés pour leurs propriétés tensio-actives dans de nombreux produits comme des détergents, des produits mouillants et des émulsifiants. Leur production a été estimée à environ 500 000 tonnes par an au niveau mondial (Ying *et al.* 2002). Dans l'environnement les NPnEO ne sont pas persistants et se biodégradent en milieu oxique et anoxique selon les mécanismes réactionnels proposés par Giger *et al.* (2009) (Figure 1).

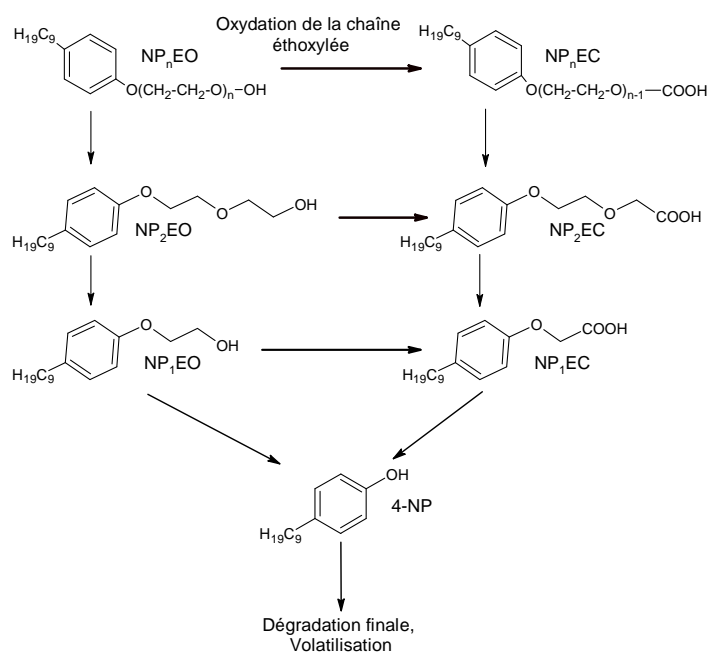


Figure 1 : schéma simplifié de la biodégradation des NPnEO d'après (Giger *et al.* 2009)

Le devenir des alkylphénols dans l'environnement a fait l'objet de plusieurs études. Parmi ces études, Tan *et al.* (2007) s'intéressent au devenir du 4-NP au cours des différents processus retrouvés en STEP, tandis que Huang *et al.* (2007) et Zhang *et al.* (2011) se concentrent sur le devenir du 4-NP dans les milieux naturels (rivières). Les données obtenues par le modèle théorique de fugacité (Mackay, 2001) ont été comparées avec des mesures dans

le milieu pour valider l'utilisation de ce type de modèle (Zhang *et al.* 2011). De manière générale, les études de fugacité du 4-NP dans l'environnement révèlent que la biodégradation est un processus majeur contrôlant son devenir dans les eaux de surface (Huang *et al.* 2007; Zhang *et al.* 2011). Cependant, le manque de données sur les propriétés physico-chimiques des précurseurs du 4-NP (nonylphénol monoéthoxylé : NP₁EO, acide nonphénoxy acétique : NP₁EC et les composés à longue chaîne) rend leur prédiction impossible par ce type de modèle. Récemment, Bjorklund *et al.* (2011) ont utilisé un modèle hydrodynamique pour simuler les flux de 4-NP dans les eaux des exutoires pluviaux. Le modèle développé dans leur étude se montre peu performant, et les auteurs concluent que les processus de biodégradation (non pris en compte) peuvent jouer un rôle important dans la performance de leur modèle.

A l'heure actuelle, une seule étude utilise un modèle hydrodynamique couplé avec un modèle biogéochimique dans le but de déterminer le devenir des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans le milieu naturel (Jonkers *et al.* 2005). Cette étude, portant sur le devenir des métabolites des NPnEO dans les estuaires du Rhin et de l'Escaut, se base sur deux séries de campagnes de mesures (1999 et 2000) pour déterminer les constantes de biodégradation dans le milieu. Pour déterminer ces constantes, Jonkers *et al.* (2005) établissent deux hypothèses. La première est que la sorption des composés sur les MES est négligeable devant les processus de biodégradation. Cette hypothèse a été confirmée par leurs résultats. La seconde hypothèse, difficilement vérifiable, est que les précurseurs du 4-NP (NP₁EO et NP₁EC) ne sont pas (ou très peu) volatils. A partir de ces postulats, Jonkers *et al.* (2005) ont pu déterminer les constantes cinétiques de dégradation (k) des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans l'estuaire de l'Escaut (Tableau 1).

Tableau 1 : Constantes de dégradation du 4-NP, NP₁EO et NP₁EC reportées par (Jonkers *et al.* 2005)

| Composés | 1999 | | 2000 | |
|--------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| | k (jour ⁻¹) min - max | 3 × k (jour ⁻¹) min - max | k (jour ⁻¹) min - max | 3 × k (jour ⁻¹) min - max |
| 4-NP | 0,024 – 0,043 | 0,072 – 0,129 | 0,046 – 0,070 | 0,138 – 0,21 |
| NP ₁ EO | 0,060 – 0,085 | 0,180 – 0,255 | 0,047 – 0,070 | 0,141 – 0,21 |
| NP ₁ EC | 0,016 – 0,020 | 0,048 – 0,060 | 0,046 – 0,053 | 0,138 – 0,159 |

Suite à l'étude des niveaux de contamination du bassin de la Seine (Gasperi *et al.* 2010), et compte tenu de l'importance de comprendre le comportement et le devenir des alkylphénols dans les eaux de surface, ce rapport essaye de simuler le devenir du 4-NP, du NP₁EO et du NP₁EC dans la phase dissoute de la Seine en aval de Paris. Deux campagnes spécifiques pour la simulation des concentrations des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC ont été menées en 2011 entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine. L'outil utilisé pour simuler les concentrations des composés cibles en Seine est le modèle ProSe (Even, 1995 ; Even *et al.* 1998, 2004, 2007a ; Flipo *et al.* 2004, 2007). Après une rapide présentation du modèle ProSe et de l'adaptation de son module biogéochimique RIVE (Billen *et al.* 1994 ; Garnier *et al.* 1995 ; Vilmin *et al.* 2012a), les deux campagnes spécifiques sur la Seine sont décrites. Ce rapport présente, ensuite, les résultats sur les constantes de dégradation obtenues, puis la simulation de chroniques de concentrations annuelles en 4-NP, NP₁EC et NP₁EO en 2010. Enfin, différents scénarios hydrologiques (évolution de la variation des débits comme les étiages ou hautes eaux, en fonction du réchauffement climatique) ou des scénarios liés à l'évolution des sources urbaines (hypothèses faites sur le rejet de Seine Aval) sont étudiés.

2 Modèle hydrodynamique et biogéochimique ProSe

2.1 Présentation générale

Le modèle Hydro-écologique ProSe (Even, 1995 ; Even *et al.* 1998, 2004, 2007a ; Flipo *et al.* 2004, 2007) est développé au centre de Géoscience à l'école des Mines ParisTech. Ce modèle permet de simuler de manière mécaniste le fonctionnement d'un écosystème fluvial à grande échelle dans le but de comprendre l'impact des activités humaines sur ce milieu. Le modèle ProSe a déjà été utilisé pour modéliser l'impact des activités humaines sur les pollutions azotées et phosphorées dans la Seine (Even *et al.* 1998, Even *et al.* 2007b; Polus *et al.* 2011, Vilmin *et al.* 2012b), ou encore, pour modéliser l'impact des rejets urbains de temps de pluie sur la qualité de la Seine (Even et al, 2004, Even *et al.* 2007a).

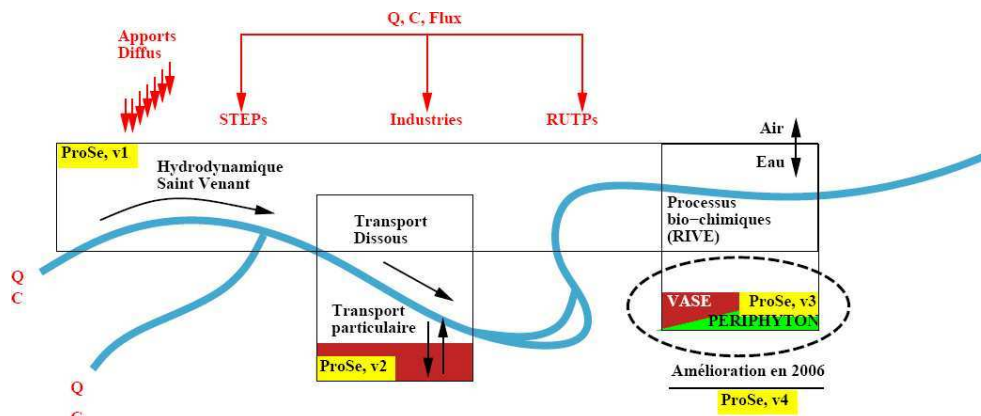


Figure 2 : Principe de fonctionnement des différentes versions du modèle ProSe (Even 1995)

Le modèle ProSe permet de simuler l'hydrodynamique de la Seine, ainsi que le transport dissous des alkylphénols entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine. De plus le module biogéochimique inclus dans ProSe, C-RIVE (Vilmin *et al.* 2012a), a été adapté afin de pouvoir simuler la biodégradation des alkylphénols dans la Seine (Figure 2).

2.2 Le module biogéochimique (C-RIVE)

Dans notre cas, le module C-RIVE, généralement utilisé pour simuler la biogéochimie de la Seine (cycle de l'oxygène, phytoplancton, bactéries, etc.) a été adapté pour simuler la biodégradation des composés nonylphénoliques dans la Seine en aval de Paris.

En raison de la complexité du schéma complet de biodégradation des NPnEO (Giger *et al.* 2009) et du manque d'informations concernant l'ensemble de ces composés, seuls les 4-NP, du NP₁EC et du NP₁EO ont été considérés dans ProSe (réactions en rouge sur la Figure 3).

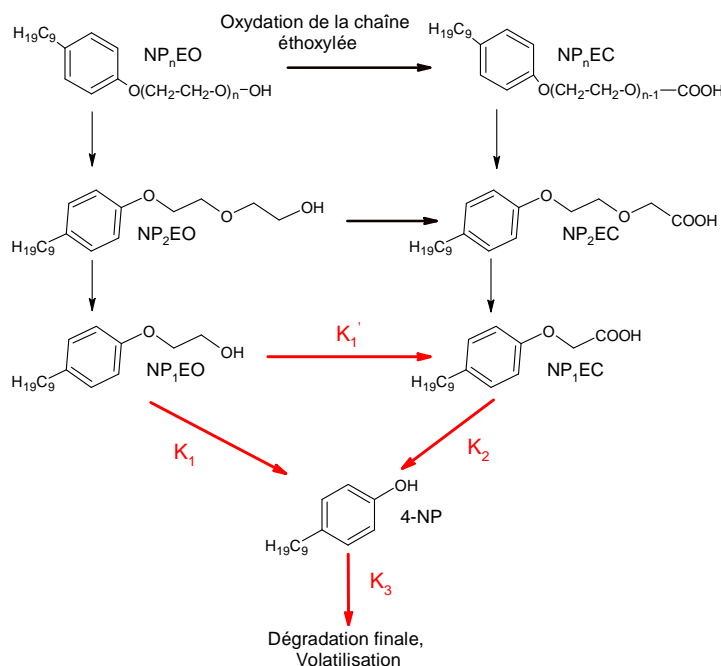


Figure 3 : Mécanismes réactionnels considérés dans le modèle ProSe. Seules les réactions en rouge ont été modélisées en utilisant le module C-RIVE.

Dans cette étude, deux hypothèses ont été formulées sur les bases de l'étude de Jonkers *et al.* (2005). Ainsi nous considérerons qu'il n'y a pas de sorption du NP₁EO et du NP₁EC sur les particules et qu'ils ne se volatilisent pas. Dans le schéma de biodégradation utilisé, le cas du NP₁EO est le plus délicat. Actuellement, aucune étude n'a permis de comprendre les mécanismes complets de biodégradation du NP₁EO. Ce dernier peut se transformer en NP₁EC ou 4-NP mais les proportions de chaque chemin restent inconnues. En conséquence, pour modéliser ce composé, nous faisons l'hypothèse forte que la transformation du NP₁EO en 4-NP (K₁) se fait dans les mêmes proportions que la transformation du NP₁EO en NP₁EC (K₁') (soit K₁ = K₁').

Par l'intermédiaire du module C-RIVE, quatre réactions de biodégradation des composés nonylphénoliques sont prises en compte et les concentrations des composés sont calculées en chaque point à partir d'équations d'ordre 1 (Lu *et al.* 2009; Karahan *et al.* 2010),:

$$\frac{d[\text{NP}_1\text{EO}]}{dt} = -K_1[\text{NP}_1\text{EO}] - K_1'[\text{NP}_1\text{EO}] + \text{apport diffus} \quad \text{Equation 1}$$

$$\frac{d[\text{NP}_1\text{EC}]}{dt} = +K_1'[\text{NP}_1\text{EO}] - K_2[\text{NP}_1\text{EC}] + \text{apport diffus} \quad \text{Equation 2}$$

$$\frac{d[4-\text{NP}]}{dt} = +K_1[\text{NP}_1\text{EO}] + K_2[\text{NP}_1\text{EC}] - K_3[4-\text{NP}] \quad \text{Equation 3}$$

Où les concentrations [NP₁EO], [NP₁EC] et [4-NP] sont exprimées en nmol.L⁻¹ ; Les constante K₁, K₁', K₂ et K₃ en j⁻¹.

Afin de pallier le manque d'information concernant la biodégradation des NP_nEO et NP_nEC dans la Seine, des apports diffus de NP₁EO et NP₁EC ont été ajoutés pour représenter la production de ces deux composés par biodégradation des congénères à chaîne longue (Cf. § 3.2.2 Précurseurs).

3 Campagnes de prélèvement et données d'entrée du modèle

3.1 Descriptif des campagnes de prélèvement

Afin d'alimenter le modèle ProSe avec des données adéquates pour la modélisation du devenir des 4-NP, NP₁EC et NP₁EO, deux campagnes spécifiques ont été menées en juillet et septembre 2011. Elles ont inclus cinq prélèvements d'eau de surface (depuis des ponts) dont quatre répartis sur la Seine le long d'un linéaire de 28 km (Maisons-Laffitte, Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine) et un point sur l'Oise (Conflans-S^t-Honorine) ainsi que le rejet de la station d'épuration de Seine Aval (Figure 4). Ce secteur de Seine a été choisi, car l'apport important de Seine Aval permet de suivre plus aisément le devenir des alkylphénols dans la Seine à l'aval du rejet. La méthode de prélèvement et d'analyse des alkylphénols dans les eaux de surface et le rejet de Seine Aval ne diffère pas de celle employée pour le suivi annuel de 2010 (Cladière 2012).

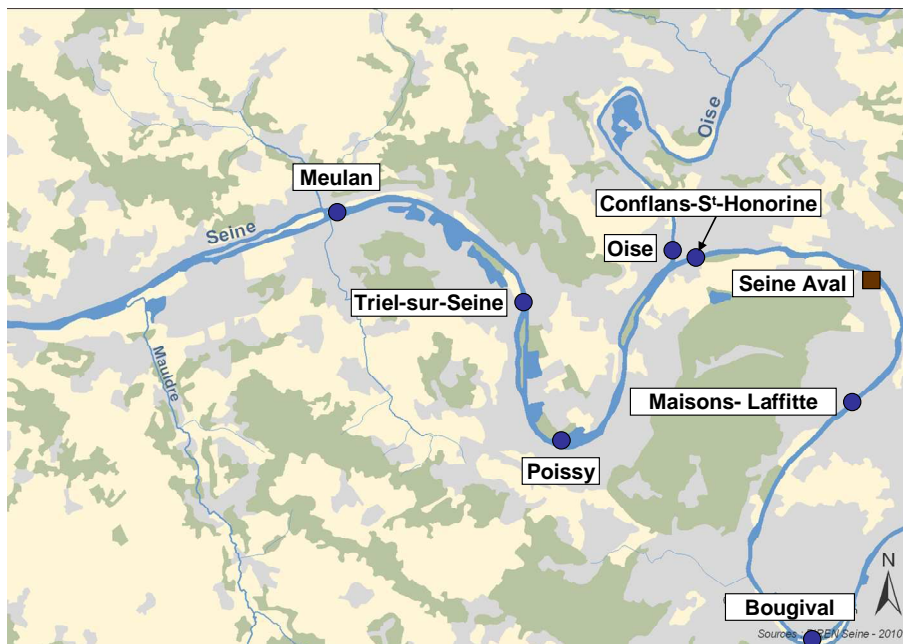


Figure 4 : Sites de prélèvement pour les campagnes dédiées à la simulation

L'objectif de ces campagnes est de suivre une même masse d'eau en Seine entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine en déterminant l'heure de chaque prélèvement en fonction de la vitesse d'écoulement de la Seine. Ainsi les dates et heures des prélèvements pour les campagnes de juillet et septembre sont indiquées dans le Tableau 2. La vitesse d'écoulement de la Seine a pu être déterminée pour les campagnes de juillet et de septembre grâce au module hydraulique de ProSe. Deux entrées sont nécessaires pour la modélisation de l'écoulement de la Seine, d'une part le débit de la Seine à la station Paris Austerlitz, et d'autre part, le débit de l'Oise à Creil. Le débit de la station Seine Aval est considéré comme constant ($\approx 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les débits de la Seine à Paris-Austerlitz et de l'Oise à Creil sont disponibles heure par heure (sur un créneau de 7 jours) sur le site du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie (Vigicrue : information sur la vigilance crue 2012). Les heures de prélèvement ont été calculées grâce à la vitesse d'écoulement de la Seine, modélisée par ProSe et la distance entre deux points, obtenue à partir de leur point kilométrique (PK) (Tableau 2).

Tableau 2 : Dates et heures de prélèvement des campagnes de juillet et septembre 2011

| Points | PK (km) | Juillet 2011 (T _{eau} = 21°C) | Septembre 2011 (T _{eau} = 19°C) |
|-----------------------------------|------------|---|---|
| | | Dates et heures de prélèvement | Dates et heures de prélèvement |
| Maisons-Laffitte | 715,4 | 10/07/11 8:42 | 29/09/11 8:00 |
| Seine Aval (STEP) | 720,1 | 10/07/11 19:24 | 29/09/11 15:30 |
| Conflans-S ¹ -Honorine | 728,2 | 11/07/11 16:30 | 30/09/11 7:00 |
| Oise (Affluent) | 728,7 | 11/07/11 17:06 | 30/09/11 7:30 |
| Poissy | 734,9 | 12/07/11 5:35 | 30/09/11 19:00 |
| Triel-sur-Seine | 743,6 | - | 01/10/11 18:50 |
| Temps total campagne | | 45 h | 59 h |

Pour garantir le meilleur contrôle possible des sources de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO dans la Seine, les deux campagnes ont été réalisées exclusivement par temps sec. Dans ces conditions, les sources majoritaires des composés cibles sont le rejet de la STEP Seine Aval et l'Oise, tous deux pris en compte dans cette étude. Par temps de pluie, l'existence de multiples points de rejets de temps de pluie le long de la Seine aurait rendu extrêmement difficile le suivi des composés dans la même masse d'eau et l'interprétation des résultats. Pour cette raison, la campagne de juillet a été écourtée suite à un épisode pluvieux survenu le 12 juillet 2011 après le prélèvement à Poissy. Cet arrêt prématuré permet, toutefois, d'obtenir des informations sur le suivi des 4-NP, NP₁EC et NP₁EO dans la Seine pendant une période de 45 heures en juillet et 59 heures en septembre. Selon la littérature, les durées des campagnes d'échantillonnage (> 45 h) devraient permettre de voir une décroissance dans les concentrations de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO.

Durant la campagne de septembre, les tests de répétabilité analytique et d'incertitude de prélèvement ont été réalisés sur la Seine à la passerelle de Conflans-S¹-Honorine. L'objectif de ces tests était de vérifier la représentativité de nos échantillons par rapport aux variabilités spatiales et temporelles en Seine. Les résultats de ces tests permettent d'évaluer l'incertitude sur la mesure du 4-NP à 9 %, celle du NP₁EC à 11 % et celle du NP₁EO à 29 %. Plus de détails sont donnés dans Cladière (2012).

3.2 Données d'entrée du modèle ProSe

Pour simuler convenablement le tronçon de Seine compris entre Maisons-Laffitte et Triel-sur-Seine, les données d'entrées du modèle ProSe sont :

- Les conditions amont : débit et concentration de chaque composé ;
- Les conditions de l'Oise : débit et concentration de chaque composé ;
- Les conditions de Seine Aval : débit et concentration de chaque composé ;
- Les apports diffus de NP₁EO et NP₁EC représentant la dégradation des composés à longue chaîne (c.à.d. l'apport dû à la dégradation des précurseurs)
- Les données de simulation : pas de temps, taille de la maille, temps de fin de simulation, autres paramètres (dispersion, etc.) ;
- Les constantes de biodégradation (K₁, K₁', K₂ et K₃) que nous cherchons à déterminer.

3.2.1 Conditions amont et apports transversaux

Les Tableau 3 et Tableau 4 regroupent les conditions amont (Maisons-Laffitte) et les apports transversaux (Oise et Seine Aval) pour les campagnes de juillet et septembre 2011.

Les concentrations de 4-NP, NP₁EO et NP₁EC (\pm l'incertitude sur la mesure) sont présentées en ng.L⁻¹ et en nmol.L⁻¹ (unité utilisée pour les données d'entrée du modèle ProSe). La conversion en nmol.L⁻¹ est primordiale (Tableau 3) afin de garder un équivalent entre le composé qui se dégrade et celui qui est créé.

En plus des concentrations utilisées pour les données d'entrée du modèle ProSe, les Tableau 3 et Tableau 4 présentent les concentrations à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine en juillet et septembre. Ces concentrations sont utilisées dans le modèle ProSe comme données de calage du modèle.

Tableau 3 : Données d'entrée et de calage du modèle ProSe pour la campagne de juillet 2011

| | Points | Juillet | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------|---|---|---------------------------------|---|---|
| | | Débits (m ³ .s ⁻¹) | 4-NP (ng.L ⁻¹) | NP ₁ EC (ng.L ⁻¹) | NP ₁ EO (ng.L ⁻¹) | 4-NP (nmol.L ⁻¹) | NP ₁ EC (nmol.L ⁻¹) | NP ₁ EO (nmol.L ⁻¹) |
| Données d'entrée ProSe | Maisons-Laffitte | 72 | 96 (\pm 9) | 53 (\pm 6) | 15 (\pm 4) | 0,43 (\pm 0,04) | 0,19 (\pm 0,02) | 0,06 (\pm 0,02) |
| | Seine Aval | 16 | 335 (\pm 30) | 926 (\pm 102) | 67 (\pm 19) | 1,52 (\pm 0,14) | 3,33 (\pm 0,37) | 0,25 (\pm 0,07) |
| | Oise | 32 | 138 (\pm 12) | 66 (\pm 7) | 17 (\pm 5) | 0,63 (\pm 0,06) | 0,24 (\pm 0,03) | 0,06 (\pm 0,02) |
| Données de Calage ProSe | Conflans-S ^t -Honorine | 88 | 201 (\pm 18) | 159 (\pm 17) | 35 (\pm 10) | 0,91 (\pm 0,08) | 0,57 (\pm 0,06) | 0,13 (\pm 0,04) |
| | Poissy | 120 | 147 (\pm 13) | 137 (\pm 15) | 30 (\pm 9) | 0,65 (\pm 0,06) | 0,49 (\pm 0,05) | 0,11 (\pm 0,03) |
| | Triel-sur-Seine | - | - | - | - | - | - | - |

Les débits de la Seine à Maisons-Laffitte et de l'Oise à Creil pour les campagnes de juillet et septembre 2011 ont été obtenus sur le site du ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie : Vigicrue à la station de Paris-Austerlitz (<http://www.vigicrues.ecologie.gouv.fr/index.php>). Pour la Seine, il a été émis l'hypothèse qu'aucun apport majeur de débit n'existe entre la station Paris-Austerlitz et Maisons-Laffitte. Le débit de l'Oise à la confluence a été déterminé à partir de l'Equation 4. Le débit de l'Oise à Creil est multiplié par 1,05 pour intégrer les apports du bassin entre Creil et la confluence tandis que le retrait de 3 m³.s⁻¹ symbolise la prise d'eau de la station de potabilisation de Méry-sur-Oise.

$$Q_{\text{Confluence}} = (Q_{\text{Creil}} \times 1,05) - 3$$

Equation 4

Les débits de rejets de la station de Seine Aval pour les campagnes de juillet et de septembre ont été fournis par le SIAAP au pas de temps horaire sur toute la durée des prélèvements. Les valeurs médianes sont indiquées dans les Tableau 3 et Tableau 4.

Tableau 4 : Données d'entrée et de calage de ProSe pour la campagne de septembre 2011

| | Points | Septembre | | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|---|-------------------------------|---|---|---------------------------------|---|---|
| | | Débit (m ³ .s ⁻¹) | 4-NP (ng.L ⁻¹) | NP ₁ EC (ng.L ⁻¹) | NP ₁ EO (ng.L ⁻¹) | 4-NP (nmol.L ⁻¹) | NP ₁ EC (nmol.L ⁻¹) | NP ₁ EO (nmol.L ⁻¹) |
| Données d'entrée ProSe | Maisons-Laffitte | 97 | 52 (± 5) | 48 (± 5) | 19 (± 4) | 0,24 (± 0,02) | 0,17 (± 0,02) | 0,07 (± 0,02) |
| | Seine Aval | 18 | 136 (± 13) | 617 (± 68) | 42 (± 10) | 0,62 (± 0,06) | 2,22 (± 0,24) | 0,16 (± 0,07) |
| | Oise | 28 | 35 (± 3) | 76 (± 8) | 20 (± 5) | 0,16 (± 0,01) | 0,27 (± 0,03) | 0,07 (± 0,02) |
| Données Seine Calage ProSe | Conflans-S ^t -Honorine | 115 | 58 (± 5) | 123 (± 14) | 10 (± 2) | 0,27 (± 0,02) | 0,44 (± 0,04) | 0,04 (± 0,01) |
| | Poissy | 143 | 58 (± 5) | 114 (± 13) | 11 (± 3) | 0,26 (± 0,02) | 0,41 (± 0,04) | 0,04 (± 0,01) |
| | Triel-sur-Seine | 143 | 59 (± 5) | 102 (± 11) | 13 (± 3) | 0,27 (± 0,02) | 0,37 (± 0,04) | 0,05 (± 0,01) |

Les débits estimés à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine sont donnés à titre indicatif et non utilisés dans la modélisation avec ProSe. Le débit de Conflans-S^t-Honorine est estimé à partir de la somme du débit de la Seine à Maisons-Laffitte et de la station Seine Aval tandis que les débits à Poissy et Triel-sur-Seine sont calculés en sommant le débit de la Seine à Conflans-S^t-Honorine et celui de l'Oise.

3.2.2 Précurseurs

En parallèle des variables explicites du modèle sur les conditions amont et les sources, l'existence de la biodégradation des précurseurs sur le linéaire de Seine doit être intégrée. Les précurseurs, dans la Seine vont se dégrader progressivement pour se transformer en NP₁EO ou NP₁EC. D'un point de vue analytique, et ne disposant pas des étalons et des produits purs, il est actuellement impossible d'analyser de manière quantitative ces précurseurs (NP₃₋₁₅EO) dans la Seine. Seule une analyse comparative est possible pour obtenir des informations sur ces précurseurs.

Les résultats sur les campagnes de juillet et septembre confirment la présence des précurseurs (NP₃₋₁₅EO) dans la Seine. Les précurseurs étaient en quantité 10 fois plus importants en juillet qu'en septembre. De plus, pour les deux campagnes, les niveaux des précurseurs retrouvés sur les sites de Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine sont entre 2 et 6 fois supérieurs à ceux évalués à Maisons-Laffitte. En outre, les précurseurs à courte chaîne (NP₃₋₅EO) sont plus abondants sur les sites de Poissy et Triel-sur-Seine qu'à Conflans-S^t-Honorine ce qui peut suggérer une biodégradation des précurseurs à chaîne longue vers ceux à chaîne courte. Finalement, l'ensemble de ces résultats sur les précurseurs à longue ou courte chaînes suggère la production diffuse de NP₁EO et NP₁EC dans la Seine, par biodégradation le long du linéaire simulé. Les précurseurs ont donc été considérés dans le modèle ProSe comme une variable implicite à caler en même temps que les constantes de biodégradation. Concrètement, la biodégradation des précurseurs en NP₁EO et NP₁EC sera traitée comme deux termes sources dans la Seine pour le NP₁EO et le NP₁EC.

4 Résultats

4.1 Calage des constantes de biodégradation

Le calage des paramètres de biodégradation revêt deux objectifs importants. Le premier objectif est de valider conjointement le schéma de biodégradation simplifié (Figure 3) et les hypothèses émises sur le devenir des composés dans la Seine (pas de sorption ni de volatilisation du NP₁EO et NP₁EC). Le second objectif est de mieux cerner quels paramètres influencent le devenir du 4-NP, NP₁EC et NP₁EO dans le linéaire de Seine simulé. Cet objectif nécessite une étude de la sensibilité des sorties du modèle (concentrations à Conflans, Poissy et Triel).

Les sorties du modèles ProSe ont été représentées sous forme de graphique pour les campagnes de juillet et septembre (Figure 5 et Figure 8). Ces sorties se composent des concentrations de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO pour les sites de Maisons-Laffitte (PK : 715,4), Conflans-S^t-Honorine (PK : 728,2), Poissy (PK : 734,9) et Triel-sur-Seine (PK : 743,6). Les temps de transit nécessaires à la masse d'eau pour atteindre chaque station sont également visibles.

Les mesures en Seine au cours des deux campagnes sont représentées en bleu. Pour chaque composé et chaque point de prélèvement, l'incertitude de mesure a été représentée sous forme de barre d'erreur ($\pm 9\%$ pour le 4-NP, $\pm 11\%$ pour le NP₁EC et $\pm 29\%$ pour le NP₁EO).

Les concentrations de sorties du modèle ProSe sont représentées en rouge. Les erreurs liées au modèle ProSe sur les concentrations en sorties ont été estimées en faisant varier les concentrations de l'amont et des apports (Oise et Seine Aval) dans l'intervalle de leur incertitude de mesure. Cette approche simple a été choisie pour limiter les simulations car le modèle ProSe est incrémenté manuellement. Une simulation avec toutes les données d'entrée à leur minimum permet d'estimer la limite basse de la sortie du modèle tandis qu'une simulation avec les valeurs maximales permet d'obtenir la limite haute du modèle. Cette incertitude du modèle est également représentée par une barre d'erreur selon l'axe des ordonnées.

4.1.1 Cas de la campagne de juillet 2011

Nous avons donc manuellement calé le modèle ProSe en ajustant les constantes de biodégradation dans un premier temps, puis en introduisant les apports diffus liés aux précurseurs. Les valeurs optimales des constantes de biodégradation et des apports diffus ont été calés de sorte que les concentrations de sortie du modèle ProSe se rapprochent le plus possible (visuellement) des valeurs mesurées en Seine. Les valeurs optimales des constantes et des apports diffus, obtenues après plus de 40 itérations sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Constantes de biodégradation et apports diffus optimisés pour juillet

| | Constante de biodégradation (j ⁻¹) | | | Apport diffus (g.j ⁻¹) | |
|----------------------|--|----------------|----------------|------------------------------------|--------------------|
| | K ₁ = K ₁ ' | K ₂ | K ₃ | NP ₁ EC | NP ₁ EO |
| Valeur optimale | 0,1 | 3,3 | 2,5 | 33,6 -19,7 | 1,5 - 0,02 |
| Min - Max | 0,05 - 0,15 | 3,14 - 3,47 | 2,38 - 2,75 | | |
| T _{1/2} (j) | 2 - 6 | 0,20 - 0,22 | 0,25 - 0,29 | - | - |
| T _{1/2} (h) | - | 4,8 - 5,3 | 6,0 - 7,0 | | |

Les sorties du modèle ProSe avec les paramètres optimisés sont illustrées Figure 5.

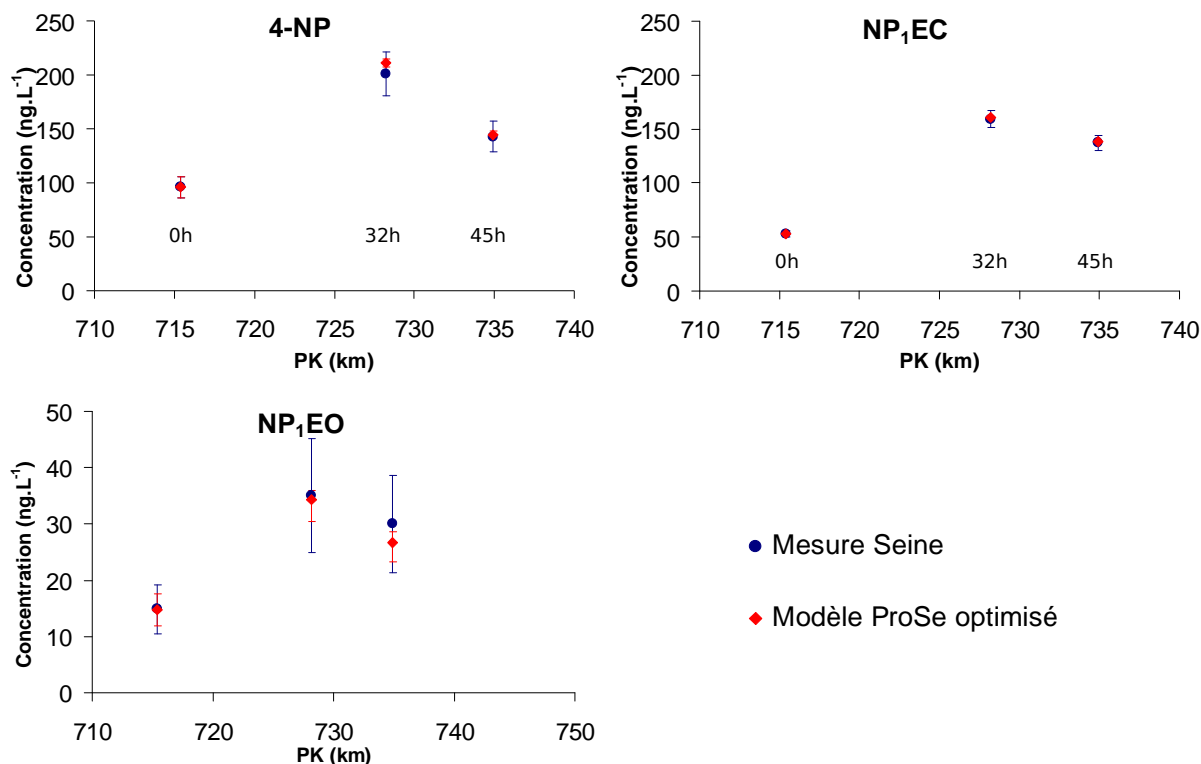


Figure 5 : Concentration mesurées et simulées pour la campagne de juillet 2011

Le Tableau 5 présente les valeurs optimales des constantes de biodégradation pour K_1 (K_1'), K_2 et K_3 , mais aussi leur valeur minimale et maximale. Ces valeurs ont été obtenues par une analyse de variabilité univariée de chaque constante. En exemple, pour obtenir les valeurs maximale et minimale de K_2 , seul K_2 a été modifié jusqu'à ce qu'une concentration modélisée pour un des trois composés, à Conflans ou à Poissy, sorte de la variabilité analytique. Nous avons choisi cette approche univariée du fait que le modèle ProSe est modifié manuellement pour chaque simulation et qu'un grand nombre de simulation était impossible.

Les résultats du Tableau 5 montrent des constantes de biodégradation du NP₁EC (K_2) et du 4-NP (K_3) importantes, respectivement comprises entre 3,14 - 3,47 j⁻¹ et 2,38 - 2,75 j⁻¹. Au contraire les constantes de biodégradation du NP₁EO (K_1 et K_1') sont nettement plus faibles et seulement comprises entre 0,05 et 0,15 j⁻¹. Les concentrations de NP₁EO retrouvées à Conflans, Poissy et Triel ($\approx 0,1$ nmol.L⁻¹) sont faibles par rapport à celles de 4-NP (≈ 1 nmol.L⁻¹) ou encore celles de NP₁EC ($\approx 0,55$ nmol.L⁻¹). La forte différence de concentrations du NP₁EO par rapport aux autres composés suggère que ce dernier n'intervient que de façon très marginale sur le modèle expliquant les faibles valeurs retrouvées pour K_1 et K_1' . Des études ont déjà montré qu'en milieu naturel la voie de biodégradation donnant du NP₁EC est préférentielle à celle donnant le NP₁EO (Jonkers *et al.* 2001). Ces résultats sont cohérents avec les sorties du modèle et permettent de supposer que le NP₁EO ne joue qu'un rôle mineur dans le devenir du NP₁EC et du 4-NP dans la Seine.

Outre les constantes de biodégradation, des apports diffus de NP₁EC et NP₁EO ont été calés dans le modèle ProSe (Tableau 5). Pour permettre au modèle de s'approcher au maximum des concentrations retrouvées dans la Seine, mais aussi en respectant les résultats sur les précurseurs, nous avons paramétré les apports diffus de façon décroissante le long du linéaire. De la sorte, le flux diffus de NP₁EC s'échelonne de 33,6 g.j⁻¹ juste en aval du rejet de la STEP de Seine Aval jusqu'à 19,7 g.j⁻¹ à Poissy. Dans le cas du NP₁EO, les apports diffus varient entre 1,5 g.j⁻¹ à Seine Aval et 0,02 g.j⁻¹ à Poissy. Pour comparaison, dans le cas du

NP₁EC, le flux journalier émis par Seine Aval est de 1 480 g.j⁻¹ et le flux arrivant de l'amont (Maisons-Laffitte) est de 325 g.j⁻¹. Les apports diffus de NP₁EC représentent à l'échelle d'une journée 10 % de l'amont et seulement 2,6% du NP₁EC émis par Seine Aval. Toutefois, bien que ces apports diffus ne représentent que de faibles proportions des sources du modèle, ces dernières jouent un rôle important dans le calage du modèle avec les données mesurées à Conflans et Poissy. En effet l'absence de ces apports diffus rend le calage impossible.

La comparaison des constantes de biodégradation obtenues en juillet avec celles retrouvées dans la littérature (Staples *et al.* 2001; Jonkers *et al.* 2005) est présentée dans la Figure 6. Cette dernière montre clairement que les constantes de biodégradation du 4-NP et du NP₁EC trouvées au cours de la campagne de juillet sont supérieures aux constantes retrouvées dans la littérature par Jonkers *et al.* (2005) et Staples *et al.* (2001). En effet, les valeurs retrouvées dans la littérature sont inférieures à 0,5 j⁻¹ alors que celles estimées en juillet ne descendent pas en dessous de 2 j⁻¹. Au contraire, les constantes de biodégradation du NP₁EO semblent se situer dans la gamme basse de celles retrouvées dans la littérature.

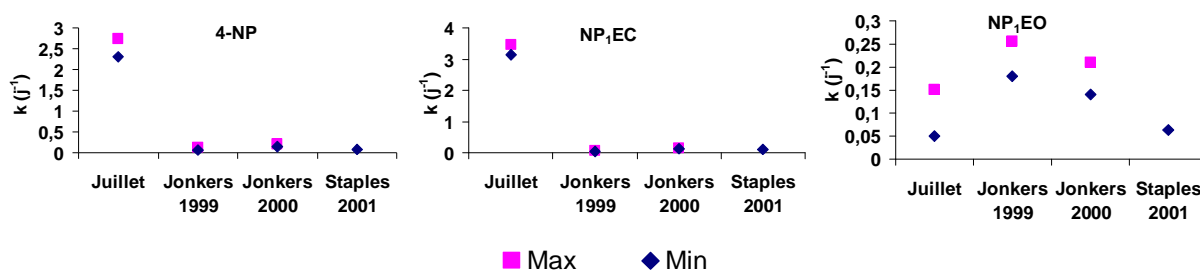


Figure 6 : Constantes de biodégradation de la campagne de juillet vs. littérature

Le fait que les constantes de biodégradation données par Jonkers *et al.* (2005) ont été obtenues dans les estuaires du Rhin et de l'Escaut (salinité de 10 à 33 mg.L⁻¹) ne permet pas d'expliquer la totalité des différences avec les constantes de biodégradation obtenues. Jonkers *et al.* (2005) estiment que les constantes de biodégradation dans un cours d'eau peuvent varier d'un facteur 3 par rapport à celles qu'ils mesurent à l'estuaire. Dans notre cas, les constantes déterminées en juillet sont environ 20 fois plus fortes que celles de Jonkers *et al.* (2005). Une étude plus poussée des conditions biogéochimiques de la Seine durant la campagne est nécessaire pour comprendre cette divergence entre nos résultats et la littérature. L'étude des paramètres physico-chimiques de la Seine a été possible grâce au projet CarboSeine (Groleau *et al.* 2012) piloté par Alexis Groleau du laboratoire de géochimie des eaux. En effet, le projet CarboSeine a équipé la Seine à Bougival d'une bouée de mesures hautes fréquences. Parmi les nombreux paramètres mesurés, l'évolution de la concentration de chlorophylle a du 2 au 18 juillet 2011 est représentée dans la Figure 7. Les résultats montrent un pic visible de chlorophylle a du 2 au 10 juillet 2011 dont les concentrations avoisinent les 20 µg.L⁻¹ tandis que la concentration n'excède pas classiquement 5 µg.L⁻¹. Cette forte concentration de chlorophylle a reflète un bloom algal en Seine entre le 2 et 10 juillet 2011. Il apparaît que, la campagne de juillet (marquée en rouge sur le graphique) a été menée en fin de bloom algal.

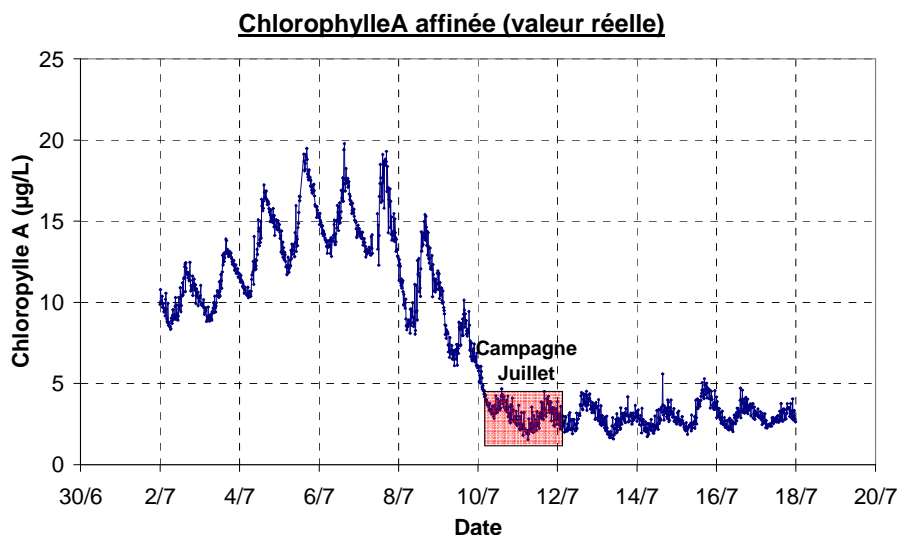


Figure 7 : Données CarboSeine sur la concentration en chlorophylle a dans la Seine à Bougival en juillet 2011

Ces conditions physico-chimiques de la Seine (fin de bloom algal) sont susceptibles d'expliquer les fortes constantes de biodégradation obtenues pour la campagne de juillet. En effet, Hygum *et al.* (1997) ont observé que pendant le déclin d'un bloom algal, l'activité zooplanctonique génère du carbone dissous propice à une croissance de la biomasse bactérienne. Les auteurs constatent que pendant le déclin d'un bloom algal l'activité bactérienne et la croissance de la biomasse sont augmentées. Il est donc envisageable que suite au bloom algal, l'activité bactérienne en Seine ait été augmentée expliquant, de ce fait, les différences de constantes de biodégradation avec Staples *et al.* (2001) et Jonkers *et al.* (2005).

A partir des constantes de biodégradation obtenues en juillet, le temps de demi-vie ($T_{1/2}$; Tableau 5) de chaque composé a été estimé (équation d'ordre 1). Si l'on considère que le transport et la biodégradation sont les deux processus qui contrôlent le devenir des composés dans le linéaire simulé, alors le transport peut être représenté par le temps de campagne (45 h) et la biodégradation par le temps de demi-vie. Ainsi pour comparer les deux processus entre eux, nous pouvons confronter le temps de campagne (45 h) aux temps de demi-vie de chaque composé. Les temps de demi-vie du NP₁EC et du 4-NP (de 4,8 à 5,3 heures pour le NP₁EC et de 6,0 à 7,0 heures pour le 4-NP) sont faibles en comparaison à la durée de la campagne de juillet. En conséquence, pour le NP₁EC et le 4-NP les processus de biodégradation seront prédominants dans leur devenir en Seine. Dans le cas du NP₁EO, le temps de demi-vie est estimé entre 48 et 144 heures ce qui est supérieur au temps de la campagne (45 h). Dans ce cas, le transport devient le processus dominant le devenir du NP₁EO dans le linéaire de Seine simulé.

4.1.2 Cas de la campagne de septembre 2011

Dans un premier temps, un test a été mené en appliquant les constantes de biodégradation et les apports diffus issus de la campagne de juillet. Quel que soit le composé considéré, les concentrations modélisées avec les paramètres de la campagne de juillet sont significativement supérieures à celles mesurées à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. En conclusion, il apparaît que les paramètres de calage de la campagne de juillet ne peuvent s'appliquer à celle de septembre. Ce résultat était prévisible, compte tenu des circonstances particulières de la campagne de juillet.

Finalement, les constantes de biodégradation et les apports diffus de NP₁EC et NP₁EO ont, à nouveau, été calés manuellement afin de représenter au mieux les concentrations mesurées dans la Seine. Les paramètres optimisés pour cette campagne sont indiqués dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Constantes de biodégradation et apports diffus optimisés pour septembre

| Valeur optimale Min - Max $t_{1/2}$ (j) | Constante de biodégradation (j^{-1}) | | | Apport diffus ($g.j^{-1}$) | |
|---|--|-------------|-------------|------------------------------|--------------------|
| | $K_1 = K_1'$ | K_2 | K_3 | NP ₁ EC | NP ₁ EO |
| | 0,3 | 0,1 | 0,15 | 0,8 - 0,3 | 1,0 - 0,3 |
| | 0,29 - 0,33 | 0,08 - 0,14 | 0,09 - 0,19 | | |
| | 2,1 - 2,4 | 5,0 - 8,7 | 3,6 - 7,7 | - | - |

Les sorties du modèle ProSe pour la campagne de septembre avec les paramètres optimisés sont présentées dans la Figure 8.

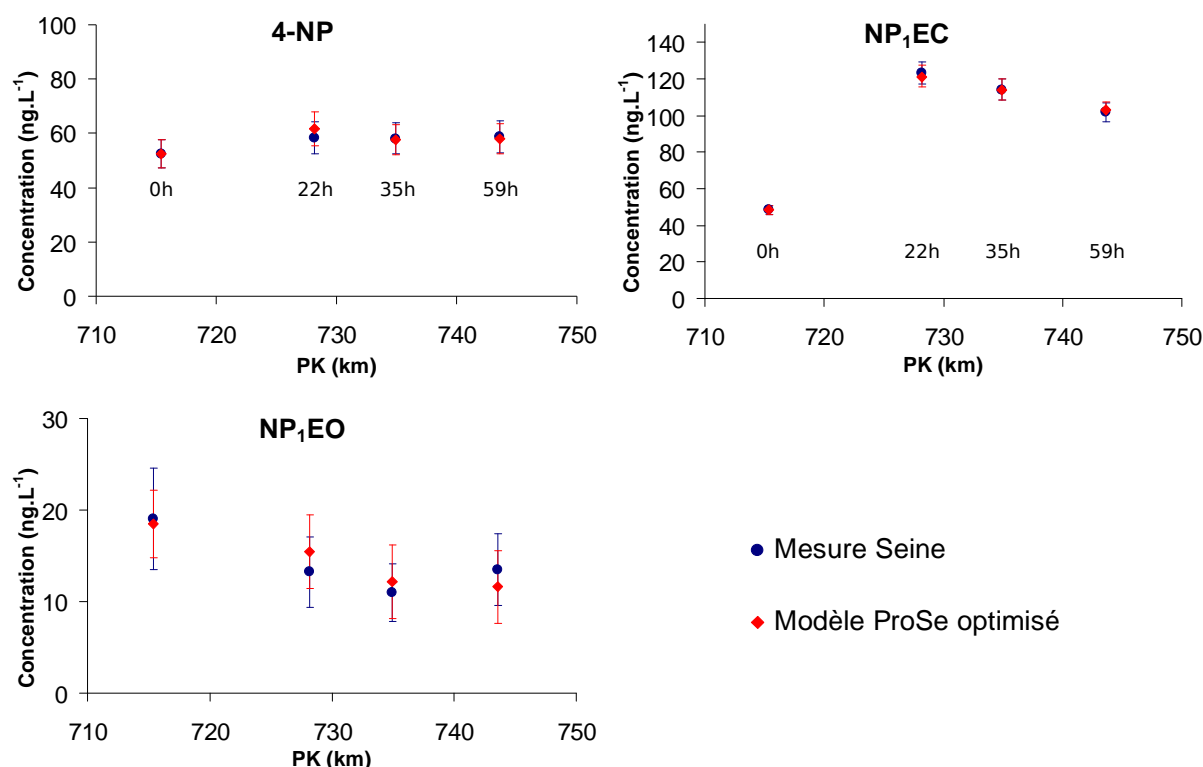


Figure 8 : Concentration mesurées et simulées pour la campagne de septembre 2011

Les constantes du 4-NP (K_3) et du NP₁EC (K_2) optimisés pour la campagne de septembre, (Tableau 6), sont très inférieures à celles reportées pour la campagne de juillet pour le 4-NP (≈ 16 fois plus faibles) et pour le NP₁EC (≈ 33 fois plus faibles). Au contraire, les constantes du NP₁EO (K_1 et K_1') ont augmenté entre les deux campagnes (≈ 3 fois plus fortes). Cette forte divergence des constantes de biodégradation peut être attribuée à des conditions physico-chimiques différentes de la Seine entre les deux campagnes. Alors que la campagne de juillet a été réalisée à la fin d'un bloom algal, la concentration en chlorophylle A durant la campagne de septembre a révélé que la Seine était en régime biogéochimique « normal ».

La Figure 9 compare les constantes de biodégradation trouvées en septembre avec celles reportées dans la littérature. Les constantes de septembre sont plus cohérentes avec celles retrouvées par Jonkers *et al.* (2005) ou Staples *et al.* (2001). Les valeurs minimales et maximales des constantes du 4-NP (K_3) (0,09 - 0,19 j^{-1}) et NP₁EC (K_2) (0,08 - 0,14 j^{-1}) sont

relativement proches de celles trouvées par Jonkers *et al.* (2005) pendant l'été 2000 (4-NP : 0,138 à 0,21 j^{-1} et NP₁EC : 0,138 - 0,159 j^{-1}).

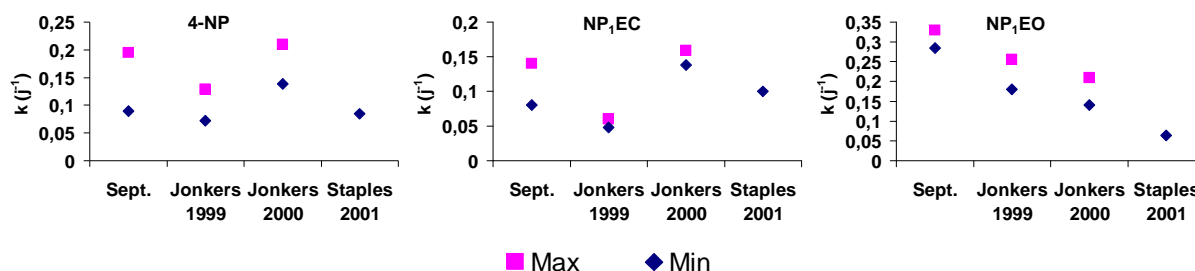


Figure 9 : Constantes de biodégradation de la campagne de septembre vs. littérature

Les apports diffus de NP₁EC et NP₁EO ont été calés pour permettre au modèle ProSe de simuler au mieux les concentrations de Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine (Tableau 6). Dans le cas du NP₁EC, les apports diffus ont été estimés entre 0,8 g.j^{-1} juste en aval de la STEP de Seine Aval à 0,3 g.j^{-1} à partir de Poissy. La comparaison de ces valeurs à celles de juillet souligne que les apports diffus ont diminué conjointement à la constante du NP₁EC (K_2) ($\div 40$ pour les sources, $\div 33$ pour K_2). Comme les apports diffus symbolisent la biodégradation des précurseurs en NP₁EC, il est logique de les voir diminuer de façon équivalente aux constantes de biodégradation du système. Au contraire, dans le cas du NP₁EO, les apports diffus estimés en septembre (de 1,0 à 0,3 g.j^{-1}) sont du même ordre de grandeur que celles de juillet (1,5 à 0,02 g.j^{-1}), tandis qu'entre les deux campagnes les constantes du NP₁EO (K_1 et K_1') sont triplées.

Les temps de demi-vie du 4-NP (entre 3,6 et 7,7 jours) et du NP₁EC (entre 5,0 et 8,7 jours) sont nettement plus élevés qu'en juillet ($\approx 0,20$ jours). Ces temps de demi-vie sont nettement supérieurs au temps de la campagne (59 h), laissant supposer que le transport est le processus majeur qui régit le devenir des NP₁EC et 4-NP dans le linéaire simulé. Dans le cas du NP₁EO, le temps de demi-vie a diminué passant d'environ 6 jours en juillet à environ 2 jours en septembre, ce qui correspond au temps de campagne (59 h). Dans ce cas, le transport et la biodégradation joueront un rôle dans le devenir du NP₁EO dans le linéaire simulé.

En conclusion, nous avons pu caler deux fois les processus biogéochimiques du modèle ProSe pour expliquer les concentrations retrouvées en Seine à Conflans-S^t-Honorine, Poissy et Triel-sur-Seine. Ce double calage nous permet de valider, d'une part, l'utilisation du schéma réactionnel simplifié et, d'autre part, les hypothèses émises sur le NP₁EO et le NP₁EC. Les résultats des campagnes de juillet et de septembre ont mis en évidence une forte variabilité temporelle des phénomènes de biodégradation des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans la Seine et suggèrent que les conditions biogéochimiques du fleuve pourraient influencer le devenir de ces trois composés. Alors que les résultats de la campagne de juillet, réalisée après un bloom algal, dénotent une biodégradation plus importante, les résultats de la campagne de septembre, réalisée dans des conditions biogéochimiques « normales », soulignent des biodégradations plus faibles mais cohérentes avec la littérature.

4.2 Simulation de l'année 2010, année de référence

Afin de vérifier l'efficacité du modèle ProSe pour simuler le comportement des 4-NP, NP₁EC et NP₁EO sur une année, nous avons décidé de tester les résultats obtenus pour le modèle entre Maisons-Laffitte et Meulan pour 2010. Cette année a été sélectionnée puisque des campagnes mensuelles sur la Seine à Bougival et Meulan ainsi que sur l'Oise ont été menées. Grâce aux données disponibles sur Bougival et l'Oise nous pouvons simuler des chroniques annuelles de concentrations pour paramétrer les données d'entrée du modèle

tandis que les mesures à Meulan nous permettront de valider l'utilisation du modèle ProSe sur un an.

4.2.1 Evaluation de la performance du modèle

Pour déterminer l'aptitude d'un modèle hydrologique à simuler correctement les variations saisonnières inhérentes aux cours d'eau, (Nash et Sutcliffe 1970) ont mis au point un critère appelé critère de Nash-Sutcliffe. Dans notre cas, ce critère servira à déterminer l'efficacité du modèle à prédire les concentrations de 4-NP, NP₁EC, et NP₁EO dans la Seine et l'Oise pour l'année 2010. Ce critère exprime la différence relative entre l'erreur de la simulation testée et l'erreur d'une simulation de référence, définie par la moyenne des concentrations mesurées. Le critère de Nash-Sutcliffe (NS) se détermine à partir de l'Equation 5.

$$NS = 1 - \left(\frac{\sum (C_{Mes}^{\circ} - C_{Sim}^{\circ})^2}{\sum (C_{Mes}^{\circ} - C_{Moy}^{\circ})^2} \right) \quad \text{Equation 5}$$

Où C_{Mes}° est la concentration mesurée à une date donnée, C_{Sim}° est la concentration simulée à la même date et C_{Moy}° est la moyenne des concentrations mesurées en 2010. Ce critère sera appliqué pour évaluer la performance du modèle. Si NS est compris entre 0,7 et 1 alors que le modèle est très performant pour prédire les concentrations et leur cycle annuel. Si NS est négatif, le modèle utilisé est moins performant qu'une moyenne annuelle pour prédire les concentrations mesurées.

4.2.2 Reconstruction des données d'entrée

Pour pouvoir alimenter le modèle ProSe, les chroniques journalières de débits de la Seine à Paris et de l'Oise à Creil ont été obtenues sur le site de la banque hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>; Paris : station n° H5920010 ; Oise : station n° H7611010).

Pour simuler les chroniques annuelles de concentrations de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO, pour la Seine et l'Oise en 2010, nous avons déterminé les relations qui existent entre débits et concentrations des composés considérés. Dans les cas du NP₁EC et du NP₁EO dans la Seine et l'Oise, une relation inverse entre la concentration et le débit nous a permis d'estimer une chronique annuelle de concentrations (Figure 10). Pour le 4-NP, aucune corrélation entre concentration et débit n'a pu être mise en évidence sur la Seine et l'Oise. Sans relation entre la concentration et le débit, il a été décidé de réaliser pour la Seine une interpolation linéaire passant par les points mesurés tandis que pour l'Oise la relation linéaire observée entre débit et flux a été utilisée (Figure 10).

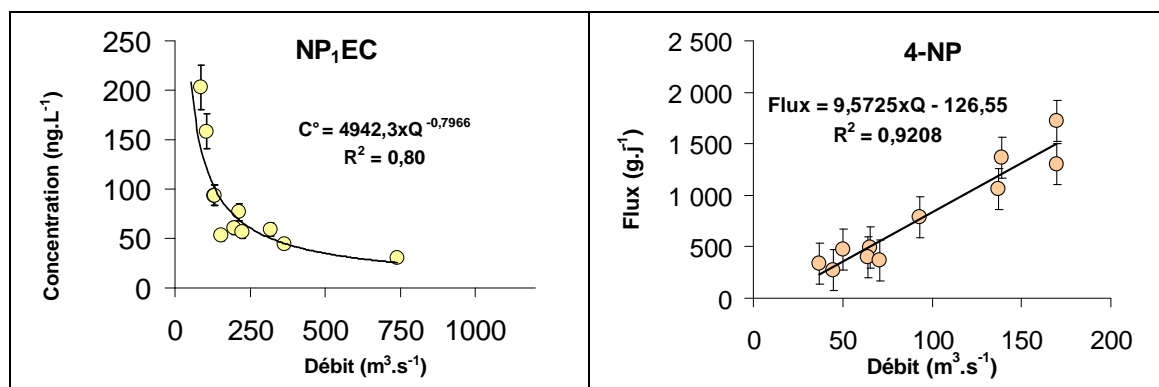


Figure 10 : Relation entre concentration de NP₁EC et débit à Bougival ainsi qu'entre les flux de 4-NP et le débit de l'Oise

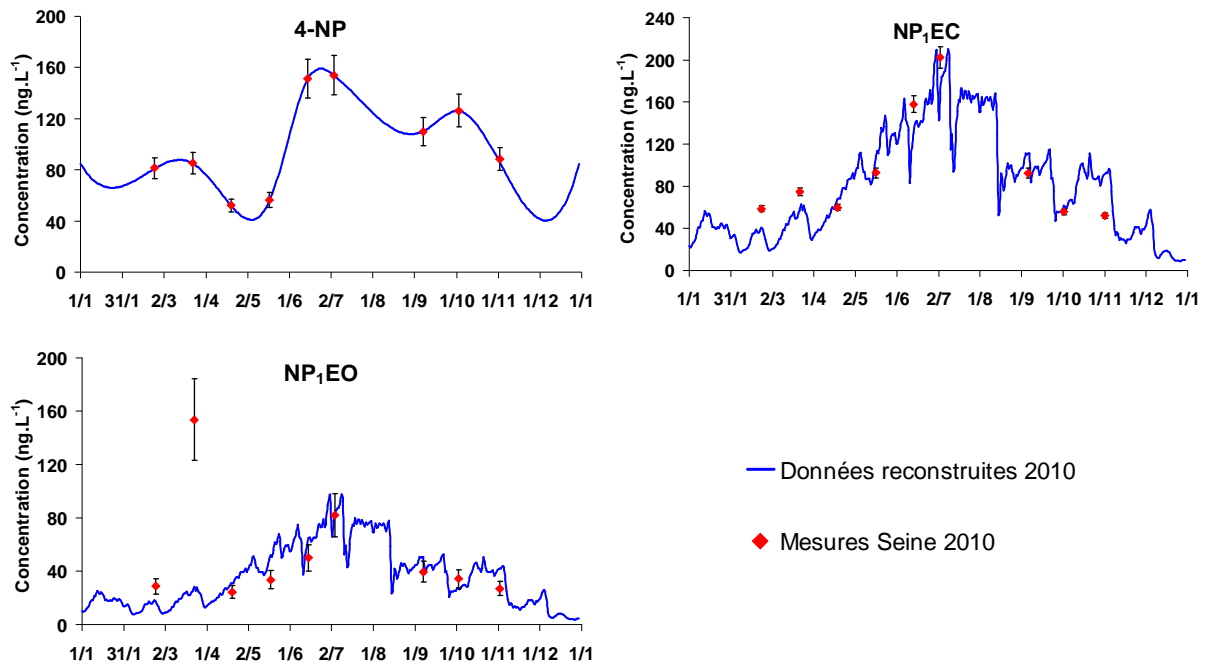


Figure 11 : Données et simulation 2010 de la Seine à Bougival

Les chroniques de concentrations de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO simulées à Bougival ainsi que les valeurs mesurées en 2010 sont visibles sur la Figure 11. Les relations concentration et débit pour le NP₁EC et NP₁EO permettent de déterminer de façon convenable les concentrations mesurées dans la Seine en 2010. Seul un point pour le NP₁EO sort de la simulation ; la forte concentration retrouvée à ce point pourrait provenir d'un apport ponctuel non maîtrisé survenu avant le prélèvement. Les calculs réalisés pour déterminer la concentration du NP₁EC et du NP₁EO étant essentiellement basés sur des données de temps sec, nous sommes en mesure de représenter un cycle annuel des concentrations, mais dans l'incapacité de prendre en compte les sources ponctuelles (temps de pluie, déversement industriel accidentel).

Les critères de Nash-Sutcliffe du NP₁EC (NS = 0,83) et du NP₁EO (NS = 0,69), calculés sur l'année 2010, montrent que les rapports entre concentrations et débits sont très performants pour exprimer le cycle annuel des concentrations par rapport à l'utilisation d'une simulation moyenne (Tableau 7). Nous garderons donc ces simulations pour exprimer les concentrations annuelles de temps sec dans la Seine à Maisons-Laffitte. De la même façon que pour la Seine, les concentrations sur l'Oise ont été estimées à partir des valeurs mensuelles mesurées en 2010. Les relations existant entre concentrations et débits, pour le NP₁EC, nous ont permis d'estimer une chronique annuelle pour l'Oise. Les concentrations mesurées et simulées pour l'Oise à la confluence avec la Seine sont indiquées sur la Figure 12.

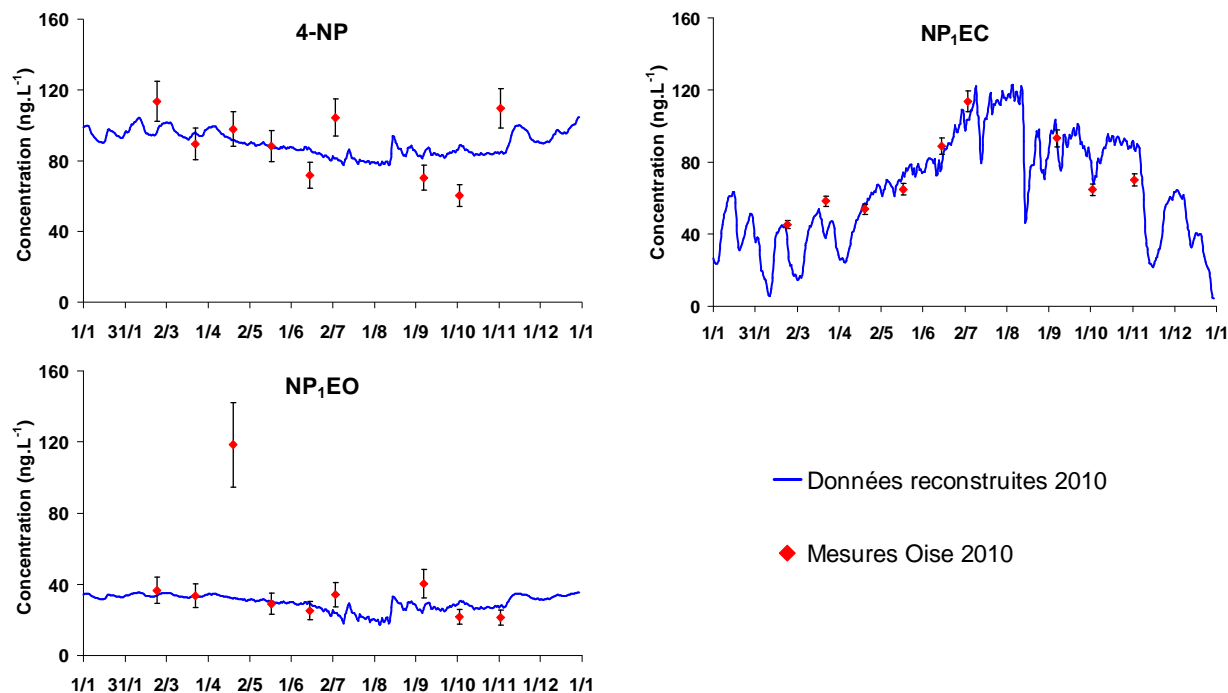


Figure 12 : Données et simulation 2010 de l'Oise à la confluence

Les concentrations annuelles de NP₁EO et 4-NP mesurées sur l'Oise ne présentent aucun cycle annuel prononcé contrairement au NP₁EC. Comme sur la Seine, une concentration en NP₁EO apparaît nettement supérieure à celle mesurée en moyenne révélant l'existence de sources ponctuelles. Le calcul du NS montre que la simulation du NP₁EC est très performante avec un NS de 0,78 (Tableau 7). Les NS du 4-NP et le NP₁EO, respectivement de 0,03 et -0,09, indiquent que la reconstruction n'est pas plus efficace qu'une valeur moyenne. Dans le cas du NP₁EO si la valeur maximale est retirée, le NS devient 0,61 signifiant que la simulation des concentrations est performante.

Les données disponibles sur le rejet de la STEP Seine Aval ont été obtenues en 2011. Considérant qu'entre 2010 et 2011 aucune modification technologique n'a été apportée à la station, les valeurs mesurées en 2011 peuvent être considérées comme similaires à celles de 2010. Bien que les concentrations mesurées dans le rejet de Seine Aval varient entre chaque campagne, aucune relation expliquant la variabilité annuelle n'a pu être déterminée. En conséquence, les concentrations mensuelles dissoutes de 4-NP, NP₁EC et NP₁EO seront moyennées et considérées comme constantes au cours de l'année (4-NP : 198 ng.L⁻¹, NP₁EC : 842 ng.L⁻¹ et NP₁EO : 267 ng.L⁻¹). Le débit de la STEP est considéré comme constant et calculé sur la base du volume annuel total déversé sur l'année 2010 (19,3 m³.s⁻¹).

4.2.3 Simulation des chroniques de concentrations 2010 à Meulan

A partir des reconstructions sur les données d'entrée, nous avons simulé une chronique de concentrations sur l'année 2010 à Meulan (PK : 750,1 km). Les chroniques ainsi simulées pourront être comparées aux concentrations mensuelles mesurées en 2010 au même point. Les constantes de biodégradation calées en juillet et septembre ont été successivement testées. Les résultats sont présentés Figure 13.

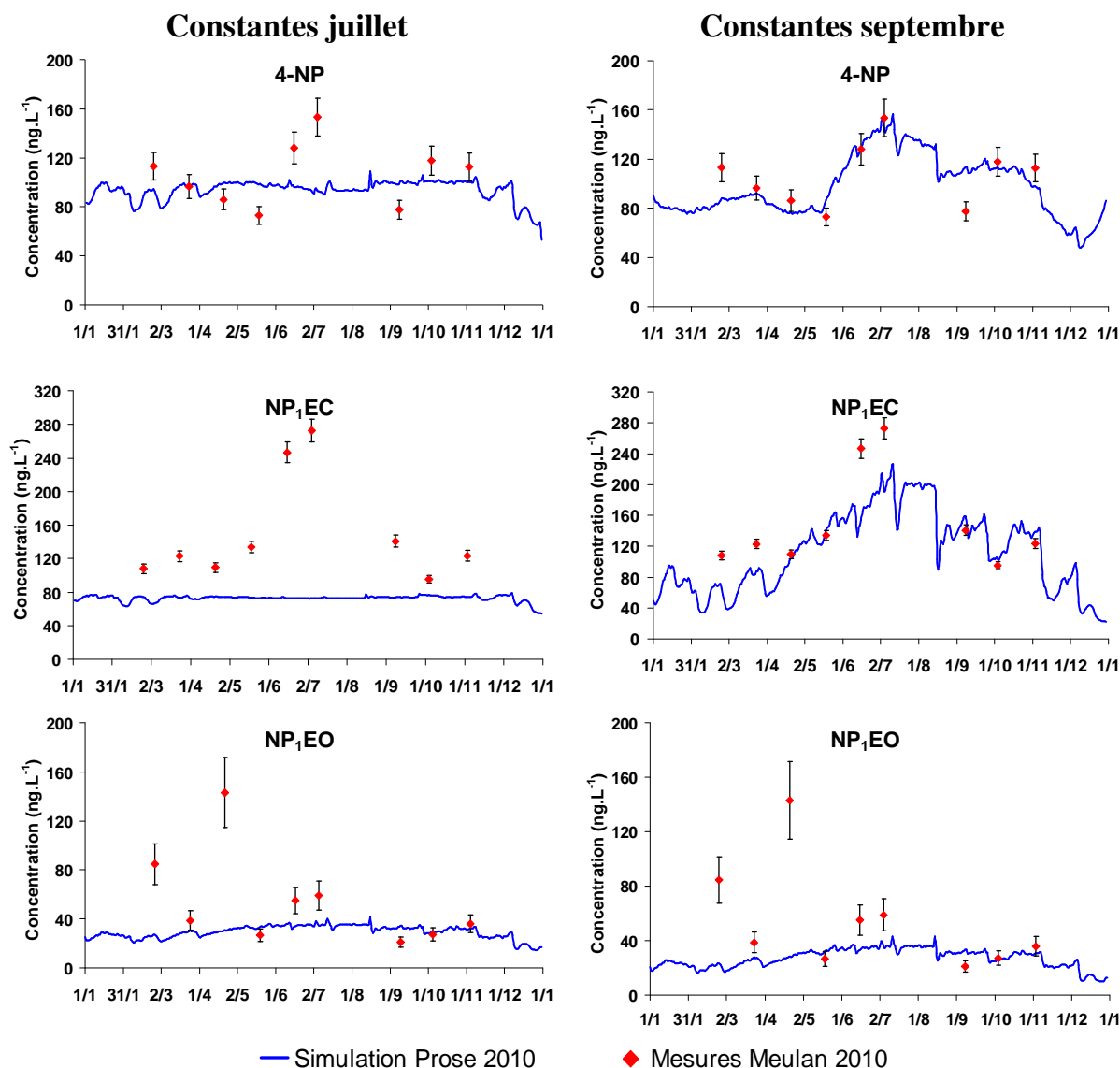


Figure 13 : Chroniques 2010 à Meulan simulées par ProSe avec les constantes de juillet et de septembre et comparées aux mesures

La simulation des concentrations de l'année 2010 à Meulan en utilisant les paramètres de juillet sous-estime fortement les concentrations mesurées et le cycle annuel des concentrations du NP₁EC n'est pas reproduit par le modèle. Ces résultats montrent que les paramètres de juillet sont inappropriés pour expliquer le devenir du 4-NP, du NP₁EC et du NP₁EO dans la Seine durant une année. Si les paramètres de juillet permettent d'expliquer correctement le fonctionnement de la Seine dans son fonctionnement lors d'un bloom algal, ces paramètres ne peuvent être utilisés pour simuler une année complète.

Tableau 7 : Critères de Nash-Sutcliffe (NS) pour la simulation de l'année 2010

| Points | Type simulation | 4-NP | NP ₁ EC | NP ₁ EO |
|----------|------------------------------|-------|--------------------|--------------------|
| Bougival | Reconstruction | 1 | 0,83 | 0,69 |
| Oise | Reconstruction | 0,03 | 0,78 | -0,09 |
| Meulan | Simulation ProSe (juillet) | -0,25 | -1,64 | -0,44 |
| Meulan | Simulation ProSe (septembre) | 0,55 | 0,44 | 0,61 |

Les résultats de simulation de l'année 2010 en utilisant les paramètres de la campagne de septembre montrent une estimation satisfaisante des concentrations mensuelles mesurées à Meulan en 2010 (Figure 13).

Dans le cas du NP₁EC, le modèle simule convenablement les concentrations au printemps et en automne-hiver, mais sous-estime les maximas estivaux. Cette sous-estimation provient probablement du fait que nous ne puissions pas considérer la variabilité du rejet de Seine Aval à partir des données disponibles. En effet, le NP₁EC est le produit nonylphénolique le plus concentré dans les rejets de STEP et nous avons constaté que la STEP de Seine Aval a un impact fort (surtout en été durant la saison d'étiage) sur les concentrations de NP₁EC mesurées en Seine en aval du rejet (Gasperi *et al.* 2010).

Pour le 4-NP, les concentrations sont bien simulées pour l'année 2010, seules deux valeurs (février et septembre 2010) semblent ne pas être simulées correctement. De plus, le cycle annuel visible sur les mesures (bien que plus faible que pour le NP₁EC) est correctement retranscrit par le modèle.

Dans le cas du NP₁EO le modèle sous-estime les concentrations mesurées en 2010. Comme pour les données d'entrée, deux valeurs importantes sont visibles en février (85 ng.L⁻¹) et avril (143 ng.L⁻¹) et mal simulées. La forte concentration de février peut être rapprochée de sources de temps de pluie (environ 9 mm de pluie sur l'IDF durant les 72h précédant la campagne) tandis que la forte concentration en avril est concordante avec celle de l'Oise mais non expliquée avec les données actuelles. Comme pour le NP₁EC, le modèle ne permet pas de simuler les valeurs maximales d'été, probablement en raison du rejet de Seine Aval considéré constant ou de la constante de biodégradation calculée en septembre 2011 (0,3 j⁻¹) qui peut surestimer la réelle biodégradation sur l'année.

Les NS calculés pour le modèle ProSe calibré avec les paramètres de septembre, sont de 0,55 pour le 4-NP, 0,44 pour le NP₁EC et -0,52 pour le NP₁EO si les valeurs de février et avril sont conservées, et 0,61 sans (Tableau 7). Dans le cas du NP₁EO, le critère négatif retrouvé en conservant les valeurs maximales souligne la difficulté pour calibrer et comprendre le devenir de ce composé dans la Seine. Pour le 4-NP et le NP₁EC, les NS, compris entre 0,4 et 0,6, montrent que les paramètres de la campagne de septembre permettent d'exprimer convenablement le cycle des concentrations retrouvé à Meulan. Toutefois, les critères inférieurs à 0,7 montrent que le modèle possède encore des limites dans l'explication des variations annuelles de concentrations à Meulan.

En conclusion, les données d'entrée du modèle ProSe ont pu être générées par simulation sur un an grâce aux relations existantes entre concentration (ou flux) des composés et débit de la Seine ou de l'Oise. Les critères de Nash-Sutcliffe, globalement proches ou supérieurs à 0,7 pour la simulation des données d'entrée du modèle, montrent que ces dernières sont très performantes. En utilisant ces données d'entrée et les constantes de biodégradation estimées sur la base des mesures, nous avons mis en évidence que les paramètres de biodégradation calibrés en juillet sont inappropriés pour simuler l'année 2010 contrairement aux paramètres de septembre.

Le premier point limitant du modèle est le rejet de Seine Aval. Actuellement, les données disponibles sur le rejet de cette station ne nous permettent pas d'en déduire une variabilité annuelle et limitent donc la compréhension du cycle de concentration en aval (Meulan). De plus, la simulation pour l'année 2010 ne tient pas compte des sources de temps de pluie ou d'apports ponctuels non considérés (déversements industriels accidentels, trafic fluvial et autres) entre Maisons-Laffitte et Meulan. Ce point pourrait expliquer le biais du modèle par rapport à certaines valeurs maximales mesurées en Seine. Enfin, pour simuler une année complète, nous considérons que les constantes de biodégradation et les apports diffus sont constants en hiver et en été. Or, Jonkers *et al.* (2005) ont observé que les constantes de

biodégradation évoluent entre été et hiver. De plus, les fortes différences entre les paramètres obtenus en juillet et septembre montrent que la biodégradation des composés nonylphénoliques évolue selon les conditions de la Seine. Cette évolution peut ne pas être négligeable et la prendre en compte pourrait améliorer la simulation annuelle. Pour résoudre ce dernier point, une troisième campagne pourrait être menée en hiver pour évaluer les constantes de biodégradation en saison froide et donc affiner le modèle.

4.3 Scénarios prospectifs

Malgré les limites énoncées, le modèle ProSe calé avec les paramètres optimaux, est globalement performant pour prédire les chroniques annuelles de concentrations retrouvées à Meulan à partir des données d'entrée (Seine, Oise et Seine Aval). Nous utiliserons donc ce modèle pour prédire les chroniques annuelles de concentrations en 4-NP et NP₁EC à Meulan aux horizons 2050 et 2100. Pour estimer ces chroniques, trois évolutions majeures ont été considérées sur le bassin de la Seine.

4.3.1 Présentation des scénarios

a) Changement climatique

La première évolution prise en compte dans nos scénarios est l'évolution du débit de la Seine et de l'Oise aux horizons 2050 et 2100 provoquée par le changement climatique. Dans le cas du bassin de la Seine, le projet RExHySS (Ducharne *et al.* 2009), mené dans le cadre du PIREN-Seine, s'intéresse aux scénarios de changement climatique et à leur impact sur la ressource en eau dans la Seine (Ducharne *et al.* 2009). Dans ce projet, 21 scénarios de changement climatique ont été comparés pour déterminer les anomalies prédites en précipitation, évapotranspiration et température aux horizons 2050 et 2100 (Hachour *et al.* 2009). Les anomalies générées par les modèles météorologiques sont déterminées en comparant les valeurs moyennes mesurées entre 1970 et 2000 aux valeurs moyennes générées par les modèles aux horizons 2050 et 2100. Parmi les 21 modèles étudiés, deux, considérés comme extrêmes et antagonistes, le modèle RT_ARP_CONT_A1B (ARP) et le modèle MPI_ECHAM5_A1B (MPI), ont été retenus. Les anomalies générées par ces modèles climatiques sur les précipitations (précip.), l'évapotranspiration (ETP) et la température (T°) aux horizons 2050 et 2100 sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Anomalies climatiques générées par les scénarios ARP et MPI

| Scénarios | 2050 | | | 2100 | | |
|----------------|--------------|--------|-------|--------------|--------|-------|
| | Anomalie (%) | | | Anomalie (%) | | |
| | Précip. | ETP | T° | Précip. | ETP | T° |
| ARP_CONT_A1B | - 13,7 | + 18,2 | + 2,1 | - 21,8 | + 16,4 | + 3,1 |
| MPI_ECHAM5_A1B | + 0,1 | + 13,1 | + 2,4 | - 6,9 | + 25,7 | + 3,4 |

A l'horizon 2050, la majeure partie des modèles prédisent une diminution des précipitations moyennes. Le modèle ARP prévoit la diminution la plus importante des précipitations (-13,7 %). Au contraire, le modèle MPI est le seul à prédire une stabilité des précipitations moyennes d'ici à 2050 (+0,1 %). Pour l'évapotranspiration et la température moyenne tous les scénarios convergent sur une augmentation de ces deux paramètres d'ici à 2050. A l'horizon 2100, une tendance similaire est observée entre les deux scénarios.

En définitive, les anomalies météorologique prédites par les modèles ARP et MPI ont permis au projet RExHySS de simuler des chroniques de débit moyen mensuel de la Seine à Paris et de l'Oise à Creil à l'horizon 2050 (2048 - 2058) et pour l'horizon 2100 (2088 - 2098).

Ces chroniques de débits moyens mensuels nous ont permis de déterminer l'anomalie de débit prédite pour chaque mois aux horizons 2050 et 2100. Dans un premier temps, des anomalies préliminaires ont été calculées par différence entre les débits moyens mensuels prédits aux horizons 2050 et 2100 et les débits moyens mensuels de référence mesurés entre 1990 et 2000. Ces anomalies préliminaires ont, ensuite, été corrigées par rapport aux anomalies que les modèles ARP et MPI génèrent en simulant la décennie 1990 - 2000. Les anomalies corrigées permettent de s'affranchir des erreurs des modèles sur les débits actuels et, ainsi, d'exprimer les différences réelles que prédisent les modèles ARP et MPI aux horizons 2050 et 2100. Ces anomalies (exprimées en %) sont indiquées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Anomalies (%) de débit de la Seine et l'Oise aux horizons 2050 et 2100 selon les scénarios ARP et MPI.

| | Seine | | | | | Oise | | | | |
|-----------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Référence | ARP | | MPI | | référence | ARP | | MPI | |
| | 1990 2000 Débit (m ³ .s ⁻¹) | 2050 Anomalie (%) | 2100 Anomalie (%) | 2050 Anomalie (%) | 2100 Anomalie (%) | 1990 2000 Débit (m ³ .s ⁻¹) | 2050 Anomalie (%) | 2100 Anomalie (%) | 2050 Anomalie (%) | 2100 Anomalie (%) |
| Janvier | 515 | - 5,0 | - 6,7 | - 33,4 | - 44,1 | 179 | - 17,4 | -4,7 | - 14,0 | - 27,0 |
| Février | 487 | + 9,8 | + 28,9 | - 20,7 | - 22,0 | 175 | + 3,7 | + 29,2 | + 11,6 | - 6,9 |
| Mars | 433 | + 29,8 | - 4,1 | + 3,7 | + 9,5 | 154 | + 13,7 | - 1,5 | + 2,5 | + 3,3 |
| Avril | 338 | - 17,1 | - 27,7 | + 43,5 | + 11,5 | 127 | - 25,2 | - 37,0 | + 14,6 | - 4,7 |
| Mai | 239 | - 64,7 | - 64,7 | + 16,8 | - 33,6 | 88 | - 43,2 | - 52,9 | - 4,4 | - 29,5 |
| Juin | 153 | - 52,8 | - 60,1 | - 14,9 | - 29,2 | 64 | - 36,7 | - 48,0 | + 0,3 | - 28,2 |
| Juillet | 144 | - 24,3 | - 42,2 | + 7,8 | - 27,5 | 51 | - 29,1 | - 38,4 | + 6,1 | - 25,4 |
| Août | 126 | - 36,7 | - 50,3 | + 5,2 | - 32,6 | 39 | - 52,8 | - 56,6 | - 12,2 | - 37,6 |
| Septembre | 146 | - 40,8 | - 41,7 | - 15,4 | - 36,3 | 41 | - 39,6 | - 39,5 | - 15,4 | - 34,2 |
| Octobre | 211 | - 37,3 | - 45,8 | - 21,6 | - 62,2 | 50 | - 33,4 | - 42,8 | - 41,7 | - 59,4 |
| Novembre | 314 | - 29,6 | - 39,3 | - 20,5 | - 61,7 | 81 | - 30,6 | - 31,9 | - 22,4 | - 49,3 |
| Décembre | 439 | - 21,9 | - 30,0 | 21,8 | - 12,0 | 148 | - 31,0 | - 35,0 | + 7,2 | - 19,0 |

Les anomalies calculées révèlent que le modèle ARP estime aux horizons 2050 et 2100 les plus fortes baisses de débit par rapport à aujourd'hui. Les données du Tableau 9 montrent également que les débits moyens mensuels du printemps (février, mars, avril) ont tendance à augmenter par rapport à ceux d'aujourd'hui (de +3 % à +30 %). Au contraire, les débits de l'automne sont ceux qui subissent les plus fortes diminutions en 2050 et 2100 (de -40 % à -60%). Ces résultats sont annoncés dans les conclusions du rapport du projet RExHySS qui prédit, qu'en 2050 et 2100, les périodes de hautes eaux se décaleraient de janvier à mars, tandis que les étiages estivaux se poursuivraient jusqu'en automne (octobre) (Ducharne *et al.* 2009).

A partir des anomalies mensuelles générées par les modèles ARP et MPI, nous avons pu déterminer une chronique d'anomalies journalières de débits aux horizons 2050 et 2100 par interpolation linéaire entre deux mois consécutifs. Ensuite, en pondérant une chronique journalière de référence (moyenne entre 1990 et 2000) par les anomalies calculées, nous avons pu déterminer des chroniques journalières de débits aux horizons 2050 et 2100. Les chroniques de débit de la Seine à Paris en 2050, pour les scénarios ARP et MPI, sont représentées sur la Figure 14 et comparées à la chronique 2010.

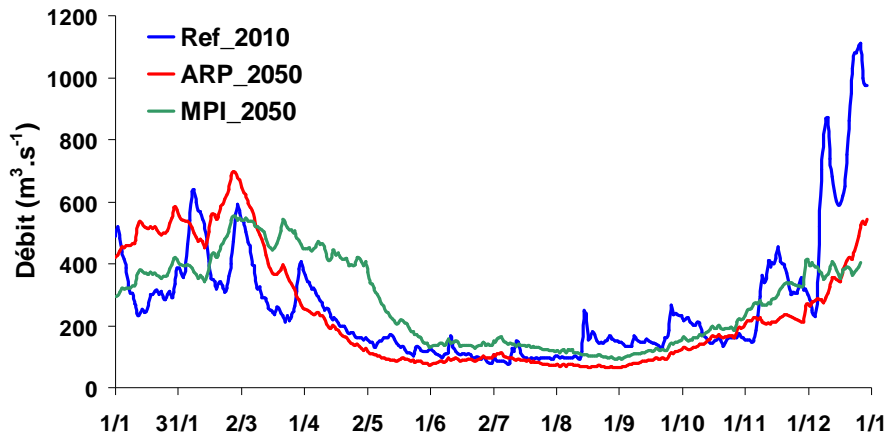


Figure 14 : Chroniques annuelles de débits simulés à l'horizon 2050 de la Seine à Paris

La chronique de débit de l'année 2010 est particulière en comparaison à la décennie 1990 - 2000 avec une période de hautes eaux allant jusqu'en avril et un étiage estival long. Toutefois, la caractéristique la plus marquante de l'année 2010 est la crue importante du mois de décembre où les débits dépassent $1\,000\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ à Paris.

Parallèlement à une évolution des débits, une évolution de la température de l'eau est vraisemblable. Elle n'a pas été considérée dans les scénarios malgré les conséquences probables sur les cinétiques de biodégradation.

b) Evolution de la population francilienne

La seconde évolution considérée dans les scénarios est l'évolution de la population de l'agglomération parisienne aux horizons 2050 et 2100.

Une étude du Conseil Economique, Social et Environnemental Régional d'Île-de-France (CESER 2010) s'appuyant sur les travaux de l'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE) estime le nombre d'habitants de l'agglomération parisienne en 2050 entre 11,5 millions d'habitants (hypothèse basse) et 14,8 millions d'habitants (hypothèse haute) (Rapport INSEE 2010). Un scénario médian prévoit que la population francilienne atteindrait 13,1 millions d'habitants d'ici à 2050. Les variations dans les scénarios d'évolution démographique sont essentiellement dues aux incertitudes concernant la fécondité, la mortalité et l'immigration d'ici à 2050. Ainsi selon les scénarios, la population de l'agglomération parisienne pourrait, d'ici à 2050, ne pas s'accroître (hypothèse basse) ou croître de 27,6 % (hypothèse haute) par rapport à la population recensée en 2009. Dans le cas du scénario médian, la croissance de population par rapport au recensement de 2009 serait de 11,7 % en 2050.

A l'heure actuelle aucune étude ne fait de prévision de croissance de la population francilienne à l'horizon 2100 car trop de paramètres devraient être pris en compte. L'étude donnant une estimation de la population francilienne la plus prospective s'arrête en 2050 (CESER 2010). Par conséquent, l'évolution de la population en 2100 a été estimée par extrapolation en fonction des scénarios déjà existants pour l'horizon 2050 et des prévisions d'évolution de la population pour 2020, 2030 et 2040 selon le modèle démographique « Omphale 2010 ». Ainsi, selon une hypothèse basse, la population francilienne pourrait être de 11,6 millions d'habitants en 2100, tandis que l'hypothèse haute prédit une population de 18,3 millions d'habitants. Le scénario médian, basé sur les scénarios centraux de l'INSEE prédit que la population francilienne serait de 14,7 millions d'habitant en 2100 soit une augmentation de 26 % par rapport à 2009.

Afin d'éviter la multiplication des simulations pour les années 2050 et 2100, seuls les scénarios médians (+11,7 % en 2050 et + 26 % en 2100) seront testés par la suite.

c) *Impact de la population sur le volume d'eau usée traitée*

En supposant que le volume d'eaux usées généré par habitant ne diminue pas aux horizons 2050 et 2100, une augmentation de 11,7 % de la population francilienne entraînerait une augmentation de 11,7 % du volume d'eau usée. Les augmentations de volume aux horizons 2050 et 2100 (respectivement 11,7 % et 26 %) seront réparties sur les différents STEP du SIAAP en fonction de la proportion d'eau qu'elles traitent actuellement. Au final, les volumes estimés d'eau usée que chaque STEP du SIAAP traiterait en 2050 et 2100 sont indiqués dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Volumes prévisionnels traités par les STEP du SIAAP en 2050 et 2100

| | Débit moyen journalier (m ³ .s ⁻¹) | | | | | |
|-------------|---|-----|-----|------|-----|-------|
| | SAM | MAV | SEC | SAV | SEG | Total |
| 2000 - 2010 | 4,5 | 0,4 | 2,6 | 19,3 | 0,6 | 27,4 |
| 2050 | 5,2 | 0,5 | 3,0 | 22,6 | 0,7 | 32,1 |
| 2100 | 5,7 | 0,5 | 3,2 | 24,3 | 0,8 | 34,5 |

Les estimations montrent que l'évolution du volume traité quotidiennement engendrerait essentiellement une augmentation du volume traité à Seine Aval. Pour les STEP situées avant le point amont de notre simulation, Seine Amont, Seine Centre et Marne Aval, les évolutions de débit entre aujourd'hui et 2100 sont respectivement de 1,2 m³.s⁻¹, 0,1 m³.s⁻¹ et 0,7 m³.s⁻¹, augmentations faibles comparées au débit de la Seine à Paris (débit minimal : 70 m³.s⁻¹). Nous ferons donc l'hypothèse que l'augmentation du débit rejeté par ces STEP ne devrait pas avoir d'impact majeur sur le site amont (Bougival), et les relations entre débits et concentrations qui existent aujourd'hui seront conservées. Au contraire, le Tableau 10 révèle que les volumes rejetés à Seine Aval augmenteraient fortement d'ici à 2100. Pour gérer le surplus de population, la station passerait de 19,3 m³.s⁻¹ d'eau traitée aujourd'hui, à 22,6 m³.s⁻¹ en 2050 et 24,3 m³.s⁻¹ en 2100. Ces volumes seront pris en compte dans les scénarios aux horizons 2050 et 2100.

d) *Optimisation de la STEP Seine Aval*

La dernière évolution considérée est l'optimisation du traitement des eaux usées de la STEP de Seine Aval.

Dans le premier scénario, considéré comme scénario de référence, nous supposons que la station de Seine Aval n'aurait subi aucune amélioration de son traitement aux horizons 2050 et 2100. Par conséquent, les concentrations utilisées pour 2050 et 2100 sont les médianes observées en 2011.

Pour le second scénario, nous considérons que les quatre files de Seine Aval seront modernisées et présenteront des performances équivalentes à celles de Seine Centre. Ainsi, les valeurs de concentrations attribuées au rejet de Seine Aval dans ce scénario, seront les médianes retrouvées en 2011 à Seine Centre (la station la plus performante actuellement), soit 85 ng.L⁻¹ pour le 4-NP, 214 ng.L⁻¹ pour le NP₁EC, et 74 ng.L⁻¹ pour le NP₁EO.

Ces deux scénarios nous permettront d'évaluer l'impact de l'optimisation de la station de Seine Aval sur les concentrations simulées à Meulan aux horizons 2050 et 2100 par le modèle ProSe.

e) *Synthèse des scénarios*

En conclusion, quatre simulations ont été réalisées pour l'année 2050 et quatre pour l'année 2100 en combinant deux scénarios météorologiques, un scénario d'évolution démographique et deux scénarios sur le rejet de Seine Aval. Les noms et les caractéristiques des huit scénarios construits sont rassemblés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Noms et caractéristiques des scénarios exploités

| Années | Noms | Scénarios climatiques | Seine Aval | Croissance Population |
|--------|--------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| 2050 | ARP_ref_2050 | RT_ARP_CONT_A1B | non optimisée | + 11,7 % |
| 2050 | ARP_op_2050 | RT_ARP_CONT_A1B | optimisée | + 11,7 % |
| 2050 | MPI_ref_2050 | MPL_ECHAM5_A1B | non optimisée | + 11,7 % |
| 2050 | MPI_opt_2050 | MPL_ECHAM5_A1B | optimisée | + 11,7 % |
| 2100 | ARP_ref_2100 | RT_ARP_CONT_A1B | non optimisée | + 26 % |
| 2100 | ARP_op_2100 | RT_ARP_CONT_A1B | optimisée | + 26 % |
| 2100 | MPI_ref_2100 | MPL_ECHAM5_A1B | non optimisée | + 26 % |
| 2100 | MPI_opt_2100 | MPL_ECHAM5_A1B | optimisée | + 26 % |

4.3.2 Exploitation des scénariosa) *2050*

Les chroniques de concentrations de 4-NP et NP₁EC, simulées selon les quatre scénarios établis pour 2050, sont exposées dans la Figure 15. Ces chroniques de concentrations sont comparées aux chroniques de référence de 2010.

Dans le cas du scénario de référence pour Seine Aval, les résultats de la Figure 15 révèlent, pour le scénario climatique ARP, que les concentrations de NP₁EC sont plus importantes que celles simulées en 2010 en mai et juin (entre 160 ng.L⁻¹ et 220 ng.L⁻¹) et entre août et octobre (médiane : 248 ng.L⁻¹). Pour le scénario MPI, les concentrations simulées de NP₁EC sont du même ordre de grandeur qu'en 2010, seules les valeurs maximales sont décalées de juillet - août en 2010 vers septembre - octobre en 2050. Les ratios entre les concentrations de NP₁EC en 2050 et 2010 sont reportés sur la Figure 16. Pour le scénario ARP, les ratios calculés montrent qu'entre les mois d'avril et de décembre les concentrations de NP₁EC simulées en 2050 sont en moyenne 1,5 fois plus importantes que celles de 2010 (avec un maximum à 2,7). Pour le scénario MPI, les ratios calculés jusqu'au mois d'août sont globalement proches ou inférieurs à 1 (moyenne 0,8) tandis qu'à partir du mois d'août (jusqu'en décembre) les ratios augmentent au-delà de 1 mais restent inférieurs à ceux du scénario ARP (moyenne 1,3). Finalement dans le cas du NP₁EC, les concentrations retrouvées à Meulan pourraient évoluer fortement (1,5 fois) dans le cas du scénario climatique ARP, le plus extrême, ou pourraient ne subir que peu d'évolution dans le cas du scénario climatique MPI.

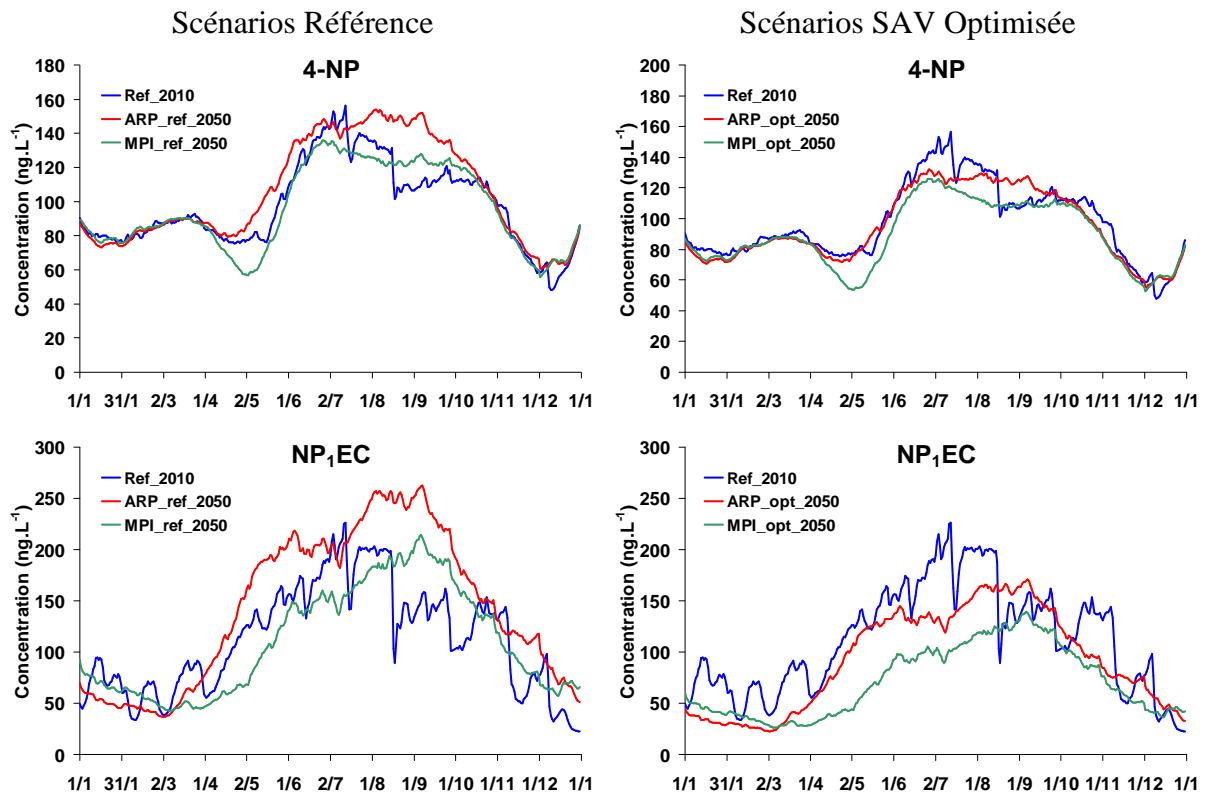


Figure 15 : Chroniques annuelles des concentrations de NP₁EC et 4-NP à Meulan à l'horizon 2050

Pour le 4-NP, les évolutions de concentrations à Meulan, simulées selon le scénario ARP, sont moins marquées que pour le NP₁EC et ne sont visibles qu'entre les mois de juillet et octobre. Les ratios des concentrations calculés entre 2050 et 2010 sont indiqués Figure 16 et montrent qu'entre août et octobre, selon le scénario ARP, la concentration de 4-NP est 1,2 fois plus importante qu'en 2010. Pour le reste de l'année les ratios sont très proches de 1, voire inférieurs, révélant que seule la période d'étiage pourrait avoir un impact sur les concentrations retrouvées à Meulan. Dans le cas du scénario MPI, moins extrême que le scénario ARP, les concentrations retrouvées à Meulan sont identiques à celles estimées pour 2010. Les ratios pour ce scénario sont inférieurs à 1 entre avril et août. En définitive, les changements climatiques prévus par les scénarios ARP et MPI n'engendreraient que peu de variations pour les concentrations de 4-NP par rapport à l'année de référence. De plus, les concentrations annuelles de 4-NP en 2050, selon le scénario MPI (moyenne : 95 ng.L⁻¹) et ARP (105 ng.L⁻¹), resteraient inférieures aux normes de qualité environnementale fixées par la Directive 2008/105/CE (NQE : 300 ng.L⁻¹).

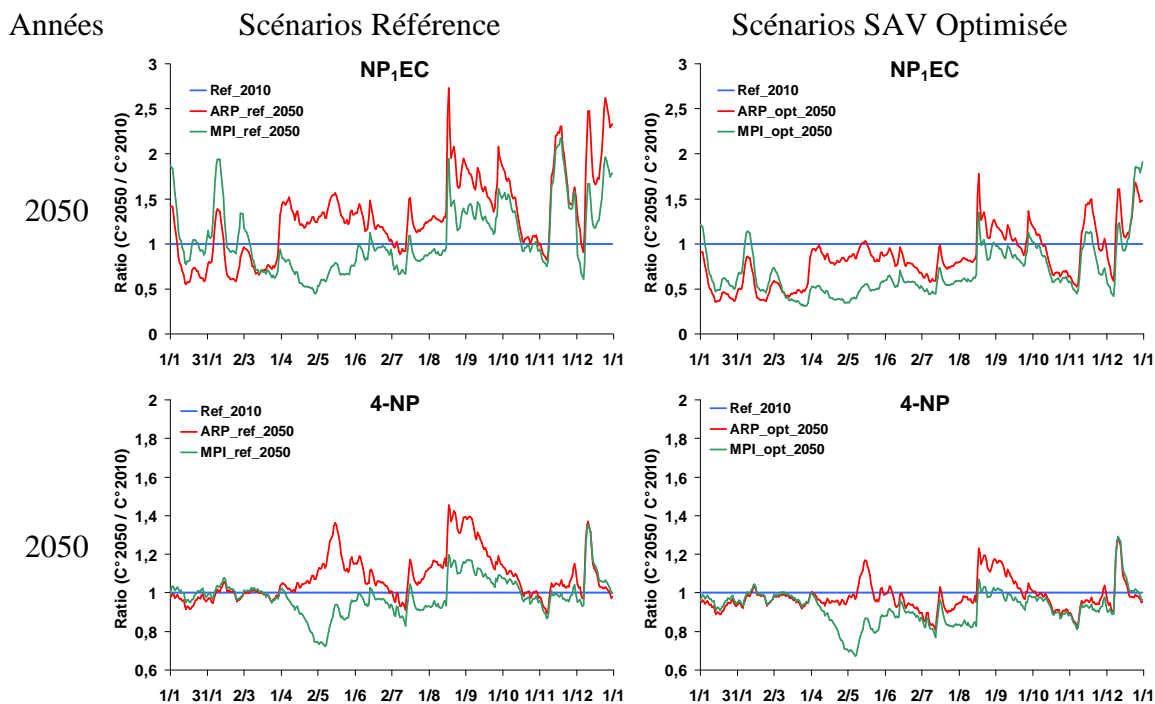


Figure 16 : Ratios des concentrations de NP₁EC et 4-NP à l'horizon 2050 sur celles de 2010

Avec Seine Aval optimisée, les scénarios révèlent un impact important sur les concentrations de NP₁EC, mais moindre dans le cas du 4-NP. Pour le NP₁EC, la Figure 15 montre que les concentrations simulées avec le scénario climatique ARP subiraient de fortes diminutions et ne dépasseraient plus celles de 2010 (ratio moyen : 0,84). La valeur maximale de concentrations de NP₁EC passerait de 263 ng.L⁻¹ dans le scénario de référence à 171 ng.L⁻¹ dans le scénario optimisé, tandis que la valeur moyenne évoluerait de 143 ng.L⁻¹ à 93 ng.L⁻¹ (soit une diminution de 34%). En début d'année, les concentrations de NP₁EC de 2050 pourraient être divisées par 1,5 par rapport aux concentrations de 2010 (Moy_{ref} : 93 ng.L⁻¹ ; Moy_{opt} : 60 ng.L⁻¹) grâce à l'amélioration du traitement de Seine Aval.

Pour le 4-NP, l'optimisation de la STEP Seine Aval n'aurait qu'un impact mineur sur les concentrations retrouvées à Meulan. Seule la période d'étiage (août - octobre) serait impactée (passant d'un ratio moyen de 1,2 à 1,07 pour ARP et de 1,07 à 0,95 pour MPI). Finalement, les concentrations de 4-NP simulées en 2050 selon les scénarios ARP_{opt_2050} et MPI_{opt_2050} présentent un profil annuel similaire à celui de 2010 révélant que l'optimisation de Seine Aval n'améliorerait pas la qualité de la Seine, mais compenserait les évolutions engendrées par les changements climatiques et l'évolution de la population francilienne.

b) 2100

Les chroniques de concentrations annuelles de 4-NP et NP₁EC à Meulan à l'horizon 2100 sont présentées sur la Figure 17.

Pour le scénario de référence Seine Aval en 2100, la Figure 17 révèle que les profils annuels de NP₁EC présenteraient une forte augmentation des concentrations à Meulan pendant l'étiage (entre juillet et novembre). Dans le scénario ARP_{ref_2100}, le profil de concentration est similaire à celui de l'année 2050, bien que les concentrations soient légèrement plus élevées en 2100 qu'en 2050 (Max₂₀₅₀ : 263 ng.L⁻¹ ; Max₂₁₀₀ : 299 ng.L⁻¹). Selon ce scénario, le ratio des concentrations par rapport à 2010, entre les mois d'avril et décembre, serait en moyenne de 1,7 (contre 1,5 en 2050) avec un maximum à 3,0 (2,7 en

2050) (Figure 18). La comparaison des ratios de 2100 et 2050, pour le scénario ARP_ref, montrent une faible évolution entre les deux projections. Cette faible évolution provient du fait que selon le modèle ARP_CONT_A1B, les bouleversements majeurs générés par le changement climatique interviendraient avant 2050 et que les changements climatiques seraient moins importants entre 2050 et 2100.

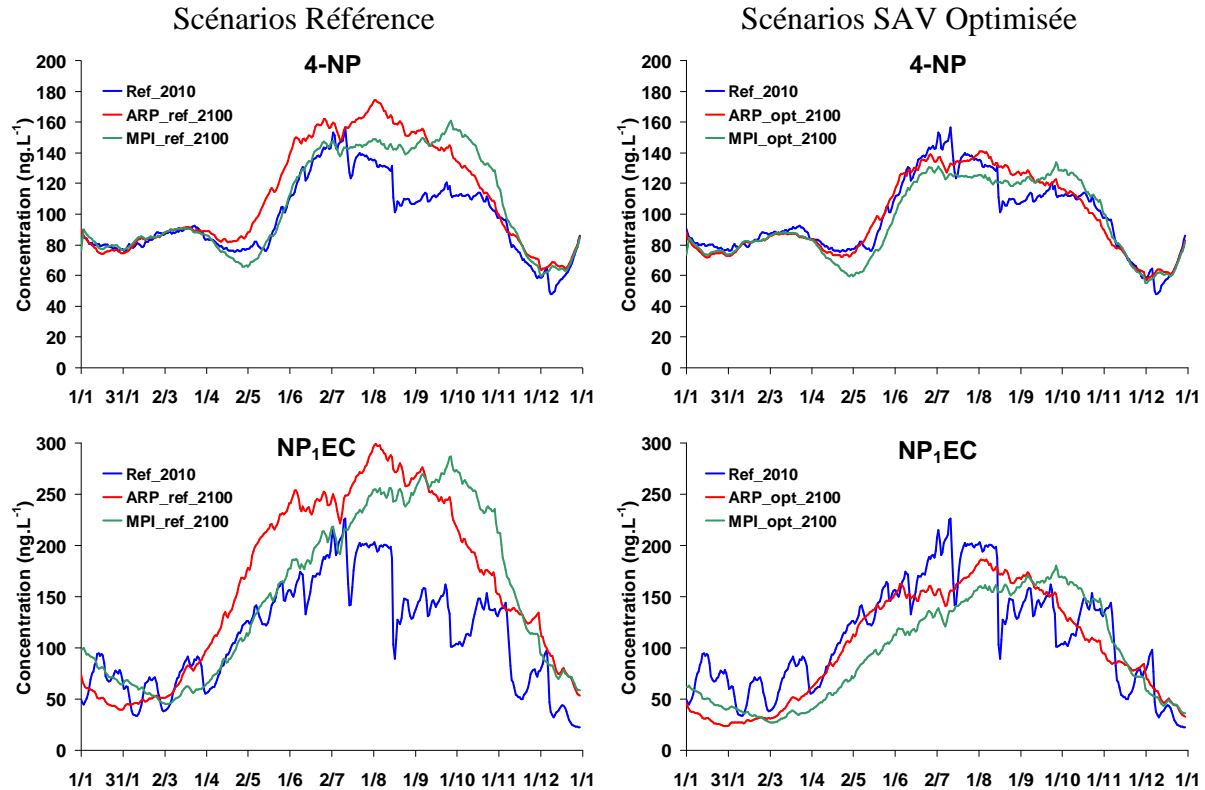


Figure 17 : Chroniques annuelles des concentrations de NP₁EC et 4-NP à Meulan à l'horizon 2100

Par contre, dans le cas du scénario MPI_ref_2100, une forte augmentation des concentrations de NP₁EC durant la période d'été (entre juillet et novembre) par rapport à 2010 est observée. La comparaison des profils des scénarios MPI_ref en 2050 et 2100 souligne une forte évolution entre ces deux horizons ($\text{Max}_{2050} : 214 \text{ ng.L}^{-1}$; $\text{Max}_{2100} : 287 \text{ ng.L}^{-1}$) (Figure 17). Cette évolution est également visible sur les ratios moyens déterminés entre juillet et novembre (Figure 18). Ainsi, contrairement au modèle ARP, le modèle MPI prévoit que la plupart des changements climatiques prévus pour 2100 interviendraient entre 2050 et 2100 engendrant cette forte évolution du profil de concentrations de NP₁EC en 2100.

Selon le scénario de référence, les concentrations en 4-NP devraient évoluer comme les concentrations de NP₁EC. Dans le cas du modèle ARP, l'évolution est faible et notable essentiellement durant l'été prolongé en octobre. Le ratio moyen entre juillet et octobre passerait de 1,2 en 2050 à 1,3 en 2100 (Figure 18). Dans le cas du scénario MPI, l'évolution des concentrations durant la période d'été est plus importante (Figure 17). Toutefois, malgré l'évolution des concentrations en été, les valeurs simulées pour l'année 2100, avec les scénarios de référence ARP_ref_2100 et MPI_ref_2100, ne dépasseraient pas la norme de qualité environnementale (NQE-MA : 300 ng.L^{-1} en moyenne annuelle). La concentration moyenne annuelle serait de 112 ng.L^{-1} et de 106 ng.L^{-1} pour le scénario MPI_ref_2100.

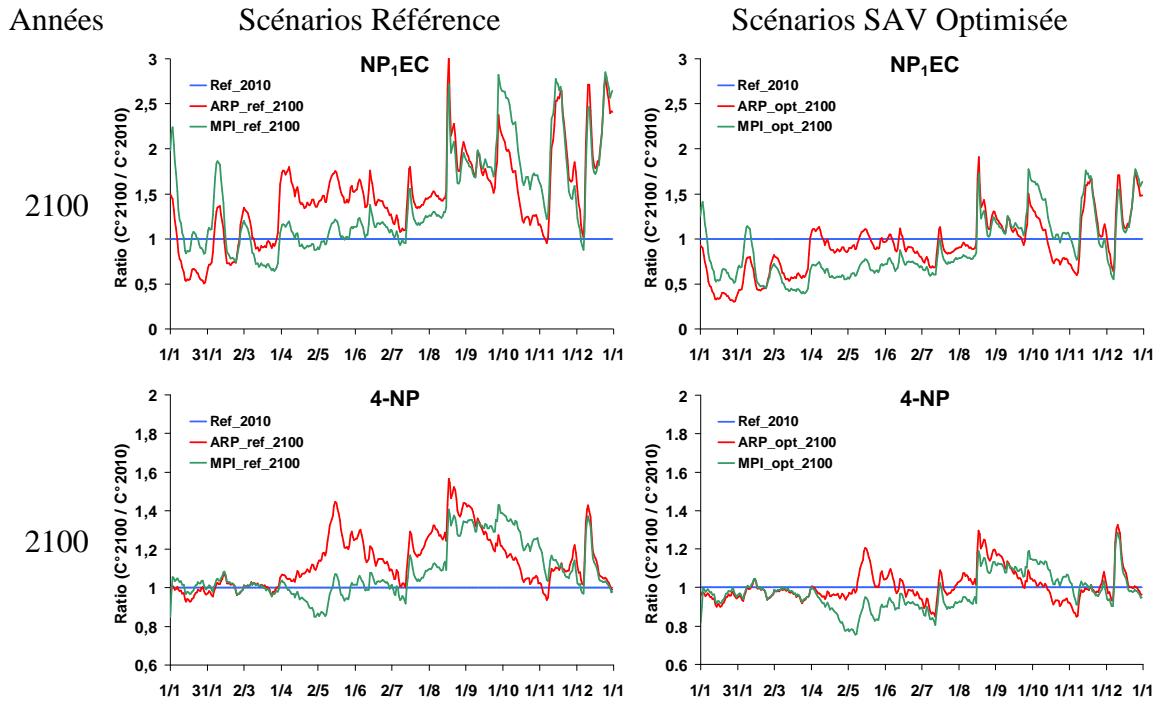


Figure 18 : Ratios des concentrations de NP₁EC et 4-NP à l'horizon 2100 sur celles de 2010

L'optimisation de la STEP Seine Aval, à l'horizon 2100, diminuerait grandement les concentrations de NP₁EC simulées à Meulan selon les scénarios ARP et MPI. Cette diminution est visible sur les concentrations maximales qui avoisineraient 300 ng.L⁻¹ dans les scénarios de référence tandis que l'optimisation de Seine Aval les limiterait à 180 ng.L⁻¹. A l'échelle annuelle, le ratio moyen entre les concentrations de NP₁EC de 2100 et 2010 diminuerait fortement passant de 1,5 dans les scénarios de référence à 0,9 pour les cas optimisés (Figure 18). Ainsi, malgré les forts changements climatiques prévus d'ici à 2100, l'optimisation de Seine Aval permettrait de limiter fortement l'impact de la STEP à Meulan et réduirait sensiblement les chroniques de concentration de NP₁EC.

Pour le 4-NP, l'optimisation de la station de Seine Aval limiterait également l'influence de la période d'étiage sur les concentrations simulées à Meulan (Figure 17). Toutefois, contrairement au NP₁EC, cette optimisation ne modifierait que faiblement le ratio annuel entre les concentrations simulées en 2100 et celles de 2010 (ratio de 1,1 pour les scénarios références et 1,0 pour les cas optimisés). Finalement, le passage en biofiltration de Seine Aval limiterait les effets du changement climatique et permettrait aux chroniques de concentrations de demeurer proches de celles de 2010.

In fine, l'étude des scénarios aux horizons 2050 et 2100 a révélé que, si la STEP de Seine Aval ne subissait aucune évolution, les changements climatiques pourraient avoir un impact fort sur les concentrations de NP₁EC simulées à Meulan en période d'étiage. Pour le 4-NP l'impact des changements climatiques est plus restreint que pour le NP₁EC probablement à cause des apports diffus. Toutefois, l'optimisation de la STEP Seine Aval permettrait de limiter fortement l'influence des changements climatiques et des étiages prolongés en raison de la forte diminution des concentrations rejetées par la STEP (de 842 à 214 ng.L⁻¹ pour le NP₁EC et de 113 ng.L⁻¹ à 85 ng.L⁻¹ pour le 4-NP). Grâce à l'optimisation de la STEP Seine Aval, les chroniques de concentrations de 4-NP et NP₁EC simulées pour 2050 et 2100 seraient proches de celles de l'année de référence 2010.

5 Conclusions

L'approche novatrice utilisée dans cette étude a permis d'évaluer les constantes de biodégradation des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans la Seine. Les résultats des campagnes de juillet et de septembre ont mis en évidence une forte variabilité temporelle des phénomènes de biodégradation des 4-NP, NP₁EO et NP₁EC dans la Seine et suggèrent que les conditions biogéochimiques du fleuve influencent le devenir de ces trois composés. Alors que les résultats de la campagne de juillet, réalisée après un bloom algal, révèlent des constantes de biodégradation importantes, les résultats de la campagne de septembre, réalisée dans des conditions biogéochimiques « normales », soulignent des constantes de biodégradation plus faibles mais cohérentes avec la littérature. En outre, ces deux campagnes sont les premières où les nonylphénols éthoxylés à longue chaîne (3 à 15 unités éthoxylés) ont été analysés. Les résultats ont révélé à la fois leur présence dans les eaux de surface, mais également leur importance vis-à-vis des composés à courte chaîne. En effet, sans prise en compte de la biodégradation de ces composés éthoxylés à longue chaîne en composés à courte chaîne, les concentrations de 4-NP, NP₁EO et NP₁EC et les constantes de dégradation dans la Seine n'auraient pu être modélisées correctement. Il s'avère donc que la présence des nonylphénols éthoxylés à longue chaîne participe à la persistance des composés à courte chaîne dans l'environnement. Les constantes de biodégradation des alkylphénols déterminées lors de la campagne de septembre 2010 ont été validées en reconstituant par simulation les chroniques de concentrations à Meulan pour l'année 2010.

En perspective de ce travail, il serait intéressant de réaliser de nouvelles campagnes dédiées à la modélisation afin de consolider les constantes obtenues sous différentes conditions physico-chimiques et biogéochimiques, mais également de tester des conditions hivernales pour évaluer le contraste avec les campagnes estivales. De plus, l'exutoire du bassin amont de la Seine, étudié dans le cadre du PIREN-Seine, est situé à Poses. Un futur travail pourrait permettre de modéliser la Seine jusqu'à cet exutoire et ainsi confirmer la biodégradation sur un transept plus long de la Seine.

6 Bibliographie

- Billen, G., Garnier, J., Hanset, P., 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks : The riverstrahler model applied to the Seine river system. **Hydrobiologia** 289, 119–137.
- Bjorklund, K., Malmqvist, P. A. et Stromvall, A. M. (2011) "Simulating organic pollutant flows in urban stormwater: Development and evaluation of a model for nonylphenols and phthalates". **Water Science and Technology**, n° 63, p. 508-515
- Cladière, M. (2012) "Sources, transfert et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine, cas de l'Île-de-France " Thèse de doctorat, **Paris-Est, Ecole doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement** p.255
- Ducharne, A., Habets, F., Déqué, M., Evaux, L., Hachour, A., Lepaillier, A., Lepelletier, T., Martin, E., Oudin, L., Pagé, C., Ribstein, P., Sauquet, E., Thiéry, D., Terray, L., Viennot, P., Boé, J., Bourqui, M., Crespi, O., Gascoïn, S. et Rieu, J. (2009) "Projet RExHySS : Impact du changement climatique sur les ressources en eau et les extrêmes hydrologiques dans les bassins de la Seine et la Somme". **Ministère de l'écologie, du développement durable et de la mer**, p.
- Even, S. (1995): "Modélisation d'un écosystème fluvial : la Seine. Le modèle ProSe" Thèse de doctorat, **École des Mines de Paris, Centre de Géologie Informatique**
- Even, S., Mouchel, J. M., Servais, P., Flipo, N., Poulin, M., Blanc, S., Chabanel, M. et Paffoni, C. (2007a) "Modelling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality". **Science of The Total Environment**, n° 375, p. 140-151

- Even, S., Thouvenin, B., Bacq, N., Billen, G., Garnier, J., Guezennec, L., Blanc, S., Ficht, A. et Le Hir, P. (2007b) "An integrated modelling approach to forecast the impact of human pressure in the Seine estuary". **Hydrobiologia**, n° 588, p. 13-29
- Even, S., Poulin, M., Mouchel, J.-M., Seidl, M., Servais, P., (2004). Modelling oxygen deficits in the Seine river downstream of combined sewer overflows. **Ecol. Model.** 173, 177–196.
- Even, S., Poulin, M., Garnier, J., Billen, G., Servais, P., Chesterikoff, A., Coste, M., (1998). River ecosystem modelling : Application of the ProSe model to the Seine river (France). **Hydrobiologia** 373, 27–37.
- Flipo, N., Even, S., Poulin, M., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Améziane, T., Dauta, A., 2004. Biogeochemical modelling at the river scale : Plankton and periphyton dynamics - Grand Morin case study, France. **Ecol. Model.** 176, 333–347.
- Flipo, N., Rabouille, C., Poulin, M., Even, S., Tusseau-Vuillemin, M., Lalande, M., 2007c. Primary production in headwater streams of the Seine basin : the Grand Morin case study. **Sci Total Environ** 375, 98–109.
- Garnier, J., Billen, G., Coste, M., 1995. Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the drainage network of the river Seine : Observations and modelling. **Limnol. Oceanogr.** 40 (4), 750–765.
- Gasper, J., Moreau, E., Labadie, P., Blanchard, M., Teil, M. J., Tili, K., Dinh, T., Tran, C., Dagnat, C., Tamtam, F., Alliot, F., Desportes, C., Bourges, C. M., C. , Cladiere, M., Lorgeoux, C., Miège, C., Bados, P., Coquery, M., Oziol, L., Bimbot, M., Huteau, V., Karolak, S., Levi, Y., Lavison, G. et Candido, P. (2010) "Contamination de la Seine par les micropolluants organiques : Effet des conditions hydriques et de l'urbanisation" **PIREN Seine** http://www.sisyph.upmc.fr/piren/webfm_send/989
- Giger, W., Gabriel, F. L. P., Jonkers, N., Wettstein, F. E. et Kohler, H.-P. E. (2009) "Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies". **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, n° 367, p. 3941-3963
- Groleau, A., Escoffier, N., Bensoussan, N., Flipo, N., Poulin, M., Vilmin, L., Bernard, C., Rocher, V., Métivier, F., 2012. Biogéochimie haute résolution : Bilan méthodologique et présentation des observations pour l'année 2011. Tech. rep., PIREN Seine.
- Hachour, H., Habets, F., Boé, J., Déqué, M., Pagé, C. et Terray, L. (2009) "Annexe volet 1 : Analyse et comparaison des scénarii climatiques désagrégés utilisés dans RExHySS". **Ministère de l'écologie, du développement durable et de la mer**, p.
- Huang, G. L., Hou, S. G., Wang, L. et Sun, H. W. (2007) "Distribution and fate of nonylphenol in an aquatic microcosm". **Water Research**, n° 41, p. 4630-4638
- Hygum, B. H., Petersen, J. W. et Sondergaard, M. (1997) "Dissolved organic carbon released by zooplankton grazing activity - A high-quality substrate pool for bacteria". **Journal of Plankton Research**, n° 19, p. 97-111
- Jonkers, N., Knepper, T. P. et De Voogt, P. (2001) "Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry". **Environmental Science & Technology**, n° 35, p. 335-340
- Jonkers, N., Laane, R. W. P. M., de Graaf, C. et de Voogt, P. (2005) "Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data". **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, n° 62, p. 141-160
- Karahan, O., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I. et Orhon, D. (2010) "Modelling biodegradation of nonylphenol ethoxylate in acclimated and non-acclimated microbial cultures". **Bioresource Technology**, n° 101, p. 8058-8066
- Lu, J., He, Y. L., Wu, J. et Jin, Q. (2009) "Aerobic and anaerobic biodegradation of nonylphenol ethoxylates in estuary sediment of Yangtze River, China". **Environmental Geology**, n° 57, p. 1-8
- Nash, J. E. et Sutcliffe, J. V. (1970) "River flow forecasting through conceptual models part I - A discussion of principles". **Journal of Hydrology**, n° 10, p. 282-290
- Polus, E., N. Flipo, C. de Fouquet, and M. Poulin (2011). Geostatistics for assessing the efficiency of a distributed physically-based water quality model : application to nitrate in the seine river. **Hydrological Processes** 25(2), 217–233.
- Staples, C. A., Naylor, C. G., Williams, J. B. et Gledhill, W. E. (2001) "Ultimate biodegradation of alkylphenol ethoxylate surfactants and their biodegradation intermediates". **Environmental Toxicology and Chemistry**, n° 20, p. 2450-2455

Tan, B. L. L., Hawker, D. W., Maller, J. F., Leusch, F. d. r. D. L., Tremblay, L. A. et Chapman, H. F. (2007) "Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia". **Chemosphere**, n° 69, p. 644-654

Vigicrue : information sur la vigilance crue. Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie.
Lien: http://www.vigicru.es.ecologie.gouv.fr/niv_spc.php?idspc=7.

Vilmin, L., Flipo, N., Poulin, M., 2012a. Le modèle de simulation biogéochimique C-rive. Tech. rep. PIREN Seine.

Vilmin, L., Flipo, N., Poulin, M., Billen, G., de Fouquet, C., Groleau, A., Garnier, J., 2012b. Sensibilité du modèle ProSe aux paramètres d'érosion de la matière en suspension : Application à la simulation du phosphore. Tech. rep. PIREN Seine.

Ying, G.-G., Williams, B. et Kookana, R. (2002) "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review". **Environment International**, n° 28, p. 215-226

Zhang, Y. Z., Song, X. F., Kondoh, A., Xia, J. et Tang, C. Y. (2011) "Behavior, mass inventories and modeling evaluation of xenobiotic endocrine-disrupting chemicals along an urban receiving wastewater river in Henan Province, China". **Water Research**, n° 45, p. 292-302