

Sensibilité des milieux lacustres à la pression urbaine : Expression des traceurs de pression

S. Jung¹, F. Arnaud², P. Bonté³, M. Desmet⁴, J-M. Dorioz⁵, T. Winiarski⁶, B. Tassin¹

¹ Université Paris Est - CEREVE, UMR-MA102 -AgroParisTech, Champs sur Marne

² Laboratoire EDYTEM, Université de Savoie, Le Bourget du Lac

³ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif sur Yvette

⁴ Institut National de Recherche Pédagogique, Lyon

⁵ UMR CARTEL, Station INRA d'hydrobiologie lacustre, Thonon les Bains

⁶ Laboratoire des Sciences de l'Environnement, ENTPE, Vaulx en Velin



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	4
I. LE SITE D'ETUDE	6
I.1 LE CHOIX DU SITE	6
I.2 LE LAC DU BOURGET.....	7
I.2.1 <i>Caractéristiques du lac et de son bassin versant</i>	7
I.2.2 <i>Gestion du lac et des eaux pluviales</i>	8
II. LES TRACEURS DE PRESSION URBAINE DANS LES SEDIMENTS	9
II.1 LE CHOIX DES TRACEURS.....	10
II.1.1 <i>Méthodologie et critères de sélection pour les traceurs de rejets urbains de temps de pluie (RUTP) dans les sédiments</i>	10
II.1.2 <i>Les familles sélectionnées</i>	11
II.2 LES POLLUANTS ANALYSES : SOURCES ET CARACTERISTIQUES.....	13
II.2.1 <i>Les hydrocarbures aromatiques polycycliques</i>	13
II.2.2 <i>Les polychlorobiphényles</i>	16
II.2.3 <i>Les polybromobiphényles éthers</i>	22
II.2.4 <i>Les éléments traces métalliques (ETM) : Cd, Pb, Zn et Cu</i>	25
III DE L'INTERET DES CAROTTES DE SEDIMENTS	30
III.1 L'ANALYSE DE SERIES SEDIMENTAIRES : DIFFERENTES APPLICATIONS ET ECHELLES D'OBSERVATIONS	30
III.2 CONTAMINATIONS URBAINES : CE QUE NOUS APPRENNENT LES CAROTTES. UN TOUR D'HORIZON DE LA LITTERATURE	31
III.2.1 <i>Les hydrocarbures aromatiques polycycliques</i>	31
III.2.2 <i>Les polychlorobiphényles</i>	34
III.2.3 <i>Les polychlorobiphényles éthers</i>	38
III.2.4 <i>Les éléments traces métalliques</i>	40
IV PRESENTATION DE LA METHODOLOGIE GENERALE ET DE LA STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE	44
IV.1 METHODOLOGIE GENERALE	44
IV.2 STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE ET DESCRIPTION DES CAROTTES	45
V. RESULTATS ET DISCUSSION	47
V.1 DATATION DES CAROTTES : LE MODELE AGE PROFONDEUR	47
V.1.1 <i>^{210}Pb, ^{137}Cs et ^{241}Am dans les carottes L4 et G1</i>	47
V.1.2 <i>Comptage de varves et marqueurs chrono stratigraphiques pour la carotte B2</i>	48
V.2 CARACTERISATION DES SEDIMENTS : CARBONE ORGANIQUE, GRANULOMETRIE ET DENSITE SECHE	49
V.3 PROFILS VERTICAUX ET NIVEAUX DE CONCENTRATIONS DANS LES CAROTTES B2 ET L4.....	50
V.3.1 <i>Les HAP</i>	50
V.3.2 <i>Les PCB</i>	54
V.3.3 <i>Les PBDE</i>	59
V.3.4 <i>Les ETM dans la carotte L4</i>	61
V.4 HAP, PCB ET ETM : EXTENSION SPATIALE DE LA CONTAMINATION	67
V.4.1 <i>Niveaux de concentrations : Qu'en est-il des autres carottes ?</i>	67
V.4.2 <i>Flux de HAP et de PCB entrant dans le lac du Bourget</i>	71
CONCLUSION	73
REFERENCES	75

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Unités urbaines de plus de 20 000 habitants dans la région Rhône Alpe (Ifen 2002)	6
Figure 2: Lac du Bourget: localisation et bathymétrie.....	7
Figure 3: Les 16 HAP de la liste des polluants prioritaires de l'USEPA.....	14
Figure 4: Formule semi développée des PCB.....	16
Figure 5: Cycle de vie des PCB dans l'environnement (d'après (Mackay 1979))	19
Figure 6: Structure des PBDE	22
Figure 7: Méthodologie générale pour l'analyse des carottes du Lac du Bourget	44
Figure 8: La stratégie d'échantillonnage: les différents points de carottage dans le lac du Bourget.....	45
Figure 9: Photos illustrant le déroulement du carottage. De gauche à droite: descente du carottier au moyen d'un treuil, remonté du carottier (plein), la carotte B2 et son interface eau /sédiment préservée	47
Figure 10: Activité de ^{137}Cs et $\ln(\text{Activité de } ^{210}\text{Pb})$ dans les carottes G1 et L4 exprimée en fonction de la profondeur.....	48
Figure 11: Carotte B2: log synthétique, photo et modèle d'âge	49
Figure 12: Profils de concentrations en ΣHAP (graphe du dessus) et $\Sigma 7\text{PCB}$ (graphe du dessous) dans la carotte B2 exprimés en mg/kg en fonction de la profondeur.....	51
Figure 13: Proportion de HAP par nombre de cycle dans la carotte L4.....	54
Figure 14: Estimation de la production en $\Sigma 7\text{PCB}$ en France entre 1930 et 2000 (d'après www.nilu.no/projects/globalpcb/ (Breivik et al. 2002)) et flux de PCB calculés à partir des concentrations mesurées dans la carotte L4.....	55
Figure 15: Proportion de chaque congénère par rapport aux PCB totaux dans la carotte B2 (en haut) et distribution exprimée en profil Aroclor dans la carotte B2 (en bas)	58
Figure 16: Profil de PBDE (BDE209 et $\Sigma 8\text{BDE}$) dans la carotte B2 de 1985 à 2006 en $\mu\text{g}/\text{kg}$	60
Figure 17: Pourcentage de BDE209 sur les 9 PBDE analysés dans les sédiments du lac du Bourget	60
Figure 18: ACP effectuée à partir des flux de métaux mesurés dans les échantillons de la carotte L4.....	62
Figure 19: Pluviométrie annuelle (mm) à la station de Voglans de 1974 à 2007 et concentrations en cuivre ($\mu\text{g}/\text{kg}$) mesurées dans la carotte L4 pour la période correspondante	64
Figure 20: Profils de concentrations en Zn, Pb, Cd et Cu dans la carotte L4.....	65
Figure 21: Profils verticaux de HAP dans le lac du Bourget	67
Figure 22: Profils verticaux de PCB dans le lac du Bourget.....	68

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1: Les composés "présélectionnés" pour servir de marqueur des RUTP dans les sédiments</i>	12
<i>Tableau 2: Demande mondiale en retardateur de flamme bromés en 1999 en tonnes, (Rahman et al. 2001)</i>	23
<i>Tableau 3: Masse d'ETM relarguée par unité de surface de matériaux de construction de bâtiments exposés à une eau de pluie synthétique (Davis et al. 2001)</i>	28
<i>Tableau 4: Concentrations en éléments métalliques ($\mu\text{g/l}$) mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures, comparaison aux valeurs de seuil de potabilité (Rocher 2003)</i>	28
<i>Tableau 5: Trois sources de contamination des RUTP en ETM issus du trafic routier (Davis et al. 2001)</i>	29
<i>Tableau 6: Teneurs en métaux (mg/kg) des aérosols en fonction du type de déchet incinéré (Morselli et al. 2002a)</i>	29
<i>Tableau 7: Concentration en ETM mesurées dans différents sols</i>	30
<i>Tableau 8: Coordonnées GPS et profondeur des sites et longueur des carottes</i>	46
<i>Tableau 9: Comparaison des valeurs mesurées dans la carotte B2 aux valeurs guide américaines de gestion des sédiments et aux valeurs utilisées par les VNF pour les sédiments dragués pour les HAP</i>	52
<i>Tableau 10: Concentrations en HAP (mg/kg) rapportées dans la littérature</i>	53
<i>Tableau 11: Concentrations en PCB ($\mu\text{g/kg}$) rapportées dans la littérature</i>	57
<i>Tableau 12: Concentrations ($\mu\text{g/kg}$) et flux ($\text{ng/cm}^2/\text{an}$) de BDE209 rapportés dans la littérature</i>	61
<i>Tableau 13: Concentrations en Cu, Cd, Pb et Zn (mg/kg) rapportés dans la littérature pour d'autres lacs alpins</i>	66
<i>Tableau 14: Valeurs guides canadiennes en Cu, Pb et Zn (en mg/kg poids sec) pour la gestion des sédiments (BRGM 2000)</i>	66
<i>Tableau 15: Concentrations (mg/kg) et flux ($\mu\text{g/cm}^2/\text{an}$) en PCB et en HAP dans les carottes de sédiments du lac du Bourget</i>	72

Introduction

Avec l'augmentation de la population et le développement de l'urbanisation, les milieux aquatiques sont fortement soumis aux pressions urbaines. Aujourd'hui en France, les espaces urbains représentent 18,4% du territoire et regroupent 75,5% de la population (Chavouet and Fanouillet 2000, Coutellier 2003). Dans un souci de développement durable, les conséquences de cette urbanisation croissante sur les milieux récepteurs doivent être maîtrisées.

Deux types de rejets issus de la ville participent à la dégradation des milieux aquatiques récepteurs : le rejet des eaux usées et les eaux pluviales urbaines. Les rejets des eaux usées sont aujourd'hui majoritairement traités et leur impact en partie maîtrisé. Les effets des eaux pluviales urbaines sur les milieux récepteurs sont quand à eux encore mal connus.

Une zone urbaine se caractérise par une forte imperméabilisation des surfaces (toitures, chaussées,...). Les eaux de ruissellement ont donc une part importante dans le bilan hydrique d'un bassin versant urbanisé. L'eau de pluie déjà faiblement contaminée en métaux et autres polluants (Garnaud, 1999) ruisselle sur ces surfaces imperméables et se charge en polluants accumulés par temps sec, provenant du trafic automobile, de l'érosion des toitures et du mobilier urbain, de l'activité industrielle ... Les eaux pluviales se transforment donc en une source majeure de particules (matières en suspension), de matières organiques, et de micropolluants pour les milieux récepteurs. De nombreux travaux ont été effectués ces 20 dernières années pour caractériser cette pollution d'une part et tenter de contrôler son impact (Bachoc *et al.* 1992, Chebbo *et al.* 1995, Gromaire-Mertz 1998, Marsalek *et al.* 1999, Beck 2005, Jeng *et al.* 2005) Toutefois, alors que l'attention s'est longtemps focalisée sur la pollution organique et les matières en suspension (MES), il importe aujourd'hui de s'intéresser à de nouveaux polluants susceptibles d'avoir un impact écotoxicologique important mais pour lesquels peu d'informations sont aujourd'hui disponibles. C'est le cas des micropolluants dont certains figurent sur la liste des substances polluantes prioritaires de la Directive Cadre Européenne (DCE) sur l'eau de 2000. Le terme micropolluant désigne un composé minéral ou organique dont les effets sont toxiques à très faible concentration.

Afin d'apporter aux gestionnaires des outils adaptés pour traiter la problématique des eaux pluviales urbaines, des études supplémentaires sur l'impact de ces rejets dans les milieux récepteurs doivent être effectuées. C'est dans cette perspective que s'inscrit cette étude, en s'intéressant plus particulièrement aux lacs sub-alpins. En effet, les milieux lacustres constituent un milieu favorable pour progresser dans la connaissance de la dynamique des micropolluants liés aux eaux de temps de pluie vers les milieux récepteurs et de leurs impacts.

Du fait de l'important temps de séjour de leurs eaux ce sont des milieux particulièrement sensibles et fragiles vis à vis des polluants.

Les sédiments apparaissent comme étant un milieu plus pertinent que la colonne d'eau pour étudier l'impact des eaux pluviales urbaines sur les lacs. Une part importante des polluants est fixée sur les solides des eaux de ruissellement qui se retrouvent dans les sédiments. De plus, de part leur mode de formation, les sédiments sont de véritables archives naturelles pouvant contenir l'histoire de l'urbanisation sur le bassin versant du lac.

Ainsi, l'étude de carottes de sédiment lacustre permet de répondre à deux objectifs :

1. estimer le niveau de contamination du milieu et l'impact écotoxicologique potentiel via l'analyse des sédiments de surfaces
2. retracer l'historique des contaminations dans le milieu aquatique en liaison avec l'urbanisation sur le bassin versant ou l'histoire même des polluants

Le premier point se base sur les niveaux de concentrations mesurés dans les sédiments. Le deuxième objectif s'appuie sur le calcul de flux de contaminants entrant dans le milieu aquatique. L'intérêt d'une telle approche est d'identifier les sources de contaminations. Toutefois, cette opération s'avère souvent difficile car elle nécessite une très bonne connaissance du terrain d'étude or les données historiques sont bien souvent difficilement accessibles.

Dans la perspective d'une étude complète sur l'impact des eaux pluviales urbaines sur les lacs sub-alpins, il importe dans un premier temps de déterminer quel(s) composé(s) peuvent être utilisés comme marqueurs de contamination par les eaux de ruissellement urbaines dans les lacs et sélectionner l'un des trois grands lacs sub-alpins comme site d'expérimentation le plus adapté. Ce sera l'objet des deux premières parties de ce rapport. Nous exposerons ensuite l'intérêt des carottes de sédiments pour évaluer la sensibilité des milieux lacustres à la pression urbaine. Enfin, nous présenterons la méthodologie et les résultats.

I. Le site d'étude

I.1 Le choix du site

Les trois grands lacs sub-alpins sur le territoire français, Lac du Bourget, Lac d'Annecy, Lac Léman, sont des « milieux structurants » du bassin Rhône Méditerranée Corse et figurent dans le SDAGE parmi les « milieux aquatiques remarquables au fonctionnement altéré ». Durant la seconde moitié du XXème siècle, les rejets directs d'eaux usées et d'origine agricole ont causé leur eutrophication. Aujourd'hui, grâce à d'importants moyens mis en œuvre, cette altération est sinon résolue, au moins contrôlée.

Au premier abord, leurs bassins versants apparaissent comme des espaces préservés. La qualité paysagère et le tissu urbain peu dense tendent à faire oublier la menace que représente le développement de l'urbanisation pour l'environnement. Pourtant, ce territoire est lui aussi concerné par ce phénomène. La Figure 1 présente les grandes unités urbaines de la région Rhône Alpes. Les villes de Chambéry, Annecy et Genève –Annemasse en font partie. Situé sur le grand axe de communication Genève –Lyon / Grenoble, le tissu urbain de ce territoire se densifie. Annecy et Chambéry figurent parmi les plus grandes agglomérations de la région.

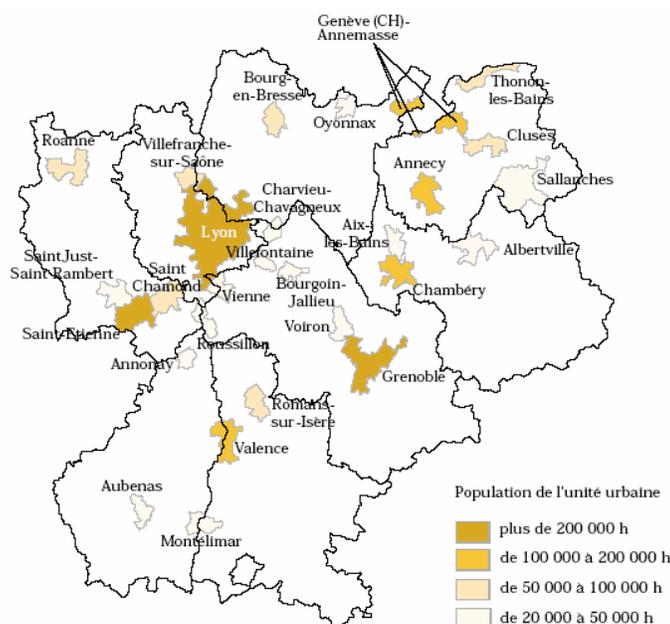


Figure 1 : Unités urbaines de plus de 20 000 habitants dans la région Rhône Alpes (Ifen 2002)

Parmi ces trois grands lacs, le Lac du Bourget semble le plus adapté pour évaluer l'impact des eaux de ruissellement urbaines : il subit une pression urbaine plus forte que le lac d'Annecy et les trois plus grosses villes de son bassin versant (qui sont situées en amont du lac : Chambéry, Aix les Bains et le Bourget du Lac) rejettent leurs eaux pluviales soit directement

dans le lac, soit dans des affluents du lac alors que la ville d'Annecy rejette ses eaux pluviales en aval du lac, dans le Fier. Quand au lac Léman, sa taille rend l'appréhension de l'impact urbain plus complexe que sur le lac du Bourget.

1.2 Le Lac du Bourget

1.2.1 Caractéristiques du lac et de son bassin versant

Le lac du Bourget (Savoie) est le plus grand lac naturel français avec une surface de 42 km² et un volume de 3,6 km³. Il a pour origine le surcreusement de la vallée par les glaciers et représente aujourd'hui le reste du lac ayant succédé au retrait glaciaire würmien. Long de 18 km et large de 3 km, le lac du Bourget a une forme allongée dont l'axe principal est orienté Nord-Sud (Figure 2). Il est formé de deux bassins principaux : le bassin Nord plus profond (145 mètres) séparé du bassin Sud (109 mètres) par un seuil correspondant au prolongement sous lacustre du delta du Sierroz. La baie de Grésine forme un bassin secondaire profond de 46,60 mètres séparé du lac par un seuil.

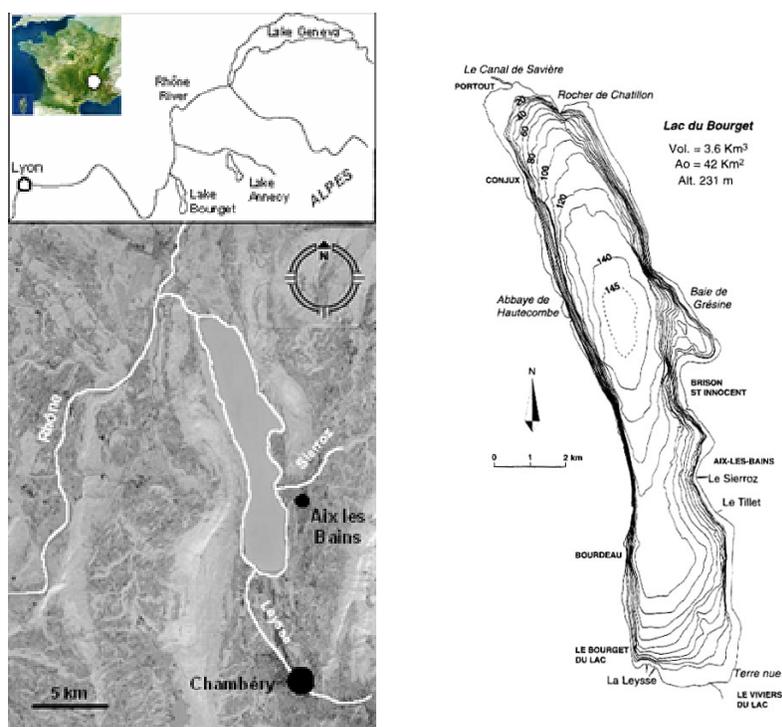


Figure 2: Lac du Bourget: localisation et bathymétrie

Le lac du Bourget est situé à la convergence de deux grands axes européens : la liaison Sud Allemagne – Suisse - Méditerranée et Lyon – Turin – Adriatique. De plus, il se situe au cœur de l'axe de développement Grenoble – Genève, particulièrement dynamique.

Le développement des infrastructures, la dynamique économique et le cadre de vie remarquable rendent ce secteur particulièrement attractif. Entre 1990 et 1999, la démographie sur le bassin versant du lac du Bourget a connu une croissance de 1,1%/an contre 0,6%/an pour la région Rhône Alpes et 0,37%/an pour la France (données Métropole Savoie).

Entre 1973 et 2000, la surface urbanisée a augmenté 3 fois plus vite que la population. L'enveloppe des zones bâties a augmenté de 112% et la population de 36%, atteignant aujourd'hui près de 200000 habitants. Cette péri urbanisation se traduit également par une multimotorisation des ménages et une intensification du trafic automobile. Hors des grands centres urbains (Chambéry, Aix les Bains) plus de 50 % des ménages disposent de 2 voitures ou plus (source Insee – recensement 1999). Le trafic de la Voie Rapide Urbaine (N201) de Chambéry augmente de 4%/an, soit 4 à 5 fois plus vite que la population.

1.2.2 Gestion du lac et des eaux pluviales

Pendant les années 30 et 40, un suivi du lac incluant des mesures physico-chimiques précise que le lac reste oligotrophe, mais s'inquiète déjà de l'augmentation des rejets d'Aix les Bains (Hubault 1947). Dès 1950, un constat de la dégradation de la qualité des eaux du lac du Bourget commence à se faire. Des études mettent en évidence une charge en nutriments excessive, provenant des rejets industriels, domestiques et agricoles, et apportés par les affluents du lac. Ces apports étant clairement la cause de l'eutrophisation du lac, ils doivent être réduits au maximum. Le projet retenu en 1972 constitue alors la plus vaste entreprise de restauration lacustre menée en France. Un collecteur général récupère les effluents des stations d'épuration de Chambéry et Aix les Bains et les rejettent au Rhône par un tunnel gravitaire passant sous le Mont du Chat. Opérationnel à partir de 1980 celui-ci est encore en fonctionnement aujourd'hui. Vingt ans plus tard, les résultats de ce vaste projet se reflètent sur certains paramètres de la qualité des eaux du lac (phosphore). Cependant, la biomasse reste élevée et depuis 1996 on assiste en période estivale et automnale à des épisodes de blooms de la cyanobactérie *Planktothrix rubescens* (Jacquet et al. 2005). Aujourd'hui, le Lac du Bourget fait encore l'objet d'un projet d'aménagement sur 15 ans, entamé en 1999 : le projet « Grand Lac ». Ce projet s'inscrit dans une volonté de développement durable et ses thématiques d'intervention sont : eau, paysages, valorisation des berges et déplacement, patrimoine et culture, tourisme et loisirs, développement économique. La thématique EAU a conduit à la création d'un contrat de bassin versant, signé en 2002, dont l'un des objectifs majeurs est d'améliorer la qualité des eaux du lac du Bourget. Dans l'état des lieux actuel du lac réalisé en 2002, le constat est fait que la « situation reste encore préoccupante, malgré tous les travaux réalisés au cours des trente dernières années, avec une population importante

située en amont immédiat du lac. L'assainissement des eaux usées est encore imparfait, notamment pour les eaux de pluie ».

La gestion des eaux pluviales est de la compétence des communes. Pour les trois plus grandes villes situées sur le bassin versant du lac du Bourget, la situation quant aux eaux pluviales est la suivante :

- Le Bourget du Lac : L'ensemble du réseau est équipé en séparatif. Selon les zones, les rejets des eaux pluviales se font directement dans le lac ou dans des affluents (Leysse, Varon, ...). Il n'y a pas de collecteur centralisé donc les rejets sont relativement diffus.

- Aix les Bains : Dans la partie ancienne de la ville, le réseau est encore unitaire. Les eaux pluviales sont donc mélangées aux eaux usées et acheminées vers la station d'épuration. Du côté de la Haute-Ville, le réseau est équipé en séparatif et les collecteurs sont centralisés vers le canal du Tillet qui se déverse ensuite au niveau du Petit Port dans le lac. Les quartiers périphériques plus récents sont eux aussi équipés en séparatifs.

- Chambéry : La ville est dotée des deux types de réseaux : séparatifs et unitaires. Les eaux pluviales des séparatifs sont rejetées dans la Leysse. Chambéry Métropole s'est impliqué dès les années 1990 sur la problématique des rejets urbains de temps de pluie avec des travaux sur les déversoirs d'orage. Depuis 2001, l'usine d'épuration est dotée d'un ouvrage de traitements des effluents de temps de pluie, depuis 2004 il y a mise en place de points de mesure sur les réseaux d'eaux usées et d'eaux pluviales, de plus un schéma directeur de gestion des eaux pluviales est en cours.

II. Les traceurs de pression urbaine dans les sédiments

Les solides sont les principaux vecteurs de la pollution des rejets urbains de temps de pluie (Chebbo et al. 1995). Nous allons donc restreindre notre recherche à des traceurs de la pollution pluviale urbaine dans les sédiments (dernier « lieu de séjour » des solides des eaux pluviales). Un bon traceur doit être caractéristique d'une source spécifique, indépendamment de son origine géographique. Il doit également être facilement identifiable et surtout mesurable dans le milieu, afin de pouvoir quantifier la source.

II.1 Le choix des traceurs

II.1.1 Méthodologie et critères de sélection pour les traceurs de rejets urbains de temps de pluie (RUTP) dans les sédiments

Les traceurs sélectionnés devront nous permettre de retracer l'historique récent (sur les 100 dernières années) des contaminations urbaines dans le bassin versant via l'étude des sédiments, en se focalisant plus particulièrement sur les contaminations liées aux rejets urbains de temps de pluie (RUTP). Ainsi, le choix des traceurs repose sur 3 critères :

- origine urbaine (spécifique d'une source anthropique)
- présents dans les rejets urbains de temps de pluie
- persistants dans les sédiments

L'étude portant sur la contamination au cours des 100 dernières années, le problème de la persistance des composés dans les sédiments est essentiel pour notre étude. Il faut être vigilant quant à l'utilisation qui est faite de cette notion dans le domaine de l'environnement car elle dépend beaucoup du contexte. Par exemple, dans les directives de l'OCDE (guidelines) les tests de biodégradabilité (utilisés par exemple en écotoxicologie) se font sur 28 jours. Si au bout de cette durée la quantité de composé biodégradé est inférieure à 20% on le qualifiera de persistant. Or dans notre cas, l'échelle de temps est beaucoup plus longue.

De plus, à ces 3 premiers critères s'ajoute un critère contextuel : nous nous intéresserons plus particulièrement aux polluants présentant un danger potentiel pour le milieu. Notre liste de « départ » de composés est donc issue d'un recoupement de plusieurs listes de substances dangereuses pour le milieu aquatique:

- la liste des 33 substances prioritaires de la DCE (Directive 2000/60/CE)
- la liste des 107 substances recherchées dans le cadre de l'action nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (3RSDE), parmi lesquelles figure un grand nombre des 132 substances issues de la directive 76/464/CEE
- la liste des polluants organiques persistants (POPs) de la convention de Stockholm
- et enfin, une liste « non officielle » obtenue via l'application de la méthodologie CHIAT (Chemical Hazard Identification and Assessment Tool) développée dans le cadre du programme européen Daywater par une équipe de chercheurs danois (Eriksson *et al.* 2008).

La méthodologie CHIAT est un outil d'aide à la décision pour les collectivités, dont le but est de rendre transparent le processus de sélection des polluants qui peuvent ou doivent faire l'objet d'un suivi.

II.1.2. Les familles sélectionnées

A partir de ces différentes sources, nous avons pu établir une liste de composés à considérer, principalement sur le critère de leur présence potentielle dans les RUTP. Ces composés sont présentés dans le Tableau 1.

Finalement, en s'appuyant sur le critère de persistance dans les sédiments et pour des raisons de faisabilité au laboratoire, nous avons sélectionné les familles de composés suivantes :

- les éléments traces métalliques ETM
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP
- les polychlorobiphényles PCB
- les polybromodiphényléthers PBDE

Dans la suite du rapport, nous utiliserons les notations suivantes :

Σ HAP = somme des 13 HAP quantifiés dans nos échantillons (fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, l'indéno(123)pyrène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(ghi)pérylène)

Σ 7PCB = somme des 7 PCB indicateurs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)

Σ 8PBDE = somme des BDE 28, 47, 100, 99, 154, 153, 183, 205

Tableau 1: Les composés "présélectionnés" pour servir de marqueur des RUTP dans les sédiments

Famille	Composés
Organoétains	Tributylétain cation, Dibutylétain cation, Monobutylétain cation, Triphénylétain cation
Métaux	Cadmium, Plomb, Mercure, Nickel, Arsenic, Chrome, Cuivre, Zinc, Platine
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	HAP total, Benzo (a) Pyrène, Benzo (b) Fluoranthène, Benzo (g,h,i) Pérylène, Benzo (k) Fluoranthène, Indeno (1,2,3-cd) Pyrène, Anthracène, Naphtalène, Fluoranthène, Acénaphthène
Polychloro Biphényles (PCB)	PCB (somme des congénères), 7 PCB indicateurs (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180)
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène, Pentachlorobenzène, Trichlorobenzènes (mélange technique), 1,2,4 trichlorobenzène, 1,2,3 trichlorobenzène, 1,3,5 trichlorobenzène, Chlorobenzène, Dichlorobenzènes (sommés des isomères), 1,2 dichlorobenzène, 1,3 dichlorobenzène, 1,4 dichlorobenzène, Tétrachlorobenzènes (somme des isomères), 1,2,4,5 tétrachlorobenzène, 1-chloro-2-nitrobenzène, 1-chloro-3-nitrobenzène, 1-chloro-4-nitrobenzène
Chlorotoluène	Chlorotoluène (somme des 3 isomères), 2-chlorotoluène, 3-chlorotoluène, 4-chlorotoluène
Nitroaromatiques	Nitrobenzène, 2-nitrotoluène
Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène (BTEX)	Benzène, Ethylbenzène, Isopropylbenzène, Toluène, Xylènes (Somme o,m,p)
Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV)	Hexachloropentadiène, 1,2 dichloroéthane, Chlorure de méthylène, Hexachlorobutadiène, Chloroforme, Tétrachlorure de carbone, Chloroprène, 3-chloroprène (chlorure d'allyle), 1,1 dichloroéthane, 1,1 dichloroéthylène, 1,2 dichloroéthylène, Hexachloroéthane, 1,1,2,2 tétrachloroéthane, Tétrachloroéthylène, 1,1,1 trichloroéthane, 1,1,2 trichloroéthane, Trichloroéthylène, Chlorure de vinyle
Chlorophénols	Pentachlorophénol, 4-chloro-3-méthylphénol, Chlorophénols (somme des 3 isomères), 2 chlorophénol, 3 chlorophénol, 4 chlorophénol, Dichlorophénols (somme des 6 isomères), 2,4 dichlorophénol, Trichlorophénols (somme des isomères), 2,4,5 trichlorophénol, 2,4,6 trichlorophénol
Alkylphénols	Nonylphénols, 4-(para)-nonylphénol, Octylphénols (para-tert-octylphénol), 4-tert-butylphénol
Aniline	Chloroanilines (somme des 3 isomères), 2 chloroaniline, 3 chloroaniline, 4 chloroaniline, 4-chloro-2 nitroaniline, 3,4 dichloroaniline
Diphényléther bromés	Diphényléthers bromés (total), Pentabromodiphényléther, Octabromodiphényléther, Décabromodiphényléther
Pesticides	Alachlore, Atrazine, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Diuron, Endosulfan (total), alpha Endosulfan, bêta Endosulfan, Hexachlorocyclohexane (total), gamma isomère – Lindane, alpha Hexachlorocyclohexane, isotroturon, Simazine, Trifluraline
Autres	Chloroalcane C10-C13, Biphényle, Acide chloroacétique, Epichlorhydrine, Tributylphosphate
Phtalates	Di (2-éthylhexyl)phtalate DEHP
Polychlorodibenzo-p-dioxines PCDD	
Polychlorodibenzofuranes PCDF	

II.2 Les polluants analysés : sources et caractéristiques

II.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des composés à base de carbone et d'hydrogène. Ce sont des molécules principalement formées par la condensation de cycles benzéniques. Ils peuvent être naturellement présents dans l'environnement (dégradation de la matière organique naturelle, feux de forêts) mais la fraction majeure de ces composés est de source anthropique. Dans les eaux de ruissellement urbaines, leur présence est principalement liée aux activités de transport ou aux industries.

De part leur caractère hydrophobe les HAP sont facilement adsorbés par les particules en suspension. Sous cette forme ils sont moins sensibles à la biodégradation que sous forme dissoute. Ainsi leur concentration est beaucoup plus importante dans les sédiments que dans la colonne d'eau.

Toxicité des HAP

Les HAP sont considérés comme des substances polluantes prioritaires : l'agence américaine pour la protection de l'environnement a établi une liste de 16 HAP regroupant les polluants prioritaires (Figure 3), et parmi ceux-ci 8 figurent sur la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau de 2000 (Anthracène, Fluoranthène, Naphtalène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(g,h,i)perylène, Benzo(k)fluoranthène, Indeno(1, 2, 3-cd)pyrène). L'intérêt porté aux HAP est lié à leur toxicité : étant solubles dans les lipides ils peuvent être absorbés par les tissus tels que les poumons, l'intestin ou même demeurer au niveau de la peau. Certains HAP tel que le benzo(a)pyrène sont particulièrement toxiques et présentent des effets cancérigènes.

Les sources de HAP

Les HAP peuvent être d'origine anthropique ou naturelle. Les sources naturelles de HAP sont les feux de biomasse (feux de forêts, feux de prairie), les éruptions volcaniques, l'érosion des roches, la fuite de réservoirs naturels et de processus biologiques. Les sources anthropiques sont classées en deux catégories : les sources pétrolières et les sources pyrolytiques. Les sources pétrolières correspondent à une pétrogenèse à basse température et les sources pyrolytiques à des processus de combustion à haute température. Les principales sources atmosphériques de HAP recensées sont le trafic routier, les procédés industriels, le chauffage urbain et les usines d'incinération. La circulation automobile combine les deux processus. Les véhicules émettent des gaz d'échappement provenant de la combustion incomplète des

carburants et sont à l'origine de déversements de produits variés tels que les carburants, les huiles lubrifiantes ou les débris de pneumatiques.

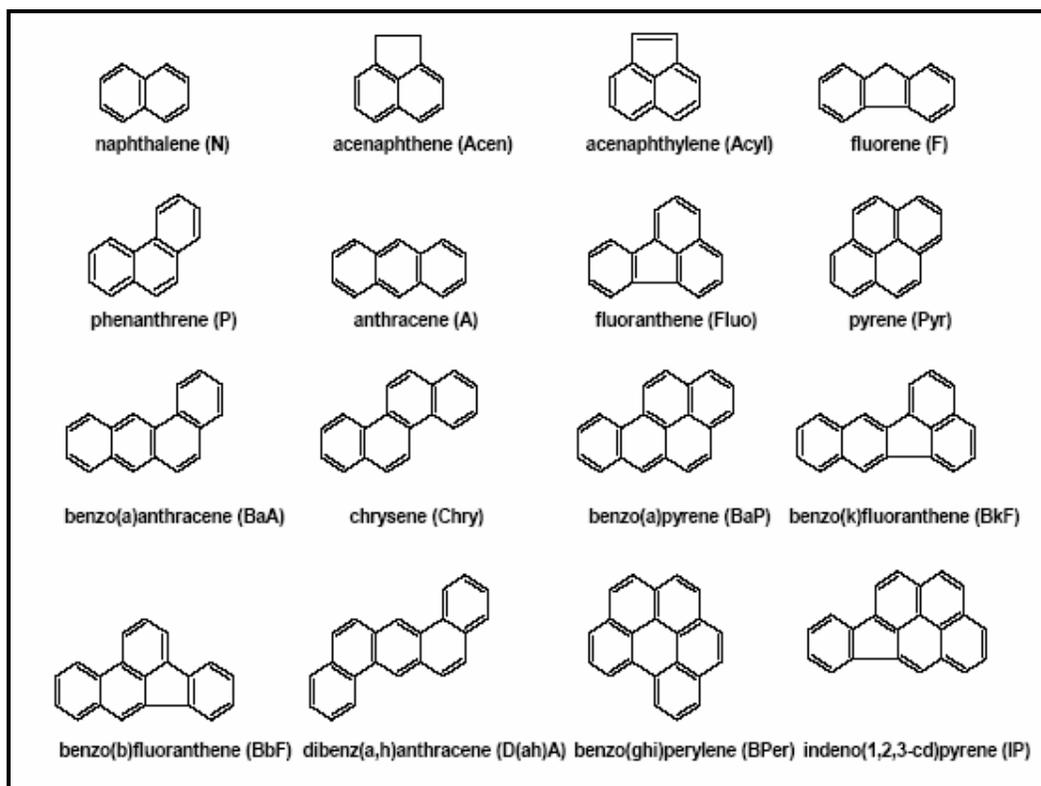


Figure 3: Les 16 HAP de la liste des polluants prioritaires de l'USEPA

Les HAP comme « outils indicateurs des sources »

Les masses molaires des HAP varient approximativement entre 130 et 280 g.mol⁻¹. Les HAP peuvent être subdivisés en 2 sous-groupes : les HAP de faible masse moléculaire et les HAP de masse moléculaire élevée. Un grand nombre d'auteurs utilisent la classification suivante : les HAP légers ont un nombre de cycle compris entre 2 et 3 et les HAP lourds sont composés de 4 à 6 cycles. Une contamination d'origine pétrolière se caractérise par la prédominance de HAP légers alors que la présence de HAP lourds suggère une origine pyrolytique. En milieu aquatique, les HAP d'origine pyrolytique (plus gros) sont souvent majoritaires car plus résistants à la dégradation biologique. Il existe une corrélation entre le poids moléculaire du composé et sa résistance à la dégradation. Plus les composés sont de petite taille plus ils sont sujets aux processus de dégradation. Ainsi dans un échantillon fortement dégradé, on notera une augmentation relative des composés de haut poids moléculaire (Anyakora et al. 2005).

Voie de transfert des HAP dans l'environnement

Contrairement aux PCB et aux PBDE, les HAP ont peu d'usage industriel direct, à l'exception des composés de faible poids moléculaire, comme le naphthalène, qui interviennent comme intermédiaires de fabrication dans de nombreux secteurs de l'industrie chimique. Les HAP sont plutôt des sous produits souvent associés à une activité d'origine anthropique. Le compartiment atmosphérique est une voie de transfert importante des HAP qui sont des composés semi volatils. De part leurs caractéristiques physico-chimiques (log Kow¹ élevé, hydrophobicité, affinité avec la matière organique), les HAP ont une forte tendance à s'adsorber sur la matière particulaire. Les HAP sont liés aux particules par des fortes liaisons intermoléculaires : liaison π , liaison hydrogène, liaison ionique ou dipôle-dipôle.

Dans l'atmosphère, le temps de résidence des HAP dépend des conditions climatiques et de la taille des particules sur lesquelles ils sont adsorbés. Les particules les plus fines (diamètre entre 0,1 et 3 μ m) vont contribuer au transport longue distance des HAP puisque leur temps de séjour dans l'atmosphère peut être de plusieurs jours. Les particules les plus grossières (> 3-5 μ m) ont un temps de résidence limité dans l'atmosphère et seront vite déposées par dépôt sec ou humide. Entre 90 et 95% des HAP sont associés à des particules ayant un diamètre inférieur à 3,3 μ m avec un pic de distribution entre 0,4 et 1,1 μ m. Une fois déposées, les particules pourront être lessivées par les eaux de ruissellement (ATSDR 1995).

Dans les milieux aquatiques, les HAP peuvent être éliminés de la colonne d'eau par plusieurs phénomènes : volatilisation, adsorption sur la matière en suspension ou les sédiments, accumulation ou adsorption sur des organismes aquatiques, oxydation photochimique. Les composés légers sont plutôt sensibles à la volatilisation et à la biodégradation. Les composés lourds sont principalement éliminés de la colonne d'eau par sédimentation et par oxydation photochimique. Dans les sédiments, les HAP sont persistants et se transforment très lentement. Les sédiments sont donc considérés comme le lieu de résidence ultime des HAP.

Dégradation des HAP dans l'environnement

Pour les HAP, 6 voies de dissipation sont reconnues dans l'environnement : la volatilisation, la photo oxydation, l'oxydation chimique, la sorption, le lessivage et la biodégradation, cette dernière étant généralement le processus majoritaire. Dans des sédiments de rivières (Quantin et al. 2005) ont observé que sous conditions anaérobies la dégradation des HAP est très lente et concerne surtout les composés légers (de 3 cycles). On observe une grande différence de dégradation selon le poids moléculaire des HAP : en conditions aérobies, au bout de 180 jours, environ 90% des HAP légers (3 cycles) ont été dégradés alors que les composés de 5-6

¹ Kow : coefficient de partage octanol/eau

cycles ne sont pas affectés. L'origine des HAP peut également influencer sur leur sensibilité à la dégradation. Les HAP d'origine pyrolytique ont tendance à s'associer à des particules riches en suie qui les protègent alors de la dégradation tant dans le compartiment atmosphérique et la colonne d'eau que les sédiments. Le niveau de protection dépend de la taille de la particule, de sa couleur (plus sensible à la photodégradation sur une particule claire) et du degré « d'attache » à la particule (un HAP « encapsulé » dans la particule sera plus protégé que s'il est simplement adsorbé à sa surface). Des HAP encapsulés dans des particules de suie, bitume, pneus, asphalte, charbon etc... seront ainsi moins sensibles à la biodégradation ou à la solubilisation que des HAP présents à la surface des particules.

II.2.2 Les polychlorobiphényles

Les PCB sont des composés formés d'un squelette biphenyle sur lequel sont substitués 1 à 10 atomes de chlore en position variable (Figure 4). La famille compte 209 congénères. En chimie, *congénère* fait référence à l'une des nombreuses variantes ou configurations d'une même structure chimique

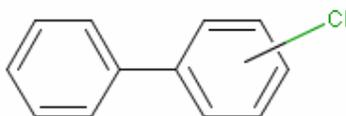


Figure 4: Formule semi développée des PCB

Les propriétés physico-chimiques des PCB dépendent du degré de substitution par le chlore mais aussi du positionnement sur le biphenyle. La masse moléculaire des PCB varie de 188 uma² pour un monochlorobiphenyle à 494 uma pour le décachlorobiphenyle. Les PCB sont des composés très stables qui résistent aux acides, aux bases, à la chaleur et sont des diélectriques. Ces composés sont très peu solubles dans l'eau (solubilité de 1,0 mg/L à 0,0001 mg/L). Les congénères les moins chlorés sont les plus solubles. Leur lipophilie est fonction du coefficient de partage octanol/eau (log Kow) qui dépend du degré de chloration des PCB mais aussi de la position des chlores. Les valeurs log Kow vont de 4,3 (2-monoCB) à 8,26 (décaCB). Les PCB ont été classés en tant que composés semi volatiles; les pressions de vapeur saturantes sont inversement proportionnelles à leur masse moléculaire.

² uma = unité de masse atomique
 1 uma = 1/(N_A) g avec N_A = 6,022.10²³ mol⁻¹

Toxicité des PCB

Les PCB ont en commun une grande stabilité chimique et physique et une faible biodégradabilité. Ces caractéristiques confèrent aux PCB une tendance à s'accumuler dans les graisses et à augmenter leurs concentrations dans les organismes vivant le long de la chaîne alimentaire (bioconcentration). Le transfert le long de la chaîne alimentaire dépend de la capacité de chacun des organismes à métaboliser ou non ces composés.

Pour l'homme, le risque de toxicité aiguë des PCB est faible. La plupart des effets résultent d'exposition chronique ou à répétition. Les PCB présentent notamment des effets génotoxiques, neurotoxiques et neurocomportementaux. Ils sont classés comme mutagènes et cancérigènes probables. En effet, les études expérimentales *in vitro* et *in vivo* montrent le rôle de certains PCB dans la promotion tumorale mais les études épidémiologiques réalisées sur la population générale n'ont pas permis de conclure à l'existence d'une relation entre exposition aux PCB et risque de cancer. Certains congénères des PCB sont également reconnus comme étant des perturbateurs endocriniens : ils peuvent entraîner des anomalies du sperme (réduction de mobilité, réduction du pourcentage de spermatozoïdes de forme normale) et ont un effet potentiel sur l'intégrité de l'ADN des spermatozoïdes. (Mieusset 2006)

Au regard des effets toxicologiques observés selon les congénères de PCB, il est possible de classer ces molécules en trois catégories :

1. Les congénères faiblement chlorés (de 1 à 3 chlores) ayant une forte capacité à être métabolisés. Ces congénères sont peu rémanents et donc peu présents dans les aliments.
2. Les congénères plus fortement chlorés non-ortho et mono-ortho substitués induisant des effets toxiques comparables à ceux des dioxines et furanes et donc classés comme dioxin-like³. Ces composés relativement métabolisés sont bien présents dans les aliments mais souvent de façon minoritaire (0,1 % des PCB totaux).
3. Les congénères très fortement chlorés, majoritairement di-ortho-substitués, sont peu métabolisés et constituent donc de loin la fraction la plus abondante dans les aliments. Ils présentent cependant une certaine spécificité d'action, en particulier comme promoteurs de cancérogenèse et comme inducteurs d'effets neurotoxiques, neurocomportementaux et hormonaux.

En 2002, l'OMS a proposé de fixer une Dose Journalière Tolérée (DJT) pour l'ensemble des PCB à 0,02 µg/kg p.c./j en équivalent Aroclor 1254 (mélange commercial de PCB le plus

³ PBC « Dioxin-Like » : PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189

utilisé), fondée sur des études chez le singe sur la base d'effets neurocomportementaux et immunologiques.

Les sources de PCB

Les PCB sont des composés d'origine anthropique uniquement. Des mélanges techniques ont été synthétisés et commercialisés pour la première fois en 1929 par la société Monsanto. Ces mélanges ont été classés selon leur teneur moyenne en chlore. La nomenclature commerciale de ces mélanges utilise cette caractéristique qui permet donc de comparer des mélanges variés produits dans différents pays. Les mélanges les plus connus sont les Aroclors produits par la société américaine Monsanto. Ils sont identifiés par un nombre à quatre chiffres (par exemple Aroclor 1260) : les deux premiers chiffres permettent d'identifier le squelette biphenyle (12 atomes de carbone) et les deux derniers la proportion de chlore en pourcentage massique. En France, les PCB étaient produits par la société Prodelec et les mélanges les plus connus sont le Pyralène et le Phenoclor. En fait, sur 209 congénères théoriquement possibles, seuls environ 150 sont synthétisés dans les mélanges industriels. Les propriétés thermiques, d'isolants électriques et d'inflammabilité de ces substances ont conduit à leur utilisation comme fluide caloporteur et pour l'isolation électrique et le refroidissement de transformateurs et de condensateurs électriques. Ils ont également été utilisés comme produits d'imprégnation du bois et du papier, ou comme plastifiant. La production mondiale de PCB entre 1930 et 1993 est estimée à 1,5 millions de tonnes (Breivik et al. 2002) (dont 10% en France).

Réglementation

L'utilisation des PCB en France a été progressivement restreinte avec :

- en 1975, l'interdiction d'utilisation des PCB dans les applications ouvertes (encres, adhésifs...)
- puis en 1987 (décret n° 87-59 du 2 février 1987) l'interdiction de vente, acquisition ou mise sur le marché d'appareils contenant des PCB (transformateurs, condensateurs).

La seule dérogation à cette interdiction concerne les appareils (transformateurs électriques, condensateurs) mis en service avant 1987 pour lesquels le fonctionnement reste autorisé. Pour les appareils bénéficiant de cette dérogation, les opérations de substitution, de décontamination et de régénération des fluides sont strictement réglementées. Une directive communautaire de septembre 1996 précise que cette dérogation ne peut aller au-delà de 2010.

L'élimination des déchets contenant des PCB, la substitution, la décontamination et la régénération de tout mélange contenant des PCB ne peuvent être réalisées que par des centres agréés par le ministère chargé de l'environnement (MEDD and ADEME 2003).

Voies de transfert dans l'environnement

L'intérêt porté aux PCB sur le plan environnemental date de la fin des années 1960. En 1966, Jensen qui recherchait des pesticides chlorés (Jensen *et al.* 1969) a découvert la présence de PCB dans des organismes vivants tels que des aigles et des poissons et encore d'autres échantillons environnementaux provenant de Suède. Aujourd'hui, on sait que la contamination aux PCB touche tous les compartiments de l'environnement du fait de leur production à grande échelle entre 1930 et 1980. Les PCB n'étant plus produits industriellement, les sources actuelles dans l'environnement sont: les fuites issues de systèmes encore en service, les rejets illicites et le transfert d'un compartiment environnemental à un autre (par exemple remise en circulation des PCB issus d'un site historiquement contaminé). La Figure 5 illustre le « cycle de vie » des PCB proposé la première fois par Mackay en 1979. La redistribution des PCB d'un compartiment environnemental à un autre repose sur les processus suivant: volatilisation à partir du sol et de l'eau vers l'atmosphère, transfert dans le compartiment atmosphérique puis dépôt par voie sèche ou humide puis re-volatilisation.

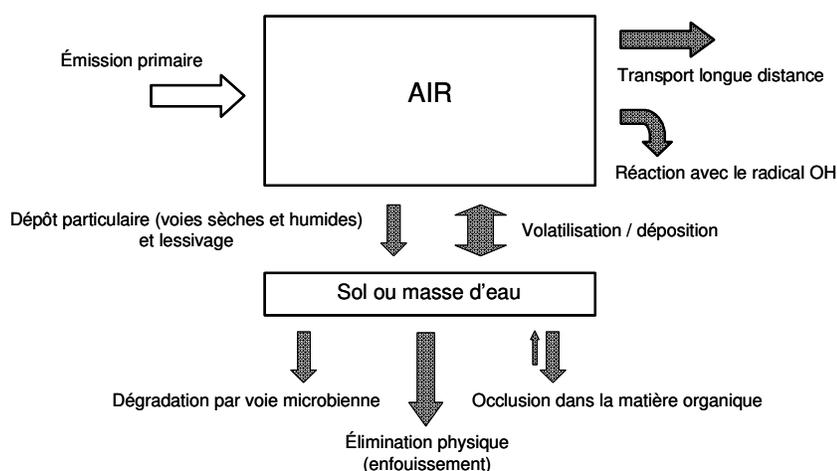


Figure 5: Cycle de vie des PCB dans l'environnement (d'après (Mackay 1979))

Le transport atmosphérique est considéré comme la voie de transfert majoritaire des PCB. Après volatilisation dans l'air, les PCB restent dans la phase gazeuse avant de s'adsorber sur les particules atmosphériques. Les propensions des PCB à s'adsorber sur les particules dépend notamment de leur degré de chloration. Les PCB en phase vapeur (mono- et di- CB) sont les

plus mobiles et seront transportés sur de plus longues distances que les PCB « particuliers » (octa-, nona- et deca-CB). D'après (Macdonald *et al.* 2000) :

- les PCB à 0 ou 1 atome de chlore ont tendance à rester dans l'atmosphère;
- les PCB à 1 – 4 Cl tendent à migrer vers les pôles par une succession de cycles de volatilisation/déposition
- les PCB à 4-8 Cl restent aux latitudes moyennes
- les PCB à 8-9 Cl restent proche de la source de contamination.

Dans l'eau, les PCB peuvent être sous forme dissoute, particulière ou colloïdale. Les PCB légers sont majoritairement sous forme dissoute dans l'eau et peuvent passer en phase gazeuse à l'interface eau/atmosphère. Les composés plus lourds et moins solubles sont plutôt sous forme particulière ou colloïdale et connaissent peu d'échange avec la phase vapeur.

Dégradation des PCB dans l'environnement

Dans l'atmosphère, la principale voie de dégradation des PCB est la réaction avec les hydroxyles radicalaires (Brubaker and Hites 1998). Le temps de vie des PCB dans l'atmosphère augmente avec le nombre d'atomes de chlore. D'après (Atkinson *et al.* 1996), dans la troposphère les temps de vie des PCB varient de 5-11 jours pour les mono-CB à 60-120 jours pour les penta-CB.

Une voie de dégradation connue pour les PCB en milieu anaérobie est la biodégradation. Celle-ci a pour la première fois été constatée par la comparaison entre les profils de distribution de sédiments en conditions anaérobies et de solutions techniques commerciales de PCB. Les sédiments présentaient un enrichissement en composés peu chlorés (mono- et di-) et un appauvrissement en composés fortement chlorés (tri- à deca-). Ces observations ont ensuite été confirmées par des tests en laboratoire mettant en évidence la déchloration des congénères en position *meta-* et *para-* par la population microbienne avec une augmentation des proportions de mono- et di-chlorobiphényles de 9% à 98% (Borja *et al.* 2005). Les PCB peu chlorés résultant de la déchloration de congénères fortement chlorés peuvent ensuite servir de substrat aux bactéries aérobies et être minéralisés (Field and Sierra-Alvarez 2008).

Le contexte particulier de la région Rhône Alpes

Une étude récente du Cemagref met en évidence une forte contamination aux PCB des poissons et des sédiments du Rhône aux abords de Lyon (Babut and Miège 2007). Les sédiments superficiels témoignent d'une contamination étendue mais en nette diminution par comparaison avec les couches plus profondes. A contrario, les concentrations dans différentes espèces de poissons ne diminuent pas. Les analyses effectuées sur les poissons montrent un

dépassement fréquent de la limite de 8 pg/g (règlement CE 199/2006). Plusieurs arrêtés d'interdiction de la consommation des poissons pêchés dans le Rhône depuis le barrage de Sault Brenaz jusqu'à la mer ont d'ailleurs été émis depuis 2005. Sur les lacs Léman, Annecy et Bourget, la pêche en vue de la consommation et de la commercialisation de poissons appartenant à l'espèce "Omble Chevalier" a été interdite en avril 2008 suite à des analyses mettant en évidence une contamination par les PCB. Cette interdiction a été levée en juin 2008 sur les lacs d'Annecy et Léman.

Plusieurs sources d'ampleur variable ont été identifiées pour la contamination des sédiments du Rhône : la Bourbe (affluent du Rhône dont les sédiments sont également contaminés de manière indépendante de ceux du Rhône), l'usine TREDI de Saint Vulbas (spécialisée dans la décontamination de matériel électrique contenant des PCB). D'autres sources sont également possibles : STEP, rejets pluviaux, rejets « sauvages ».

Lors de l'inventaire nationale de 2002 initié par le Ministère de l'écologie et du développement durable, 50000 appareils contenant des PCB ont été inventoriés dans la région Rhône Alpes, soit 10% des appareils inventoriés en France (MEDD and ADEME 2003).

De plus, deux sites de production de diélectriques chlorés étaient situés en Isère et sont répertoriés dans la base BASOL comme fortement contaminés : l'atelier de Jarrie⁴ appartenant à la Compagnie d'Electrochimie d'Ugine et l'atelier de Pont de Claix⁵ appartenant à la société Progil. Sur le territoire du Lac du Bourget, l'usine de transformateurs et de condensateurs « la Savoissienne⁶ » qui s'est implantée à Aix les Bains en 1921 a été une source de contamination en PCB pour le milieu environnant (Basol), les transformateurs étant remplis en PCB sur place.

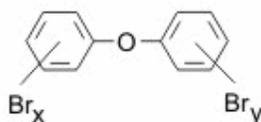
⁴ L'usine a été créée en 1916 pour la fabrication de chlore. Elle a ensuite été rachetée par les ACIERIES ELECTRIQUES d'UGINE en 1922, est devenue UGINE KUHLMANN en 1966, ELF ATOCHEM en 1983 et ATOFINA en 2000.

⁵ La plate-forme chimique "RHODIA" de LE PONT DE CLAIX a été créée en 1915 pour la fabrication du chlore et de ses dérivés. A partir de 1945, elle s'est orientée ensuite dans la chimie de spécialités et de services : isocyanates, produits agropharmaceutiques, solvants chlorés, huiles et diélectriques spéciaux, ...

⁶ Créée en 1921 par deux entrepreneurs suisses (Egger et Forest) la *Société Savoissienne de Constructions Electriques* devient la *Savoissienne Atelier CGE* (Compagnie Générale Electrique) en 1953, *Alsthom Savoissienne* en 1977, *Alsthom Atlantique* en 1985 pour finalement devenir une propriété du groupe AREVA en 2004.

II.2.3 Les polybromobiphényles éthers

Les PBDE constituent une famille de 209 composés chimiques constitués de deux cycles phényles, pontés par une fonction éther, chaque cycle pouvant comporter jusqu'à cinq atomes de brome (Br).



où $x + y = 1 \text{ à } 10$

Figure 6: Structure des PBDE

Les PBDE possèdent une masse molaire allant de 249 à 960 uma. Les PBDE ont un coefficient de partage eau / octanol ($\log K_{ow}$) qui varie de 4,3 pour les diBDE jusqu'à 10,3 pour le décaBDE.

Toxicité des PBDE

Depuis quelques années, les scientifiques s'inquiètent de plus en plus de la présence de ces contaminants persistants dans l'environnement. En effet, des niveaux de PBDE sont retrouvés dans la plupart des compartiments environnementaux, chez l'animal et chez l'homme : ces composés sont très volatils et peuvent contaminer les ambiances intérieures mais aussi l'environnement. La voie d'exposition à ces retardateurs de flamme bromés et à leurs résidus serait, principalement, due à l'ingestion de denrées alimentaires et de poussières préalablement contaminées. Pour la population générale en Europe, l'alimentation serait donc le principal vecteur d'exposition aux PBDE.

Les quelques études disponibles pour évaluer les effets toxiques des PBDE sur un nombre limité de congénères (principalement penta-, octa- et déca-BDE) montrent que le foie, le rein, et la thyroïde sont les organes cibles de l'action toxique de ces molécules (Darnerud 2003). Certaines études suggèrent que les PBDE pourraient exercer un impact sur le système nerveux et sur les fonctions immunitaires. Les données de génotoxicité et de cancérogenèse sont trop limitées pour formuler une conclusion définitive sur ces deux points. Enfin, les résultats de différentes études convergent pour considérer les PBDE comme des perturbateurs endocriniens potentiels (Fowles *et al.* 1994, Zhou *et al.* 2002, Stoker *et al.* 2004, Lilienthal *et al.* 2006).

Les sources de PBDE

Les PBDE sont des retardateurs de flamme bromés utilisés pour limiter les risques de propagation d'incendie dans les matériaux synthétiques (plastiques, mousses, résines...).

Les ignifuges se divisent en deux grands sous-groupes : les ignifuges réactifs, composés qui sont chimiquement liés aux plastiques, et les ignifuges additifs, qui ne sont que mélangés avec les autres éléments des polymères. Les ignifuges additifs sont susceptibles de se déplacer dans la matrice du polymère et d'en être rejetés. Ainsi, ils se libèrent facilement des matériaux mis au rebut et se retrouvent dans l'environnement. Les polybromobiphényles éthers (ou PBDE), sont parmi les additifs les plus fréquemment utilisés. On les retrouve comme retardateurs de flammes bromés en industrie en tant qu'additifs dans la fabrication des matières plastiques d'appareils électriques (ordinateurs, télévisions) et de circuits électroniques. Ils sont également présents dans des mousses (polyuréthanes) et des matériaux de capitonnages (domestiques et industriels), les produits d'imitation du bois, les intérieurs de voitures et d'avions, ainsi que dans certains textiles. Leur mode d'action repose sur le piégeage des espèces radicalaires produites lors de la phase gazeuse de la combustion.

Il existe trois mélanges commerciaux de PBDE : le pentabromodiphényléther (PentaBDE), l'octabromodiphényléther (octaBDE) et le décabromodiphényléther (DecaBDE). Le PentaBDE est majoritairement (90%) utilisé dans les mousses polyuréthane que l'on retrouve dans les meubles de bureau et de résidence, les rembourrages automobiles, les produits d'insonorisation et les produits d'imitation du bois. Les octaBDE sont ajoutés à des polymères (surtout de l'acrylonitrile-butadiène-styrène) qui servent ensuite à la fabrication de boîtiers d'ordinateurs, de meubles de bureau, de tuyaux et de raccords, de pièces automobiles et d'appareils électroménagers. Le décaBDE est largement utilisé dans le polystyrène et d'autres polymères résistant aux chocs. On les trouve donc dans les boîtiers d'ordinateurs et de téléviseurs, les composants électriques et électroniques, les câbles et les certains revêtement textiles.

En 1999, la demande mondiale en PBDE était estimée à 67000 tonnes, dont plus de 80% pour le décaBDE (

Tableau 2).

Tableau 2 : Demande mondiale en retardateur de flamme bromés en 1999 en tonnes, (Rahman et al. 2001)

Mélange	Amérique	Europe	Asie	Total
DécaBDE	24300	7500	23000	54800
OctaBDE	1375	450	2000	3825
PentaBDE	8290	210	-	8500

Réglementation

Une restriction de l'usage des PBDE (du tétra à l'octaBDE) a été initiée par l'Union Européenne dès 2004. Elle limite la quantité de ces composés à 0,1 % de la masse de chaque produit manufacturé mis sur le marché (Directive 2003/11/EC et Amendement 76/769/EEC).

Voies de transfert des PBDE dans l'environnement

Plusieurs études montrent que les concentrations en PBDE dans l'environnement sont en hausses : (Law et al. 2006) ont observés que les apports en retardateurs de flamme bromés dans la mer Baltique par apport atmosphérique sont de nos jours plus de 40 fois supérieurs aux apports en PCB.

Leur forte constante de Henry ($\log H \sim 10 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) rend les PBDE sujet à la volatilisation. Libérés des matériaux auxquels ils ont ajoutés, les PBDE tendent à se disséminer dans l'atmosphère (Law et al. 2006). (Wania and Dugani 2003) ont étudié le potentiel de transport à grande distance des PBDE en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques. Ils ont constaté que les tétraBDE montrent le plus grand potentiel de transport atmosphérique (Distance Caractéristique de Transport (DCT) entre 1110 et 2580 km) et le décaBDE le plus faible potentiel (DCT entre 480 et 740 km). La DCT est la distance qu'une parcelle d'air a franchie au moment où 63 % de la substance a été éliminée par décomposition ou par dépôt. Le transport des congénères contenant moins d'atomes de brome est limité par leur décomposition atmosphérique, alors que celui des congénères contenant un nombre plus élevé d'atomes de brome est limité par leur faible volatilité. Au cours de leur transport, les PBDE ont tendance à s'agréger aux aérosols puis à se déposer aux niveaux des sols ou des écosystèmes aquatiques.

Dégradation des PBDE dans l'environnement

Le devenir des PBDE dans l'environnement est encore mal documenté. Selon un test normalisé de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) effectué sur des boues activées, le pentabromodiphényléther est difficilement biodégradable. La photolyse semble être le mode de dégradation prédominant pour les PBDE via une débromation réductrice. La photolyse peut également conduire à la formation de PBDF et PBDD (polybromodibenzofurane et dibenzodioxine). Dans les sédiments, les PBDE peuvent également subir une débromation réductrice, les bromes en position para et méta étant les premiers concernés (Rahman *et al.* 2001).

II.2.4 Les éléments traces métalliques ⁷(ETM) : Cd, Pb, Zn et Cu

Les métaux se caractérisent par une non-biodégradabilité qui leur confère un pouvoir d'accumulation important dans la biosphère. Si certains tels que le zinc ou le cuivre sont des oligo-éléments, à plus forte concentration ces composés peuvent se révéler toxiques pour les êtres vivants. Les sources naturelles d'éléments métalliques sont l'altération chimique, l'érosion mécanique des surfaces et les phénomènes physiques tels que le volcanisme. En milieu urbanisé, les sources anthropiques de métaux peuvent être multiples : trafic automobile, ruissellement sur les toitures et les voiries, rejets d'industries... Les éléments le plus souvent utilisés pour caractériser la contamination métallique en milieu urbain sont : le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium.

Généralités

Le cadmium

Le cadmium est un élément relativement rare qui n'existe pas à l'état natif. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations de 1 à 2 ppm où il est souvent associé au zinc et au plomb. Découvert en 1817, ce n'est qu'à partir de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle qu'il a commencé à être véritablement exploité. Le cadmium est obtenu industriellement comme sous-produit de la métallurgie du zinc.

Les principaux usages du cadmium sont :

- accumulateurs électriques (« piles rechargeables ») Ni-Cd
- pigments à base de sulfure de cadmium (jaune avec CdS, rouge avec Cd(S,Se), orange par mélange des deux précédents) : ils ont été utilisés à grande échelle dans les matières plastiques (casques, verres, céramiques...)
- revêtements anticorrosion : appliqué en couche mince sur l'acier par cadmiage, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline
- stabilisant du PVC : utilisé sous forme de sulfure de cadmium
- alliages

Le cadmium dans l'environnement peut provenir soit de « sources directs » (par ex. les piles Ni-Cd) soit de « sources indirects » (par ex. comme impureté du Zn).

Les principales sources de rejet atmosphérique du cadmium sont les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits

⁷ Le terme « métaux lourds » est employé pour les métaux ou métalloïdes associés à une contamination et à un potentiel toxique élevé et ayant une masse volumique supérieure ou égale à 5 g.cm³. Or certains métaux toxiques ne sont pas considérés comme des métaux lourds (ex : le Ti, 4,54 g.cm³) alors que d'autres métaux considérés comme lourds ne sont pas considérés comme toxiques (ex : le Fe, 7,874 g.cm³). C'est pourquoi le terme « métaux lourds » est progressivement remplacé par « éléments traces métalliques ».

pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier. L'utilisation d'engrais phosphatés pour l'agriculture est également une source importante de Cd dans l'environnement.

Le plomb

Contrairement au cadmium, le plomb est relativement abondant dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 14 ppm. C'est l'un des métaux les plus anciennement connus et utilisés par l'homme en raison de sa facilité d'extraction, sa ductilité et son bas point de fusion. Il était notamment utilisé pour la réalisation de conduites d'eau potable, de vaisselle, de plaques de toiture et de gouttières. Beaucoup des utilisations historiques du plomb ou de ses composés sont désormais proscrites en raison de la toxicité du plomb (saturnisme en particulier).

Aujourd'hui, les accumulateurs électriques (batteries), destinés à l'automobile ou à l'industrie, sont devenus la principale utilisation du plomb (65% des utilisations du Pb dans le monde occidental). Le reste de la consommation en plomb concerne des usages divers : alliages, pigments, soudure, munitions, revêtement de câble électrique, etc...

Le plomb a également été utilisé comme antidétonant dans les essences, dès 1923 aux USA et 1931 en France (plomb tétraéthyle). Cette utilisation qui a été la cause d'une contamination en Pb à l'échelle mondiale est interdite en Europe depuis le 1^{er} janvier 2000 (directive 98/70/CEE). En France, les émissions nationales en plomb dans l'air ont chuté de 97% entre 1990 et 2005, du fait de l'interdiction de l'essence plombée (IFEN 2008).

Le zinc

Le zinc est également un élément abondant de l'écorce terrestre avec une teneur moyenne de 80 ppm. La première industrialisation de la production de zinc est accomplie en 1738 par un procédé de réduction de la calamine (minerai carbonaté de zinc).

Le zinc sert majoritairement pour la galvanisation des aciers (protection contre la corrosion). Il entre également dans la composition de divers alliages (laiton, bronze). Le zinc est utilisé dans le bâtiment (toiture), dans les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication des produits laminés ou formés. Il est aussi utilisé en agriculture pour les sols (essentiellement en zone de sols fortement calcaires) et les élevages, comme apport d'oligo-élément.

Parmi les apports anthropiques de zinc dans l'environnement on peut citer les sources minières et industrielles (raffinage, galvanisation du fer, fabrication de toitures...) et les épandages agricoles (on en retrouve abondamment dans les lisiers de porcs suite à l'ajout de

zinc dans leur alimentation). En milieu urbain, de nombreuses activités libèrent du zinc dans l'environnement : trafic automobile, érosion des toitures et gouttières, usure des pneumatiques, poussières d'incinération des ordures (INERIS 2003).

Le cuivre

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif Ce qui explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. C'est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est très largement utilisé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulement de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels et dans l'automobile. Le cuivre entre également dans la composition de certains pesticides.

Toxicité

La toxicité du Cd est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension.

La toxicité du plomb est connue depuis longtemps. Aujourd'hui, beaucoup des utilisations historiques du plomb ou de ses composés (peinture au plomb, essence plombée, canalisation au plomb) sont proscrites en raison de la toxicité du plomb pour le système nerveux (saturnisme en particulier). Un risque existe dès lors que le plomb peut être inhalé (sous forme de vapeur ou de poussière) ou ingéré, et assimilé par l'organisme. L'intoxication par voie cutanée existe mais reste rare. Les voies de transport sont l'eau, l'air et les aliments. Les personnes les plus touchées sont les enfants et les femmes enceintes.

Le zinc est un des métaux les moins toxiques et les problèmes de carence sont plus fréquents et plus graves que ceux de toxicité. Une vaste étude (Walsh *et al.* 1994) relative aux connaissances actuelles sur le zinc et sur la santé humaine a permis de mettre en évidence une carence potentielle en zinc à l'échelle mondiale. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérogènes sont pratiquement nuls aux doses mesurées chez l'homme.

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Mais à dose plus élevée et sous ses formes oxydées il peut se révéler toxique pour l'Homme. La toxicité du cuivre pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques) a justifié son utilisation comme pesticide (ex : Bouillie bordelaise) ou comme biocide, notamment dans les antifouling.

Principales sources d'émission en milieu urbain

Matériaux de construction : bâtiments et toitures

D'après (Davis *et al.* 2001), l'érosion des matériaux de construction de bâtiments est une source majeure de contamination des rejets urbains de temps de pluie (RUTP) en éléments traces métalliques (ETM) et plus particulièrement en plomb et en zinc. Le Tableau 3 présente les résultats de leur étude. Les masses d'ETM relarguées les plus fortes ont été obtenues pour des bâtiments en briques et en bois peints. La répartition entre les différents composés est généralement la suivante : Zn>Pb>Cu>Cd.

Tableau 3: Masse d'ETM relarguée par unité de surface de matériaux de construction de bâtiments exposés à une eau de pluie synthétique (Davis *et al.* 2001)

Matériaux de bâtiments (nb d'échantillons)	Masses relarguées moyennes ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)			
	Pb	Cu	Cd	Zn
Briques (30)	300	47	1,4	2100
Bois peints (13)	520	80	3,4	2800
Béton (7)	26	35	0,3	1200
Métal (4)	9,8	1,6	0,4	690
Bois non peints (3)	93	120	0,6	330
Vinyl (3)	11	16	0,4	60
Tous revêtements confondus (60)	270	51	1,5	1900

L'érosion ou la corrosion par la pluie des toitures est également une source importante d'ETM dans les rejets urbains de temps de pluie. Cela est plus particulièrement vrai en région parisienne par exemple, avec la prédominance des toitures métalliques. Dans le bassin versant du lac du Bourget, les couvertures de toiture les plus courantes sont les *tuiles et les ardoises*. Pour ce type de toitures on observe également une contamination en ETM des eaux de ruissellement. Celle-ci provient des pièces métalliques qui constituent les éléments de jointures et des gouttières

Dans les ruissellements de toitures, l'ordre de concentrations est généralement le suivant : Zn>Pb>Cu>Cd (Tableau 4).

Tableau 4: Concentrations en éléments métalliques ($\mu\text{g}/\text{l}$) mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures, comparaison aux valeurs de seuil de potabilité (Rocher 2003)

Sites	Type de toiture	Cd	Cu	Pb	Zn	Références
France	Zinc	4,3	29	162	7930	(Garnaud 1999)
Paris	Ardoise	0,4	30	1416	1008	
	Tuile	0,9	70	462	2436	
Allemagne	-	1,0	24	104	235	(Xanthopoulos and Herman 1992)
Japon	-		54	42	728	(Murakami and Nakamura 1990)
Seuil de potabilité		5	1000	50	5000	INERIS

Trafic routier

Dans cette catégorie nous incluons:

- les apports directement liés au trafic (les résidus issus de la combustion des carburants et de l'usure du véhicule - freins, pneus, catalyseurs...- et les fuites/pertes d'huile de moteur et de carburants)
- l'usure des infrastructures : panneaux de signalisation, glissières de sécurité, chaussées (ciment, goudrons), marquage au sol (peinture contenant du chromate de plomb)

Les éléments traces métalliques sont principalement émis lors de la combustion du carburant, de la corrosion de la carrosserie et de l'abrasion des freins et des pneumatiques.

Le Cu provient principalement des garnitures de freins qui sont constitués d'alliage comprenant 5 à 20% de Cu. Actuellement les deux sources majoritaires de Pb sont les pneumatiques et les garnitures de freins (Tableau 5). Quand au Cd et au Zn, ils sont émis de façon significative lors des phénomènes de combustion en plus d'être contenu dans les garnitures des freins et les pneumatiques (cette dernière étant une source importante de Zn).

Tableau 5: Trois sources de contamination des RUTP en ETM issus du trafic routier (Davis et al. 2001)

	Zn	Cu	Pb	Cd
plaquette de freins ($\mu\text{g}/\text{km}$)	89	75	3	0,5
pneus ($\mu\text{g}/\text{km}$)	> 1000	5	17	1
huile de moteur vierge(mg/l -oil)	125	-	0,46	-

Chauffage urbain / usines d'incinération / déchets divers

Le Tableau 6 présente les teneurs moyennes en métaux mesurées par (Morselli *et al.* 2002a) dans les aérosols émis durant l'incinération de différents types de déchets. Il apparaît de très faibles quantités (inférieures aux limites de détection) de Cd dans les aérosols émis par la combustion des ordures organiques et plastiques. Les autres déchets émettent tous les métaux considérés (Cd, Cr, Cu, Pb).

Tableau 6: Teneurs en métaux (mg/kg) des aérosols en fonction du type de déchet incinéré (Morselli et al. 2002a)

	organique	papier	plastique	métallique	autres
Cd	-	0,6	0,1	6,9	2,2
Cr	12,4	0,5	10,9	337	444
Cu	72,6	33,6	112,9	6400	124,3
Pb	63	24,2	1060	1060	957

Pour les métaux on observe toutefois que le secteur du transport semble être plus contaminant. En effet, les teneurs en ETM mesurées dans des sols en bord de routes sont

supérieures à celles mesurées dans des sols à proximité d'usine d'incinération d'ordures ménagères (Tableau 7).

Tableau 7: Concentration en ETM mesurées dans différents sols

Type de sol		Pb	Zn	Cu	Cd	Références
Sol proche usine d'incinération d'ordure ménagère - mg/kg	<i>Italie</i>	53	72	32	0,2	(Morselli <i>et al.</i> 2002b)
« Poussières de routes » mg/kg	<i>Hong Kong</i>	181	1450	173	3,77	(Li <i>et al.</i> 2001)
« Sédiments routiers »	<i>Séoul</i>	214,3	266,5	445,6	4,3	(Lee <i>et al.</i>)
autoroute en milieu rural – mg/kg	<i>France (Nantes)</i>	314	465	59	0,5	(Legret and Pagotto 1999)
Sol urbain mg/kg	<i>Hong Kong</i>	93,4	168	24,8	2,18	(Li <i>et al.</i> 2001)
	<i>London</i>	294	183	73	1,0	(Li <i>et al.</i> 2001)

III De l'intérêt des carottes de sédiments

III.1 L'analyse de séries sédimentaires : différentes applications et échelles d'observations

Au cours des 20 dernières années, des études multidisciplinaires sur les sédiments lacustres ont prouvé que leur sensibilité aux conditions environnementales régnant dans leur bassin versant leur confère un excellent potentiel d'archives naturelles. (Moscariello *et al.* 1998) ont ainsi observé que l'étude des sédiments des grands lacs permet : (1) de retracer l'histoire du processus d'érosion dans le lac et le bassin versant, (2) de mettre en évidence une relation entre la géochimie des sédiments et l'état de la végétation sur le bassin versant et (3) de retracer les modifications climatiques, à court et long termes, dans le bassin versant. Dans leur étude, l'analyse de carottes de sédiments du Lac Léman a permis de décrire les changements paléo-environnementaux qu'a connus la Baie de Genève à l'Holocène. Sur le Lac du Bourget, à partir de l'étude de carottes courtes couvrant les 600 dernières années, (Chapron *et al.* 2001) puis (Revel-Rolland *et al.* 2005) ont montré que les sédiments de la plaine nord du Lac du Bourget sont sensibles aux variations climatiques, en relation avec l'évolution des crues du Rhône dans le lac, elles-mêmes soumises à l'évolution des précipitations sur les Alpes. Et l'étude de la sédimentation détritique sur une carotte longue de 14 m prélevée dans la partie Nord du Lac du Bourget a permis de documenter la paléo-hydrologie du Rhône depuis plus de 10000 ans, en retraçant les crues du Rhône dans le lac (Arnaud 2003).

L'analyse géochimique des archives sédimentaires en milieu lacustre permet également de différencier les perturbations naturelles et anthropiques. On se place alors à une échelle d'observation plus courte, de l'ordre de la centaine d'année. Cette approche a surtout été utilisée pour retracer l'historique des contaminations récentes d'origine anthropique en métaux. Ces études montrent qu'en l'absence de diagenèse, les concentrations en métaux

mesurées dans les carottes reflètent bien l'historique des différents apports dans les lacs (Couillard et al. 2004). Cette méthode était moins répandue avec les composés organiques, probablement du fait de leur stabilité moindre dans les sédiments. Mais au cours des dix dernières années, de nombreux travaux portant essentiellement sur les polluants organiques persistants POP (PCB, HAP, Dioxines et Furanes) ont été effectuées (Vartiainen et al. 1997, Sakurai et al. 1998, Isosaari et al. 2002, Frignani et al. 2005).

Les séries historiques réalisées à partir d'archives environnementales permettent de construire une image intégrée des changements environnementaux. Les carottes de sédiments permettent une analyse rétrospective des apports environnementaux en divers polluants. Toutefois, l'intégrité des enregistrements sédimentaires peut être altérée par la diagenèse précoce qui regroupe l'ensemble des processus physico-chimiques se produisant après le dépôt des sédiments. Les principales réactions diagénétiques sont : la cimentation, la compaction, les réactions d'échanges ioniques, la diffusion, les réactions d'oxydo réduction, la transformation de la matière organique et minérale ...Alors, la distribution en polluant mesurée ne reflète plus seulement les différents apports dans le lac mais aussi les complexes phénomènes de redistribution créés par les processus redox, la diffusion moléculaire, l'advection de l'eau interstitielle ou encore la bioturbation (Eisenreich et al. 1989, Couillard et al. 2004).

III.2 Contaminations urbaines : ce que nous apprennent les carottes. Un tour d'horizon de la littérature

III.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

A l'échelle mondiale, on observe une augmentation des apports en HAP dans l'environnement parallèlement au développement de l'industrialisation et de l'utilisation massive du charbon comme principale source d'énergie. Avec la mise en place de réglementations sur les émissions atmosphériques et le passage à d'autres sources d'énergie les émissions en HAP ont diminué. Toutefois, si les profils de HAP sont semblables dans beaucoup de régions du monde, les dates diffèrent : en Europe le pic de HAP a lieu vers 1920-1930 alors qu'aux Etats-Unis on l'observe plutôt entre 1940 et 1960. Au cours des dernières décennies il semblerait que l'on soit confronté à une remontée des apports en HAP liée au trafic automobile.

En Europe

En Grande Bretagne, les carottes de sédiment du Loch Ness (Sanders et al. 1993) et de tourbière de Flaxmere situé dans la région entre Liverpool et Manchester (Sanders et al. 1995) présentent à peu près les mêmes tendances. Les apports en HAP augmentent significativement à partir de la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle, marquant probablement le début de la révolution industrielle. Les flux maximum de HAP sont mesurés entre les années 1920 et 1930 (flux en somme de HAP de 305 ng/cm²/an dans la carotte de tourbe). Dans le Flaxmere, les apports en HAP restent importants jusqu'au début des années 1970 puis décroissent jusqu'à la surface. Cette diminution des apports en HAP en surface est attribuée au déclin de l'industrie lourde dans la région et à la mise en place de réglementation sur les rejets atmosphériques. En Ecosse, dans le Loch Ness, la diminution des apports en HAP commence dès 1940 jusqu'à atteindre dans les années 1980 des valeurs légèrement supérieures à celles mesurées en fond de carotte, soit une diminution de 84% par rapport au maximum de 1922. Puis dans les dernières tranches de sédiments correspondant à la période 1980 - 1990, (Sanders et al. 1993) observent une forte remontée des apports en HAP dans le lac.

En Amérique du Nord

Les données historiques obtenues via l'analyse de carottes de sédiments montrent une augmentation des concentrations en HAP à partir de 1880 avec le début de la Révolution Industrielle jusqu'au maximum des années 1950 pendant lesquelles l'utilisation du charbon était encore importante. En effet, aux Etats-Unis, les émissions de HAP dans l'atmosphère augmentent durant la période de la deuxième guerre mondiale du fait d'une consommation en charbon plus importante dans le pays. Puis à partir de 1960, avec l'introduction de nouvelles sources d'énergie et de réglementations environnementales, on observe une diminution des apports en HAP dans l'environnement. Toutefois, alors que les études des années 1990 laissaient présager une baisse persistante des apports en HAP, certaines études récentes montrent une augmentation des apports dans les sédiments de surface liés au trafic automobile et au développement urbain.

Dans le lac Michigan (*Grand Traverse Bay* situé au nord du lac) (Schneider et al. 2001), les concentrations en HAP augmentent à partir du début du XX^{ème} siècle et les concentrations sont maximales entre 1940 et 1950. Depuis 1980, les concentrations en HAP sont à peu près constantes et ont diminué de 40% par rapport au pic de 1940. Le lac Michigan est situé à proximité de centres industriels et les profils de HAP sont dominés par des HAP lourds,

caractéristiques de processus pyrolytiques. De plus, on note des proportions importantes de benzo(b+k)fluoranthène et de chrysène, caractéristiques du coke.

Dans la Baie de San Francisco (Pereira et al. 1999), les carottes de sédiment de la Baie de Richardson et de San Pablo montrent à peu près les mêmes tendances. Les concentrations en HAP commencent à augmenter au début du XXème siècle avec l'augmentation de l'urbanisation et de l'industrialisation autour de la baie. Les faibles niveaux de HAP mesurés dans les tranches antérieures à 1900 sont attribués à la combustion du bois et du charbon ou à des feux de forêts naturels. Dans le reste des carottes, le profil des HAP est caractéristique de processus pyrolytiques. Les apports en HAP dans le lac augmentent entre 1910 et 1950 puis diminuent légèrement jusqu'en 1960 et entament une remontée jusqu'en 1990 environ. Au cours de la dernière décennie la tendance est à nouveau à la baisse. Le déclin des concentrations en HAP d'origine pyrolytique entre 1950 et 1960 peut être lié au passage de l'utilisation du charbon pour le chauffage domestique au fuel et au gaz. En effet aux Etats-Unis entre 1944 et 1961 l'utilisation du charbon a diminué de 40% alors que celle du gaz et de du fuel augmentait de 200% (Pereira *et al.* 1999).

Pour la carotte de Rhode Island prélevée dans l'estuaire de Pattaquamscutt River proche de la baie de Narraganset, (Lima et al. 2003) ont effectué un sous échantillonnage tous les 0,5 cm ce qui a permis d'obtenir une très fine résolution temporelle sur près de 180 ans. Le profil HAP ainsi obtenu est similaire à ceux décrits précédemment. Les flux en HAP augmentent à partir de 1890 et atteignent un premier maximum en 1934 (~ 300 ng/cm²/an). Après une brève diminution, les apports augmentent à nouveau et les flux maximum sont mesurés en 1960 (~ 480 ng/cm²/an) La brusque diminution des apports en HAP entre 1960 et 1965 est suivi d'un troisième petit pic en 1974 puis les flux de HAP diminuent jusqu'en 1996 (~ 200 ng/cm²/an). Dans les sédiments les plus récents correspondant à la période 1996 – 1999, Lima observe une remontée de flux de HAP de l'ordre de 50% (~ 325 ng/cm²/an). Ces valeurs sont bien attribuées à une nouvelle tendance des émissions de HAP dans les dernières années et non à un biais d'analyse. L'identification de l'origine de cette augmentation des apports en HAP n'est pas aisée, toutefois la source la plus plausible semblerait être la combustion d'essence et de diesel liée au trafic automobile.

A travers une étude très complète portant sur 38 lacs « urbains » américains (10 lacs naturels et 28 réservoirs) (VanMeter and Mahler 2005) ont retracé les profils de plusieurs polluants organiques, dont les HAP, de 1970 à 2001 afin d'évaluer l'impact de l'urbanisation sur la qualité de l'eau. Il ressort de cette étude un résultat plutôt surprenant mais en accord avec l'étude de (Lima et al. 2003): pour les HAP VanMeter observe actuellement une tendance à l'augmentation des concentrations. Sur les 38 lacs étudiés, la tendance est à l'augmentation

des apports en HAP dans 42% des cas et à la décroissance dans 5% uniquement. L'augmentation des apports en HAP a été constatée uniquement pour les lacs dont le bassin versant est urbanisé et cette augmentation est en particulier attribuée au trafic automobile. De même, l'étude menée par (Yunker and Macdonald 2003) sur l'ensemble du bassin versant de la Fraser River et dans le détroit de Georgie montre des niveaux de contaminations en HAP très différents entre les lacs situés dans des milieux reculés et des lacs proches de centres urbains. De plus, les ratios de HAP traduisent une contamination liée à la combustion de biomasse dans les zones reculées et aux émissions issues du trafic automobile proches des zones urbaines.

En Asie

Dans la Baie de Tokyo, (Yamashita et al. 2000) mesurent une augmentation des concentrations en HAP à partir d'un niveau correspondant au bruit de fond géochimique de 38 ng/g (somme 16 HAP) au début du XXIème siècle jusqu'à une valeur maximale de 2000 ng/g (flux de 1005 ng/cm²/an) dans la tranche de sédiment correspondant aux années 1970 – 1980. Les concentrations en HAP diminuent ensuite jusqu'à l'interface eau – sédiment : 360 ng/g (180 ng/cm²/an).

III.2.2 Les polychlorobiphényles

De manière générale, dans les pays d'Europe de l'Ouest (Angleterre, Italie, Suisse, France) et d'Amérique du Nord) les PCB apparaissent dans les archives environnementales (sédiments lacustres ou marins, tourbières, sols) à partir des années 1930 avec le début de l'industrialisation des PCB. Les maxima de concentrations et de flux sont mesurés entre 1960 et 1970 c'est-à-dire au maximum de production et de consommation de ces produits puis les apports décroissent de façon significative à partir de 1970 avec les premières mesures réglementaires sur l'utilisation et la production des PCB. Toutefois on observe des particularités notamment dans les pays d'Asie ou les pays de l'Est avec un historique des usages de PCB probablement différents de celui des pays d'Europe de l'Ouest ou d'Amérique du Nord. Il se peut que la mise sur le marché des PCB ait commencé plus tard et ait ensuite continué malgré les mises en place de réglementation pour limiter l'émission de ces composés dans l'environnement. Au cours des 10 dernières années, les apports en PCB dans l'environnement semblent s'être stabilisés bien que certains sites présentent une légère augmentation des apports en PCB dans les sédiments de surface. Ainsi, les tendances sont à

peu près les mêmes à l'échelle mondiale par contre les niveaux de contaminations varient et peuvent être indicateur de pression urbaine.

En Europe

Au Royaume Uni, de nombreux travaux ont été réalisés dans les années 1990 pour déterminer l'état général de la contamination aux PCB. L'étude de carottes de sédiments lacustres (Sanders et al. 1993), de sols (Cousins et al. 1999) et de tourbières (Sanders et al. 1995) montre que les apports en PCB dans l'environnement britannique commencent vers 1930, ils atteignent leur maximum entre 1960 et 1970 puis diminuent significativement suite aux réglementations limitant leurs usages dans les années 1970. La présence de PCB dans des sédiments ou des sols datés des années 1930, i.e. bien avant le début de la production de PCB sur le territoire en 1954, est attribué par ces auteurs à une contamination provenant d'Amérique du Nord ou du continent Européen et liée au transport atmosphérique longue distance des PCB. Après 1954, les tendances mesurées dans les archives environnementales reflètent essentiellement la production et les usages britanniques. Les carottes de tourbes de Flaxmere et de sédiment du Loch Ness indiquent une remontée des apports en PCB à partir des années 1975 – 1980 avec dans le Loch Ness une décroissance à partir de 1990. Ces études datant de 1994 nous ne disposons pas des données sur les 15 dernières années pour ces sites. Toutefois une étude récente portant sur une carotte de sédiment de l'estuaire de Mersey au nord ouest de l'Angleterre, présente deux pics de PCB avec une décroissance puis une stabilisation des apports dans les sédiments récents (Vane et al. 2007). Le premier pic de PCB datant de 1970 est à relier au maximum de production et de consommation des PCB par contre le deuxième pic de PCB des années 1980 n'est pas bien expliqué.

En Suisse, (Zennegg et al. 2007) ont mesurés les concentrations et les flux en PCB dans Greifensee de 1848 à 1999 via l'analyse d'une carotte de sédiment. Les apports en PCB commencent à partir de 1930 et augmentent fortement entre 1940 et 1960. Le pic de PCB est atteint au début des années 60 (flux $\Sigma 7\text{PCB} = 13 \text{ ng/cm}^2/\text{an}$) puis les apports en PCB diminuent très rapidement et atteignent à nouveau les niveaux de 1930 vers le milieu des années 1980.

En Italie, plusieurs carottes prélevées dans la lagune de Venise présentent à peu près les mêmes tendances. L'apparition des PCB dans l'environnement est datée approximativement des années 1930 bien que la production de PCB en Italie ne commence qu'à partir des années 1960. Le pic de PCB est atteint entre 1970 et 1975 puis les concentrations diminuent fortement jusqu'en 1985 et se stabilisent dans les sédiments de surface

Dans des carottes de lacs d'altitude des Pyrénées et des Carpates, (Grimalt *et al.* 2004b) ont obtenu des profils de PCB différant quelque peu de ceux décrits ci-dessus. Notamment dans le lac Ladove situé dans les Hautes Tatras, pour lequel ils obtiennent la meilleure résolution temporelle, les concentrations en PCB augmentent à partir des années 1950, on observe un épaulement dans les années 1960 mais le maximum de concentration est mesuré entre 1980 et 1997. Malgré la réglementation sur les PCB des années 1980, les niveaux en PCB dans le lac Ladove ne diminuent qu'à partir de 1997. Ce profil de PCB pourrait refléter les usages en PCB des pays de l'Est. En effet il semblerait que l'utilisation des PCB ait continué plus longtemps qu'en Europe de l'Ouest ou qu'en Amérique du Nord. Dans le lac Starolesnianske Pleso également situé dans les Tatras, le pic de PCB est mesuré entre 1980 et 1990 puis les concentrations diminuent en surface. Dans le lac Redon situé dans les Pyrénées, le très faible taux de sédimentation ne permet pas une très bonne résolution, toutefois, les valeurs maximales en PCB sont mesurées dans les sédiments de surface datés en moyenne à 1994.

En Amérique du Nord

Dans son étude portant sur les trois grands lacs américains Lac Supérieur, Lac Ontario, Lac Michigan, (Golden *et al.* 1993) observe globalement une apparition des PCB vers 1930, un pic entre 1960 et 1980 et une décroissance dans les sédiments de surface. Le Lac Supérieur présente des concentrations très faibles en PCB comprises entre 0 et 15 ng/g, reflétant un milieu peu contaminé et uniquement soumis aux dépôts atmosphériques. Les concentrations beaucoup plus fortes mesurées dans les Ontario et Michigan laissent supposer des apports provenant d'autres sources que les dépôts atmosphériques (ruissellement, eaux usées...) ou alors des dépôts atmosphériques localisés provenant des centres urbains et industriels situés à proximité de ces lacs. Dans les lacs Michigan et Ontario les concentrations maximales mesurées dans les carottes de sédiments sont respectivement de 200 et 800 ng/g.

Dans le Lac Ontario, (Eisenreich *et al.* 1989) observe un profil de PCB reflétant bien les ventes de PCB aux Etats-Unis. Sur la période étudiée, 1935 – 1980, les PCB apparaissent dans les sédiments lacustres à partir des années 1940, les apports augmentent fortement entre 1950 et 1965 jusqu'à atteindre un flux maximal de 40 ng/cm²/an vers 1966 puis diminuent jusqu'à des valeurs comprises entre 10 et 20 ng/cm²/an en 1980.

Dans une étude plus récente, (Schneider *et al.* 2001) ont réalisé 2 carottes de sédiments dans le lac Michigan en mai 1998. Les profils de PCB présentent à peu près les mêmes tendances avec l'apparition des PCB vers 1930, puis une augmentation très marquée des apports à partir des années 1940 jusqu'au pic de PCB mesuré en 1972 avec des flux estimés à 0,9 ng/cm²/an.

Le profil de PCB présente un épaulement dans les années 1980 puis décroît jusqu'au sédiment de surface (1998).

Les mêmes tendances sont observées dans des carottes de sédiments marins de la Baie de San Francisco (Davis et al. 2007) et du Déroit de Géorgie (Canada, entre le continent et Vancouver Island) (Johannessen *et al.* 2008).

Entre 2001 et 2002, (Song et al. 2004) ont effectué une vaste campagne de carottage sur 6 grands lacs américains : les lacs Supérieur, Ontario, Erie, Michigan et Huron. Les carottes de sédiments ont été analysées en PCB et en PBDE. De manière générale, sur l'ensemble des sites le profil de PCB présente un pic marqué entre les années 1960 et 1980 et une décroissance des apports en PCB dans les sédiments de surface. Toutefois, certains sites présentent des particularités. Dans le lac Ontario, le profil de PCB est très bien corrélé aux niveaux de production aux Etats-Unis avec un pic entre 1960 et 1970 et une décroissance significative dès les années 1970, suite à l'interdiction d'utilisation des PCB. Par contre, dans le lac Supérieur, on observe un léger décalage dans le temps, le pic de PCB étant mesuré vers 1985. Sur les lacs Ontario et Michigan et Huron, certaines carottes présentent une légère augmentation des apports en PCB dans les sédiments de surface. Ces profils illustrent la complexité de la contamination en PCB ; malgré l'interdiction d'utilisation et de production de ces composés il peut encore y avoir des apports importants provenant de sites anciennement pollués. Dans les sédiments de surface, les concentrations en PCB (somme de 19 congénères) sont comprises entre 3,6 et 63,9 ng/g. Les concentrations maximales sont mesurées dans les lacs Michigan et Ontario qui se situent dans les régions les plus urbanisées, ce qui est en accord avec l'étude de (Golden *et al.* 1993). Dans le lac Ontario, le flux de PCB dans les sédiments de surface est de 1,92 ng/cm²/an, soit 4 fois moins que le flux maximum correspondant au pic de 1970 (7,9 ng/cm²/an).

Dans leur étude portant sur plusieurs bassins de rétention aux Etats-Unis, avec des bassins versants présentant des occupations de sols différentes, (VanMeter and Mahler 2005) ont constaté que les apports en PCB dans les réservoirs étaient largement supérieurs aux valeurs estimées à partir des dépôts atmosphériques mesurés dans des tourbières ou encore aux niveaux mesurés dans les lacs naturels. Ces résultats illustrent l'importance des apports en PCB par les affluents ou les eaux de ruissellement pour ces réservoirs. De plus, Van Meter a observé une forte corrélation entre les niveaux de contaminations aux PCB et l'occupation des sols sur les bassins versants des réservoirs. L'étude de carottes de sédiments de 38 lacs de références aux Etats-Unis a mené à la même observation.

En Asie

A Hong Kong, (Wei et al. 2008) ont retracé l'historique des apports en PCB de 1908 à 2004 via l'analyse de 2 carottes de sédiments marins. Globalement, les concentrations en PCB augmentent à partir de 1950, entre 1960 et 1995 de forts niveaux de PCB sont mesurés puis les concentrations diminuent à partir de 1995. Sur la carotte ayant la meilleure résolution temporelle, on observe un premier pic de PCB en 1966 avec une concentration (somme de 12 PCB) de 3,54 ng/g puis un deuxième pic plus important en 1994 avec 6,23 ng/g.

(Yamashita et al. 2000) observent à peu près le même historique dans une carotte de sédiment de la Baie de Tokyo. Les PCB apparaissent dans les sédiments à partir des années 1940 mais c'est véritablement à partir de 1950 que l'on observe une forte augmentation des apports en PCB. Au Japon, la production de PCB a commencé au début des années 1950 et n'a cessé d'augmenter jusqu'au début des années 1970. Avant 1950, les PCB étaient importés au Japon. Malgré l'interdiction de production des PCB au Japon datant de 1972, on observe encore une augmentation des apports après cette date. Le pic de PCB correspond au début des années 1980 avec un flux maximal de 75,7 ng/cm²/an (151 ng/g). Ensuite, les flux de PCB dans la Baie de Tokyo diminuent jusqu'à atteindre une valeur de comprise entre 15 et 22 ng/cm²/an dans les sédiments de surface (30 – 44 ng/g).

III.2.3 Les polychlorobiphényles éthers

Jusqu'à ce jour, relativement peu d'études ont été effectuées sur la contamination historique en PBDE dans l'environnement. Toutefois, les quelques études portant sur le sujet s'accordent à dire que les PBDE pourront être les PCB du XXI^{ème} siècle. En effet, ces composés possèdent à peu près les mêmes propriétés de bioaccumulation et de persistance que les PCB et les quelques profils réalisés à ce jour montrent que les apports en PBDE dans les différents compartiments de l'environnement sont en constante augmentation depuis les années 1970.

En Europe

En Europe, (Zegers et al. 2003) ont analysé les PBDE dans des carottes de sédiments en Norvège (Drammenfjord), aux Pays Bas (Mer de Wadden) et en Allemagne (Lac Woserin). La distribution en PBDE mesurés dans les sédiments semble liée à la production industrielle des différentes formulations de mélanges commerciaux de PBDE. Deux formulations différentes ont été identifiées sur les trois existantes : le PentaMix (BDE47, 99 et 100) est identifié dès le début des années 1970 alors que le DecaMix (BDE209) apparaît plutôt à la fin des années 1970. En Norvège, le BDE209 apparaît vers 1975 et les concentrations

augmentent ensuite très rapidement. Dès 1978, il devient le composé majoritaire et les concentrations mesurées sont d'un ordre de grandeur supérieures à celles en BDE47 et 99. Toutefois, sur l'ensemble des sites on observe une diminution des apports en BDE 209 dans les sédiments de surface. En Allemagne et aux Pays Bas, la décroissance est entamée dès les années 1991 - 1989 et se poursuit jusqu'aux sédiments de surface (1997 – 1995) alors qu'en Norvège, les concentrations en BDE209 augmentent jusqu'en 1998 mais entament une diminution dans la dernière couche de sédiment datée à 1999.

En Belgique dans l'Escaut, (Covaci et al. 2005) observent également une nette augmentation des teneurs en PBDE dans les sédiments de surface. En surface, la prédominance du PBDE 209 indique une contamination liée au mélange DecaMix. Alors que dans les tranches plus profondes la distribution en PBDE semble plutôt correspondre au mélange PentaMix. Toutefois, par rapport au mélange technique de penta-BDE, les sédiments sont enrichis en BDE-153 ce qui pourraient être lié à la formation de hexa-BDE par débromation du BDE-209.

En Amérique du Nord

Dans leurs études portant sur les lacs Supérieur, Michigan, Huron, Ontario et Erie, (Song et al. 2004) montrent que contrairement aux PCB, les apports en PBDE augmentent significativement dans les sédiments de surface. Depuis les années 1970, les apports en PBDE mesurés dans les grands lacs sont en constante augmentation. Cette augmentation est corrélée à l'augmentation de la production en DecaBDE à partir des années 1970. En effet, le BDE 209 (composé majoritaire du mélange commercial DecaBDE) est le composé majoritaire et compte entre 91 et 96 % sur les 10 PBDE analysés (28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, 183, 209). Les apports en PBDE semblent dépendre de la proximité des lacs de zones urbaines, les lacs Michigan et Ontario étant les plus contaminés avec respectivement des concentrations en BDE209 de 63 ng/g et 211-242 ng/g dans les sédiments de surface (2002). Dans le lac Michigan, cela représente des flux de BDE209 compris entre 0,64 et 2,04 ng/cm²/an dans les sédiments de surface, ce qui correspond à un apport total de PBDE pour l'année 2002 compris entre 390 et 1200 kg. Dans le lac Ontario, le stock total en PBDE dans les sédiments est estimé à 22 tonnes.

Une autre étude sur les lacs Michigan et Erie (Zhu and Hites 2005) montre les mêmes tendances pour les profils de PBDE. Les concentrations en PBDE présentent un doublement tous les 5 à 10 ans et suivent bien la demande croissante pour ces composés sur le marché des retardateurs de flammes bromés au cours des trente dernières années. Toutefois, (Zhu and Hites 2005) mesurent des concentrations en BDE209 beaucoup plus importantes dans les

sédiments de surface du lac Michigan : 315 ng/g, ce qui correspond à un flux de 4,9 ng/cm²/an. Le stock de BDE209 dans les sédiments du lac Michigan est estimé à 110 tonnes. Les profils de PBDE mesurés dans une carotte de sédiments marins du détroit de Géorgie mettent en évidence les mêmes résultats. Depuis leur apparition dans les sédiments vers 1978, les concentrations en PBDE n'ont cessé d'augmenter, le BDE209 étant largement le PBDE majoritaire. (Johannessen *et al.* 2008) observent également que les concentrations en PBDE sont fortement liées à la proximité de la source.

III.2.4 Les éléments traces métalliques

De nombreux travaux ont été effectués sur la contamination historique en plomb. Ce sont les travaux de Patterson et Murozumi dans les années 1970 qui ont mis en évidence la contamination en Pb à grande échelle (Renberg *et al.* 2001). La découverte de Pb dans la calotte du Groënland, c'est à dire jusque dans un endroit éloigné de toute activité industrielle, a entraîné une véritable prise de conscience sociétale, illustrant la capacité de l'Homme à modifier son milieu naturel. Cette découverte a également initié un nouveau champ disciplinaire : l'histoire de la contamination de l'environnement par les activités humaines. Aujourd'hui, la contamination historique en Pb depuis plus de 2000 ans est très bien connue, par contre moins de données sont disponibles sur la contamination historique en Cd, Cu et Zn. En Europe, les archives naturelles mettent en évidence une augmentation des émissions métalliques au début du XXème avec la deuxième révolution industrielle, un pic de contamination autour des années 1970 – 1980 puis une diminution des apports avec la mise en place de réglementations pour limiter les émissions métalliques dans l'environnement.

La contamination historique au plomb

Le plomb est un des plus anciens contaminants d'origine anthropique dont on retrouve des traces dans l'environnement. En Europe, un grand nombre d'enregistrements issus d'archives naturelles (carottes de tourbes, de glace, de sédiments lacustres et de sédiments marins) ont permis d'identifier trois périodes clés pouvant servir de repère chronologique (Renberg *et al.* 2001) :

- le pic romain de 100 BC à 200 AD
- l'augmentation médiévale vers 1000 à 1200 AD
- le pic de pollution associée à l'essence plombée des années 1970

A partir de la première révolution industrielle, à la fin du XVIIIème siècle, la contamination de l'environnement par le Pb connaît une accélération marquée pour atteindre un premier pic

au début du XXème siècle, particulièrement bien mis en évidence dans le pourtour des Alpes (Shotyk *et al.* 1998, Kober *et al.* 1999, Monna *et al.* 1999). Ce premier pic est associé à la combustion de charbons du Carbonifère particulièrement riche en plomb (Kober *et al.* 1999). L'utilisation d'essence plombée à partir des années 1920 a causé un regain de pollution qui a atteint son maximum au cours des années 1970 avant d'être limitée, d'abord par les crises pétrolières de 1973 et 1974, puis par la généralisation de l'essence sans plomb dans les pays industrialisées à partir des années 1980 – 1990. Toutefois, malgré les efforts entrepris pour limiter cette contamination au plomb, la carotte de tourbes du Jura analysée par (Shotyk *et al.* 1998) présente en surface (i.e. 1991) des concentrations encore 855 supérieures au fond géochimique naturel.

Si les apports atmosphériques ont longtemps dominé les profils de Pb, il semblerait qu'au cours des dernières années, dans les grands lacs alpins ce soient les apports non atmosphériques issus des rejets domestiques, municipaux et industriels qui prédominent (Kober *et al.* 1999, Monna *et al.* 1999).

La contamination historique en plomb dans le lac du Bourget a déjà été étudiée par (Arnaud 2003). Les profils de Pb ont permis d'identifier les trois repères chronologiques que sont le pic romain, l'époque médiévale et le pic des années 1970. Pour la période récente, (Arnaud *et al.* 2004) observent une intensification des apports en Pb dans les sédiments du lac du Bourget au début du XXème siècle (2^{ème} révolution industrielle) jusqu'à la crise pétrolière de 1973-1974 qui se caractérise par un creux dans le profil de Pb, puis le pic de contamination vers 1985 suivi d'une diminution des apports en Pb dans les sédiments de surface. Les isotopes du plomb (ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) montrent que jusque vers 1960, c'est la combustion du charbon qui est la source prépondérante de Pb dans le lac du Bourget. Le signal est ensuite dominé par les émissions de Pb tétraéthyl qui est ajouté à l'essence comme agent antidétonant dès 1930. Enfin, la signature isotopique en Pb des sédiments de surface du lac du Bourget (années 1990) est proche de celle d'aérosols urbains européens, indiquant une contamination locale voir régionale.

Dans le lac Léman, (Monna *et al.* 1999) ont réalisé des profils de Pb sur 150 ans dans deux carottes de sédiments prélevées au centre du lac et en aval de l'exutoire de la station d'épuration de Lausanne (Baie de Vidy). Les résultats obtenus mettent en évidence la contribution de la STEP aux apports en Pb dans la Baie de Vidy avec une augmentation des apports en Pb à partir de 1964, date de construction de la station, et des flux plus important qu'au centre du Lac. Les résultats sur les mesures des isotopes du plomb (ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) donnent plusieurs indications sur les sources de contaminations : au début du siècle ce sont les émissions industrielles et la combustion de charbon qui dominent, à partir des années 1970 le

Pb provient principalement des activités domestiques et industrielles avec une faible contribution de l'essence plombée, sauf au centre du lac où cette dernière garde une part importante jusque dans les années 1980.

Dans le lac de Constance, (Kober *et al.* 1999), observent également une part importante « de Pb non-atmosphérique ». Les apports en Pb dans le lac augmentent à partir des années 1860 – 1880 et jusqu'à 1910 – 1920 ce sont les dépôts atmosphériques provenant de l'industrie locale et régionale qui dominent (combustion du charbon et traitement industriel de minerai). Ensuite, on observe un apport accru de Pb issu de dépôts non atmosphériques, provenant notamment des affluents, et issu des rejets industriels et municipaux. Puis dans les années 1970 – 1980, on observe un pic des apports atmosphériques liés à l'utilisation de l'essence plombée.

Et les autres métaux : Cu, Zn et Cd ?

La carotte de glace provenant du glacier Monte Rosa, deuxième plus haut sommet des Alpes culminant à 4634m, fournit un historique de 350 ans sur les apports atmosphériques en Cu, Zn et Cd (Barbante *et al.* 2004). Les profils obtenus montrent une accélération des apports atmosphériques en métaux au début du XXème. Les profils de Cu et de Zn présentent quelques dissimilitudes avec pour le cuivre un premier pic dans les années 1800 et pour le zinc en 1870. Les facteurs d'enrichissement entre la période préindustrielle (prè 1700) et post 1970 pour laquelle les concentrations maximales ont été mesurées, sont de 36 pour le Cd, 19 pour le Zn et 10 pour le Cu. Les émissions en Cu, Cd et Zn sont majoritairement liées à la production de métaux non ferreux.

En Angleterre, les carottes prélevées dans l'estuaire de Mersey montrent une augmentation des concentrations en métaux à partir de 1840 avec le développement industriel de la région (Fox *et al.* 1999). Les pics de contamination varient entre 1930 et 1970 selon les métaux. Pour le cuivre par exemple, les apports augmentent à partir de la fin du XIXème siècle quand le sel de cuivre commence à être utilisé dans les biocides et les activités industrielles, et les concentrations mesurées sont maximales vers 1935. Quand au zinc, le pic de contamination a lieu entre 1920 et 1930 ; il est corrélé a l'utilisation de la méthode de galvanisation pour la protection des métaux et à la production de peinture pour l'industrie automobile.

Dans le lac de Zürich, (von Gunten *et al.* 1997) observent une augmentation des apports en métaux dans le lac au début du XIXème siècle en lien avec le début de l'industrialisation (1^{ère} révolution industrielle) et l'augmentation de la population sur le bassin versant. Les concentrations en Cu, Zn et Cd augmentent jusque dans les années 1960 avec un facteur 10 entre les valeurs du début du XIXème siècle et 1960. Pour le Zn et le Cd, l'augmentation des

apports dans le lac est plus nette après la seconde guerre mondiale. Le Zn et le Cd sont principalement introduits dans le lac par voie atmosphérique. Les rejets de Zn proviennent de l'activité de galvanisation et le Cd des industries plastiques. A partir de 1960, les concentrations en Cu, Zn et Cd diminuent fortement. Cette diminution est attribuée à la construction de stations d'épuration, au renforcement des réglementations en matière de rejets de polluants dans l'environnement et à la prise de conscience collective des problèmes environnementaux. Toutefois, pour aucun des métaux les concentrations n'ont retrouvé les valeurs préindustrielles. Les concentrations dans les sédiments de surface sont encore 2 à 3 fois supérieures à celles du fond géochimique. Le profil de Pb présente des concentrations à peu près constantes entre 1900 et 1975 puis diminue avec la restriction d'utilisation sur l'essence plombée. Contrairement à ce qui est observé dans d'autres lacs à travers le monde, l'augmentation des apports en Pb dans les sédiments du lac en lien avec l'augmentation des émissions issues du trafic automobile n'est pas nette. Celle-ci a probablement été compensée par une diminution des émissions industrielles en Pb qui étaient prépondérantes jusqu'en 1950. Dans le lac Zürich, la contamination métallique des sédiments est principalement attribuée aux activités anthropiques locales ; les apports atmosphériques longue distance semblent peu y contribuer.

IV Présentation de la méthodologie générale et de la stratégie d'échantillonnage

Seules sont présentées ici la méthodologie générale adoptée pour l'analyse des carottes et la stratégie d'échantillonnage. Le reste de la méthodologie (sous échantillonnage, datation, analyse des polluants organiques et métalliques) est présenté en annexe.

IV.1 Méthodologie générale

La méthodologie générale d'analyse des carottes repose sur :

- la datation des sédiments par analyse des radionucléides ^{210}Pb et ^{137}Cs ou comptage de varves
- la caractérisation des sédiments via la granulométrie, la mesure de la densité et la mesure du carbone organique particulaire
- l'analyse des traceurs de la pollution urbaine : les polluants organiques (HAP, PCB, PBDE) et les éléments traces métalliques.

La Figure 7 illustre l'enchaînement des différentes étapes de l'analyse d'une carotte de sédiments du lac du Bourget au cours de cette étude.

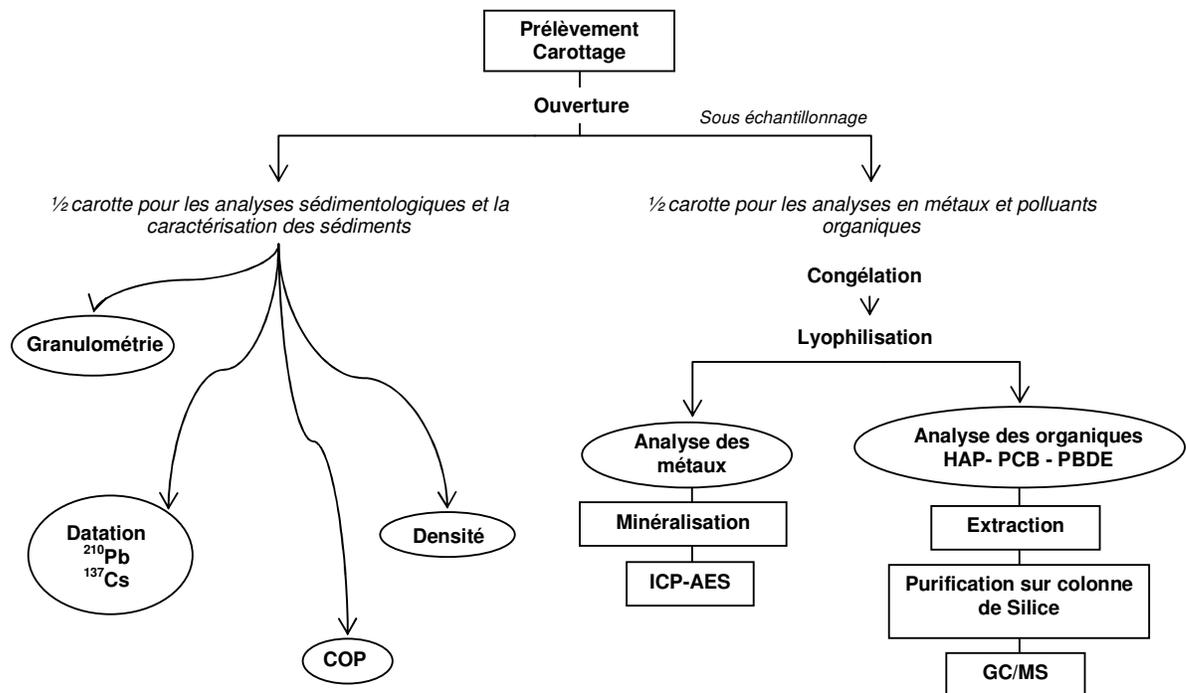


Figure 7: Méthodologie générale pour l'analyse des carottes du Lac du Bourget

IV.2 Stratégie d'échantillonnage et description des carottes

Au total, huit carottes courtes ont été prélevées dans le Lac du Bourget. Les sites d'échantillonnage sont présentés Figure 8. L'échantillonnage se concentre sur la zone en aval de Chambéry, dans le delta de la Leysse, principal affluent du lac drainant la zone la plus urbanisée du bassin versant. Au cours de la première campagne d'échantillonnage en octobre 2006, sept carottes ont été prélevées. Cinq carottes ont été prélevées dans le panache de propagation actuelle de la Leysse (L1 à L5) (Bournet 1996) afin d'évaluer l'extension spatiale de la contamination issues des eaux pluviales urbaines de Chambéry. La carotte L6 a été prélevée dans la fosse sud du lac, qui correspond au panache de propagation de la Leysse avant les travaux de réaménagement de son exutoire dans les années 1950. G1 la *carotte de référence* a été prélevée en Baie de Grésine, au Nord d'Aix les Bains, dans une zone littorale moins soumise aux influences urbaines, afin d'évaluer « le bruit de fond ». Enfin, la carotte B2 au centre du lac a été prélevée au cours d'une autre campagne en novembre 2007. Située à 145 m de profondeur, au point le plus profond du lac dans la fosse nord, la carotte B2 est sensée intégrer toutes les perturbations du lac.

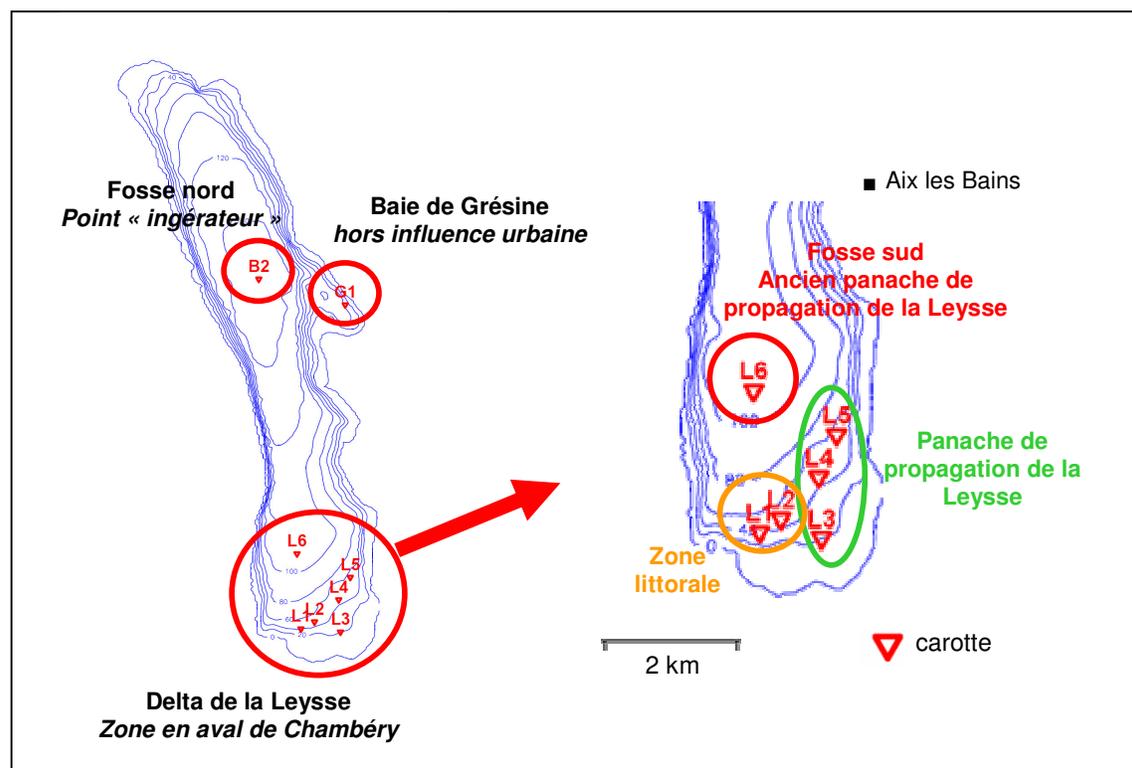


Figure 8: La stratégie d'échantillonnage: les différents points de carottage dans le lac du Bourget

L'échantillonnage s'est fait au moyen d'un carottier court gravitaire Uwitech de 9 cm de diamètre. Les tubes en PVC utilisés pour le carottage ont préalablement été rincés au détergent (TFD4), à l'eau du robinet puis à l'eau du lac. Le carottage s'est fait à partir d'un bateau à moteur disposant d'un treuil. Les profondeurs des sites d'échantillonnage varient entre 20 et 145 m (Tableau 8). Le carottier s'enfonce dans les sédiments sous l'effet de son propre poids, son enfoncement étant limité par les frottements de la partie métallique lestée lors de son entrée dans les sédiments. La longueur des carottes dépend donc de la longueur de tube que nous avons laissé en dessous du poids (Figure 9). Nous avons ainsi obtenu des carottes faisant entre 30 et 80 cm de long. Sur une grande partie des carottes, on pouvait distinguer 2 unités à travers la tube de carottage : une unité noire en surface sur environ 40 cm, et une unité grise située en dessous. L'unité noire en surface a déjà été décrite dans (Chapron 1999, Arnaud 2003). Elle présente une lamination fine constituée d'une alternance de lamines gris clairs et noires. Ce faciès appelé « faciès à rythmites » par (Chapron 1999) est associé à l'eutrophisation du lac à partir des années 1940. Ce faciès était particulièrement net sur la carotte B2. Nous ne l'avons pas observé sur les carottes L1 et L2 prélevées à proximité de l'exutoire de la Leysse. Ces deux carottes étaient constituées de sédiments noirs avec des feuilles et une granulométrie plus grossière que les autres carottes. Il semblerait que la sédimentation soit plus grossière et plus perturbée sur ces sites.

Tableau 8: Coordonnées GPS et profondeur des sites et longueur des carottes

Carotte	Profondeur	Coordonnées GPS	Longueur
LDB06-L1	44 m	N 45°39.517' E 5°52.364'	25 cm
LDB06-L2	50 m	N 45°39.600' E 5°52.634'	40 cm
LDB06-L3	21 m	N 45°39.446' E 5°53.011'	50 cm
LDB06-L4	35 m	N 45°39.936' E 5°53.078'	76 cm
LDB06-L5	50 m	N 45°40.277' E 5°53.290'	50 cm
LDB06-L6	105 m	N 45°40.634' E 5°52.313'	80 cm
LDB06-G1	44 m	N 45°44.428' E 5°53.078'	33 cm
LDB07-B2	145 m	N 45°44.803' E 5°51.612'	75 cm



Figure 9: Photos illustrant le déroulement du carottage. De gauche à droite: descente du carottier au moyen d'un treuil, remonté du carottier (plein), la carotte B2 et son interface eau /sédiment préservée

V. Résultats et Discussion

V.1 Datation des carottes : le modèle âge profondeur

Deux carottes (L4 et B1) ont été datées par l'analyse des radionucléides ^{210}Pb , ^{137}Cs et ^{241}Am . Ces analyses ont été effectuées au LSCE (laboratoire des sciences de l'environnement) à Gif sur Yvette. La carotte B2 a été datée par comptage de varves pour la partie eutrophisée et via la reconnaissance de marqueurs chronostratigraphiques pour la partie grise située en dessous. Pour les autres carottes (L5, L6 et L3), nous avons effectué des corrélations en nous basant sur des études précédentes menées sur le Lac du Bourget et sur les pics de PCB, relativement bien marqués sur la majorité des carottes.

V.1.1 ^{210}Pb , ^{137}Cs et ^{241}Am dans les carottes L4 et G1

Pour les deux carottes L4 et G1, le profil de ^{210}Pb présente une décroissance exponentielle. On peut donc utiliser le modèle CFCS (Constant Flux Constant Sedimentation Rate) (Goldberg 1963) ou « modèle simple » pour estimer le taux de sédimentation moyen sur ces deux sites. Le modèle CFCS suppose que le flux de ^{210}Pb de l'atmosphère vers le sédiment et que le taux de sédimentation sont constants. Le taux de sédimentation peut être obtenu en calculant directement la pente du log de l'activité du ^{210}Pb en fonction de la profondeur.

Les profils de ^{137}Cs présentent deux pics à 9 et 20 cm de profondeur dans la carotte L4 et 6 et 17 cm de profondeur dans la carotte G1 (Figure 10). Le profil de ^{241}Am se caractérise par un seul pic associé au premier pic de ^{137}Cs . Le pic comprenant du ^{137}Cs et de ^{241}Am correspond aux essais de bombes thermonucléaires avec le maximum de retombées dans les années 1963/1964. Le deuxième pic de ^{137}Cs provient de l'accident de Tchernobyl en mai 1986.

Les taux de sédimentations calculés à partir des résultats de ^{210}Pb et ^{137}Cs sont de 3,8 mm/an pour la carotte G1 et 4,75 mm/an pour la carotte L4.

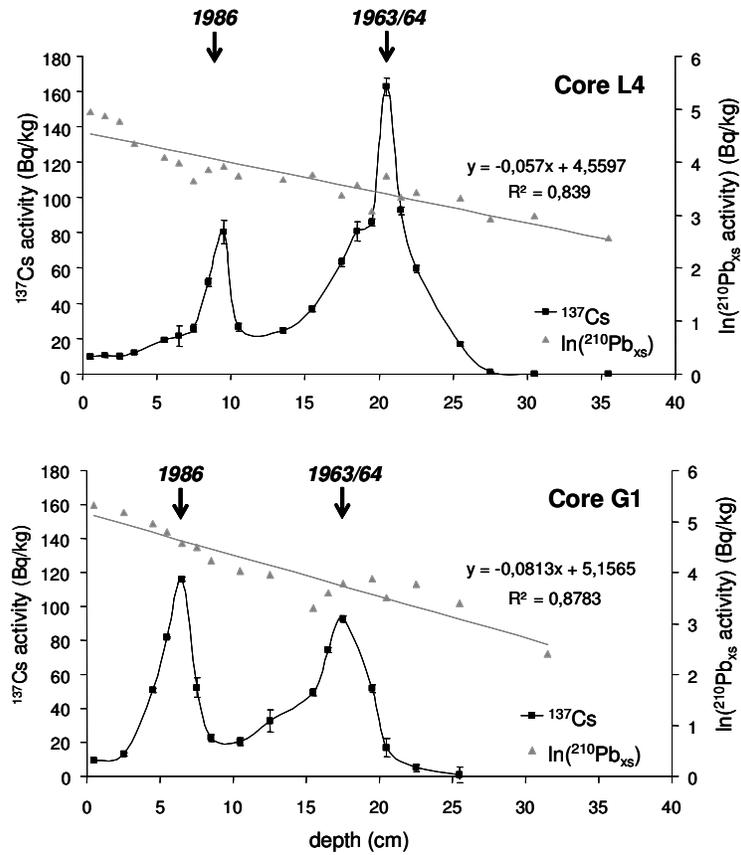


Figure 10: Activité de ^{137}Cs et $\ln(\text{Activité de } ^{210}\text{Pb})$ dans les carottes G1 et L4 exprimée en fonction de la profondeur

V.1.2 Comptage de varves et marqueurs chrono stratigraphiques pour la carotte B2

En se basant sur une description lithologique, la carotte B2 a été divisée en 2 unités (Figure 11). L'unité 1 correspond à l'unité eutrophisée constituée de varves biogéniques et l'unité 2 est composée de sédiment gris plus clair avec de fins dépôts noirs intercalés.

L'unité eutrophisée (0-29 cm) présente un dépôt gris clair homogène de 3 à 14 cm de profondeur. Il s'agit probablement d'un dépôt de turbidite liée à une déstabilisation des berges du lac à la suite d'une crue du Rhône (com. pers. C. Guiget). Dans l'unité 1, nous avons comptés 29 varves au dessus de ce dépôt gris clair et 34 en dessous. Ce qui date le début de l'eutrophisation du lac à 1943 et le dépôt de turbidite à l'année 1978. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de C. Guiget qui a daté le début de l'eutrophisation du lac à 1944 et qui a observé ce même dépôt gris clair et l'estime en 1977.

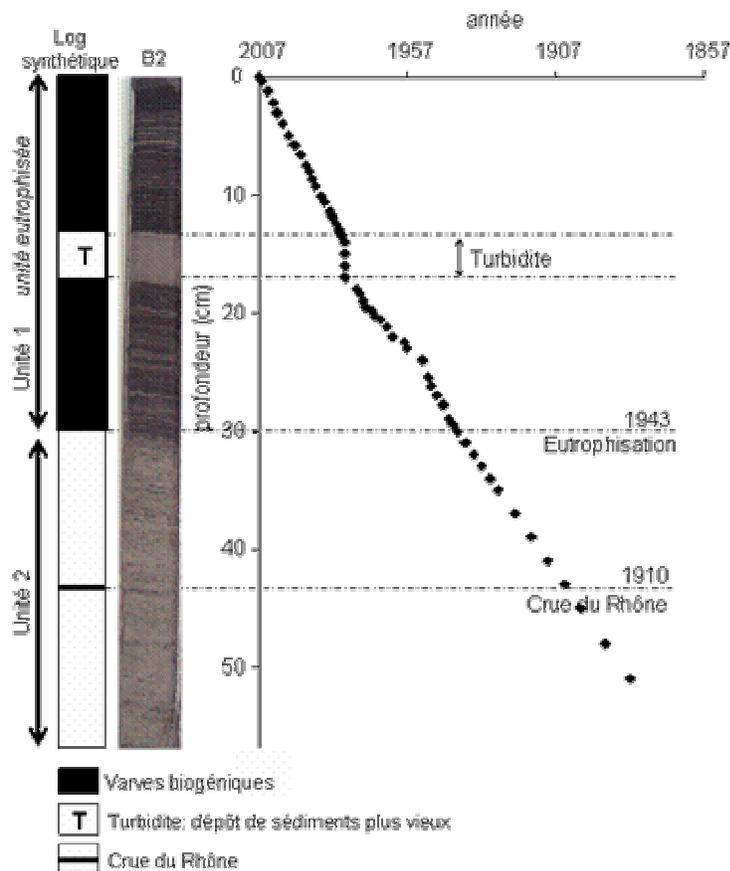


Figure 11: Carotte B2: log synthétique, photo et modèle d'âge

Pour la datation de l'unité 2 correspondant à la partie grise avant l'eutrophisation du lac, nous avons utilisé la transition noir/gris entre les deux unités et l'identification d'un dépôt centimétrique gris plus foncé à 41 cm de profondeur et attribué à la crue du Rhône de 1910 (com. pers. C. Guiget). Nous avons fait l'hypothèse d'un taux de sédimentation constant pour cette unité 2. Le taux de sédimentation calculé est de 3,6 mm/an.

V.2 Caractérisation des sédiments : carbone organique, granulométrie et densité sèche

A part le niveau de turbidite dans la carotte B2, nous n'avons pas observé de discontinuité dans la composition des carottes prélevées qui pourraient biaiser l'enregistrement sédimentaire et l'interprétation des profils verticaux.

Les sédiments du lac du Bourget sont principalement silteux avec peu de carbone organique (~1,5%). En moyenne dans la carotte L4 les échantillons sont composés à 84,7 % de silt, 8,5 % de sable et 6,8 % d'argile. On remarque une augmentation de la taille du grain moyen vers la surface (8 μm en bas de carotte et 20 μm pour les sédiments de surface) accompagné d'une diminution de la fraction argileuse. Les mêmes tendances ont été observées pour les

autres carottes. L'augmentation de la taille des grains dans les sédiments de surface correspondant à la deuxième moitié du XXème siècle est décrite par (Arnaud 2005) et attribuée à l'eutrophisation du lac à partir des années 1940.

Dans la carotte B2, les sédiments de surface sont composés de 80 % de silt, 18 % de sable et 3 % d'argile. En fond de carotte, les proportions de sable et d'argile sont inversées avec 1% de sable et 16 % d'argile. La composition dans le niveau de turbidite est de 82% de silt, 6% de sable et 12% d'argile, ce qui implique qu'il s'agit d'un dépôt de sédiments plus anciens.

V.3 Profils verticaux et niveaux de concentrations dans les carottes B2 et L4

Le pas de sous échantillonnage étant plus fin sur la carotte B2 par rapport aux autres carottes, nous avons une meilleure description de celle-ci. Nous allons donc présenter les profils de contaminations en HAP, PCB et PBDE dans le lac du Bourget à partir des résultats de B2. La comparaison avec les autres carottes est abordée dans la partie suivante. Par contre, pour les ETM, plus d'échantillons ont été analysés sur la carotte L4, nous utiliserons donc ces résultats dans un premier temps.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente les profils de concentrations en HAP et en PCB dans la carotte B2. La carotte a été analysée sur 55 cm ce qui couvre une période de près de 180 ans, des années 1830 à nos jours.

V.3.1 Les HAP

Dans la partie qui suit, nous présentons plusieurs pistes d'interprétation pour expliquer les profils de HAP mesurés dans les carottes de sédiments du lac du Bourget. Ce ne sont pour l'instant que des hypothèses, ces pistes restent à confirmer.

Profil de HAP dans B2 (sur la somme de 13 HAP)

Le profil de Σ HAP dans la carotte B2 (Figure 12) présente un pic de Σ HAP à environ 30 cm de profondeur. Dans le bas de la carotte on mesure de concentrations en Σ HAP faibles (0,13 mg/kg à 50 cm de profondeur) correspondant probablement au niveau de référence en HAP dans le lac. A partir des années 1920 (38 cm de profondeur), on observe une croissance exponentielle des concentrations en Σ HAP. Cette augmentation est probablement à relier à la révolution industrielle qui touche la Savoie à cette époque avec le développement de l'électrochimie et de l'électrometallurgie. Le bassin versant du lac du Bourget et la région de

Chambéry n'ont pas véritablement bénéficié de cet essor. Ce sont plutôt les vallées de la Maurienne et la Tarentaise qui sont touchées par ce développement industriel. Toutefois, les vallées forment un couloir pour le vent et on peut penser à des dépôts atmosphériques provenant des zones plus industrialisées. Les deux usines à gaz fonctionnant à partir de la distillation de la houille situées sur le bassin versant du lac (Aix les Bains et Chambéry, datant respectivement de 1899 et 1877) ont probablement été également une source importante d'apport en HAP dans le lac.

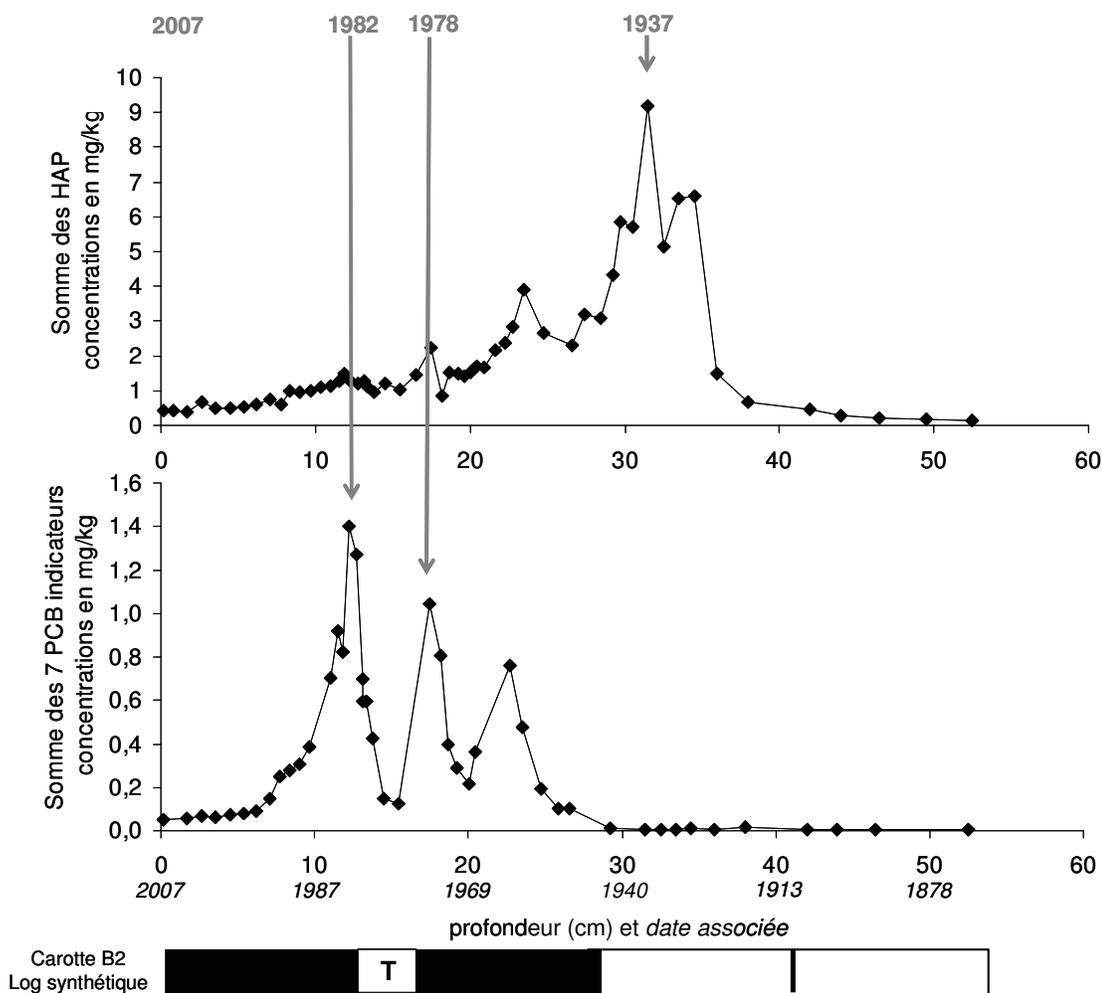


Figure 12: Profils de concentrations en Σ HAP (graphe du dessus) et Σ 7PCB (graphe du dessous) dans la carotte B2 exprimés en mg/kg en fonction de la profondeur

Le maximum de HAP est atteint en 1937 avec un pic à 9,2 mg/kg ce qui est près de 70 fois plus qu'en fond de carotte. Le profil présente ensuite une décroissance significative avec un léger soubresaut en 1957 (23 cm de prof.) puis une décroissance continue jusqu'à nos jours. En surface, on atteint des concentrations en Σ HAP de 0,4 mg/kg. La diminution marquée des apports en HAP dans le lac entre 1937 et 1950 pourrait être liée au passage de l'utilisation du

bois et du charbon comme sources principales d'énergie à l'hydroélectricité. En France 51 barrages ont été construits entre 1920 et 1940.

Niveaux de contamination

Afin d'évaluer la contamination des sédiments prélevés et leurs effets potentiels sur les organismes vivants, nous avons comparé nos résultats aux valeurs guides américaines (SQGs *sediment quality guideline*), françaises et hollandaises pour la gestion des sédiments. En France, il n'existe pas de valeurs de référence pour les sédiments de milieu naturel. On peut toutefois, à titre indicatif, comparer nos résultats aux valeurs utilisées par les Voies Navigables de France (VNF) dans le cadre de la réglementation sur la gestion des sédiments dragués. Les valeurs de référence françaises et américaines sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9: Comparaison des valeurs mesurées dans la carotte B2 aux valeurs guide américaines de gestion des sédiments et aux valeurs utilisées par les VNF pour les sédiments dragués pour les HAP

	ERL (mg/kg) <i>Effect range low</i>	ERM (mg/kg) <i>Effect range medium</i>	Valeurs VNF sédiments dragués (mg/kg)	Carotte B2	
				pic de HAP 1933 (mg/kg)	Sédiment de surface (mg/kg)
Fluorène	0,019	0,54	-	0,038	0,006
Phénanthrène	0,24	1,5	-	0,339	0,038
Anthracène	0,853	1,1	0,84	0,254	0,008
Fluoranthène	0,6	5,1	2,23	2,196	0,031
Pyrène	0,665	2,6	-	1,991	0,030
Benzo(a)anthracène	0,261	1,6	-	0,352	0,011
Chrysène	0,384	2,8	-	0,394	0,028
Benzo(b)fluoranthène	-	-	-	1,093	0,047
Benzo(k)fluoranthène	-	-	-	0,373	0,029
Benzo(a)pyrène	0,43	1,6	1,45	0,580	0,025
Indéno(123)pyrène	-	-	-	0,765	0,063
Dibenzo(ah)anthracène	0,634	2,6	-	0,151	0,032
Benzo(ghi)pérylène	-	-	-	0,650	0,060
Σ HAP totaux	4	44,792	22,8	9,175	0,408

La norme hollandaise pour la gestion des sédiments donne quand à elle une valeur d'alerte à 1 mg/kg (Σ 10HAP) et une valeur d'intervention à 40 mg/kg. Globalement, on observe que les niveaux de HAP dans le lac du Bourget sont bas et ne présentent pas de risque écotoxicologique. En effet, à part lors du pic de HAP du début du XXème siècle, les concentrations en HAP sont inférieures aux valeurs seuil ERL américaines – *Effect Range Low* (valeurs basses des teneurs produisant un effet). Même au maximum de concentrations les valeurs restent inférieures aux valeurs d'intervention des trois réglementations.

Le Tableau 10 présente des niveaux de concentrations en HAP rapportés dans la littérature dans divers milieux aquatiques (rivière, lac, estuaire). A part pour les sédiments prélevés en région parisienne (Seine et Marne) qui présentent une forte contamination en HAP, les

concentrations en HAP observées dans la littérature sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans la lac du Bourget. Pour les pics de Σ HAP les valeurs sont comprises entre 2 et 9 mg/kg. Comparativement aux autres sites, on constate également une faible contamination en HAP des sédiments de surface du lac du Bourget.

Tableau 10: Concentrations en HAP (mg/kg) rapportées dans la littérature

Références	Site	profondeur (cm)	date	Σ PAH (mg/kg)	
(Ollivon et al. 2002)	Marne	St Maurice	0,5	33,13	
	Seine	Port à l'anglais	1	16,18	
		Saint Cloud	2	3,25	
(Carpentier et al. 2002)	Seine, Sédiment de dragage		1996 - 2000	84	
(Sanders et al. 1993)	Loch Ness		~ 1980	1	
			1922	6,4	
(Vane et al. 2007)	Mersey Estuary, UK		surface	3,2	
(Grimalt et al. 2004a)	Lac Redon	Pyrénées	0 - 2	0,76	
(Yamashita et al. 2000)	Baie de Tokyo, Japon		0 - 2	1993 - 1995	
			12 - 14	1981 - 1983	
(Pereira et al. 1999)	Baie de San Francisco	San Pablo Bay	0 - 10	0,82	
		Richardson Bay	0 - 10	3,59	
			70 - 80	avant 1980	5,31
			100 - 110	avant 1910	0,36
(Kannan et al. 2005)	Michigan Inland Lakes, USA	Cadillac	0 - 2	6,58	
		Higgins	surface	2,39	
Cette étude	Lac du Bourget	L4	0 - 1	2005	
			33 - 34	1935	
			72 - 73	1853	
		L6	0 - 1	2005	
			31 - 32	1927	
			0	2007	
B2	31	1937			
	52	1878			

Identification des sources

Afin de caractériser les sources de HAP nous avons calculé la proportion de chaque HAP par rapport aux HAP totaux. Les HAP ayant les plus fortes contributions sont le pyrène et le fluoranthène. En moyenne, ils comptent respectivement pour 18% et 14% des HAP totaux dans la carotte L4 et 15% et 14% dans la carotte B2. Ces composés sont caractéristiques d'une contamination d'origine pyrolytique. On note également une proportion importante de benzo(b)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno(123)pyrène qui compte chacun en moyenne pour 10% des HAP totaux. A partir de 43 cm de profondeur, on observe une augmentation de la proportion de HAP à 4 cycles (Figure 13). Cette augmentation correspond au pic de HAP des années 1930. Les HAP à 4 cycles restent ensuite majoritaires dans tout le reste de la carotte. En profondeur, la répartition en HAP diffère, on remarque notamment une augmentation de la proportion en HAP à 3 cycles avec la profondeur.

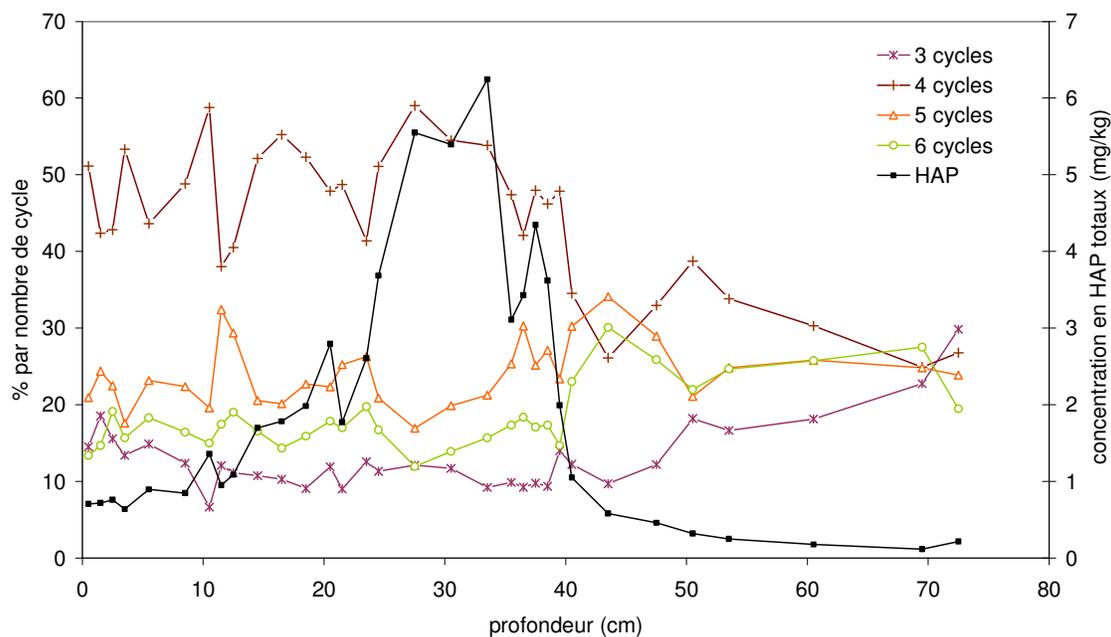


Figure 13: Proportion de HAP par nombre de cycle dans la carotte L4

V.3.2 Les PCB

Profil de PCB dans B2 (sur la somme des 7 indicateurs)

De manière générale, le profil de PCB dans les sédiments du lac du Bourget présente d'importantes variations au cours du XXème. On observe trois pics de PCB très bien définis dans la carotte B2 à 12, 17 et 23 cm de profondeur. En bas de carotte, en dessous de 30 cm de profondeur on ne détecte quasiment pas de PCB. Ceci est cohérent puisque les PCB sont des composés de synthèse et ne devraient donc pas être détectés dans l'environnement avant le début de leur production. Les concentrations en PCB commencent à augmenter à partir de 30 cm de profondeur, i.e. dans les années 1940, ce qui pourrait correspondre au début de la production en PCB en France. Aux Etats-Unis les PCB sont produits à partir de 1929 par la société Monsanto. En France nous disposons de moins d'informations et de données sur la production en PCB mais il est probable qu'elle ait commencé ultérieurement. L'apparition d'une contamination en PCB dans le lac du Bourget est également à relier à l'activité de l'usine de transformateurs et de condensateurs « la Savoissienne » qui s'est implantée à Aix les Bains en 1921. Il est aujourd'hui avéré que cette usine a été une source de contamination en PCB pour le milieu environnant (Basol), les transformateurs étant remplis en PCB sur place. Toutefois nous ne pouvons véritablement dater le début de l'utilisation des PCB dans cette usine (avant les PCB, de l'huile minérale était utilisée dans les transformateurs).

Le premier pic de PCB à 23 cm de profondeur, avec une concentration en $\Sigma 7\text{PCB}$ de 761,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, est daté à 1962. Les concentrations diminuent ensuite jusqu'à 20 cm de profondeur puis un deuxième pic est atteint en 1978 avec 1046,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (17 cm de profondeur). Le minimum local de PCB mesuré entre 14 et 17 cm de profondeur correspond au dépôt homogène gris clair attribué à une turbidité. Le niveau bas de PCB mesuré dans cette couche confirme l'hypothèse d'un dépôt de sédiments plus anciens et donc moins contaminés en PCB. Le troisième pic de PCB à 12 cm de profondeur correspond au maximum des concentrations mesurées dans la carotte B2 avec 1404 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ce pic des années 1978 – 1982 a déjà été observé dans de nombreux lacs de pays industrialisés (Etats-Unis, Angleterre, Suisse, Japon). Il est attribué au maximum de production et de consommation des PCB. En France, la production de PCB estimée par (Breivik et al. 2002) et illustrée dans la Figure 14 a été maximum entre les années 1965 et 1975.

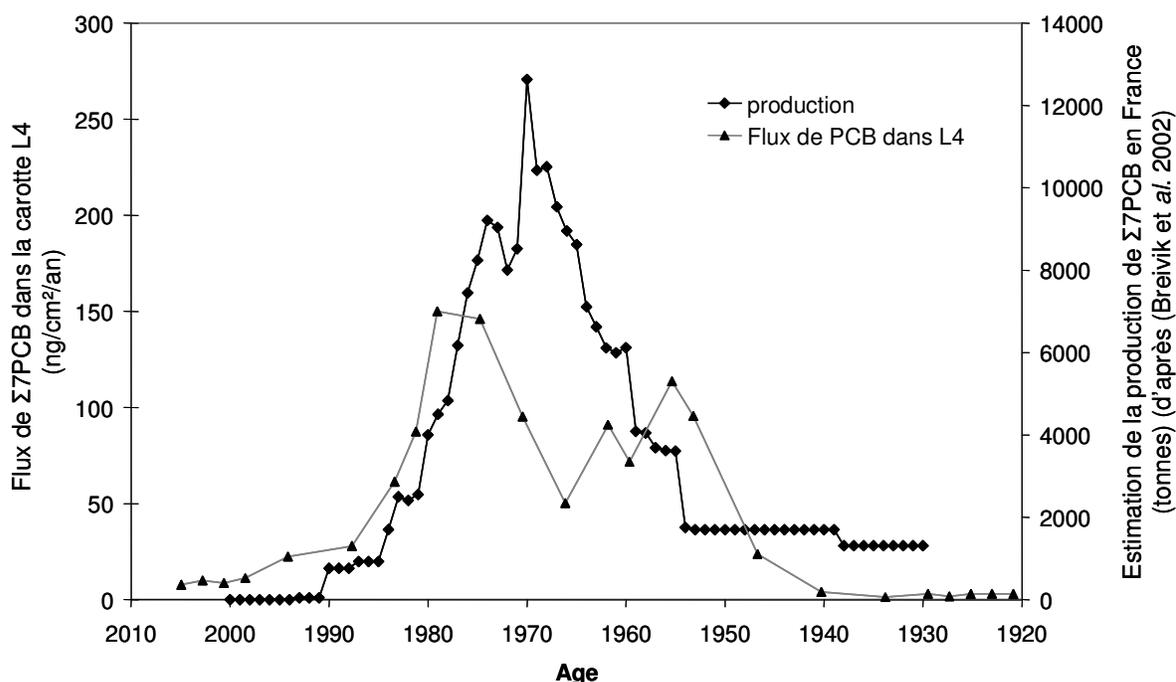


Figure 14: Estimation de la production en $\Sigma 7\text{PCB}$ en France entre 1930 et 2000 (d'après www.nilu.no/projects/globalpcb/ (Breivik et al. 2002)) et flux de PCB calculés à partir des concentrations mesurées dans la carotte L4

Pour leur étude, (Breivik et al. 2002) disposaient uniquement des niveaux de production annuelle en PCB pour les années 1973-1984. Les autres valeurs sont des estimations. On observe un décalage entre le pic de production et le pic de PCB mesuré dans les sédiments du lac du Bourget. De plus, la courbe de production ne permet pas d'expliquer les 2 ou 3 pics que

l'on observe dans le lac du Bourget. C'est pourquoi l'on peut s'interroger sur une contamination à une échelle plus locale, en lien avec l'activité de la « Savoissienne ».

Après 1982, les concentrations diminuent rapidement : entre 12 et 6 cm de profondeur, elles sont divisées d'un facteur 16. Cette nette diminution est une conséquence de la réglementation mise en place sur les PCB, à savoir l'interdiction de production et de vente en 1975 et l'interdiction d'utilisation en 1987. Dans les sédiments de surface, les concentrations tendent à se stabiliser. En effet, entre 0 et 6 cm de profondeur, ce qui correspond approximativement à la dernière décennie, les concentrations en PCB sont quasiment constantes avec une valeur moyenne de 69 µg/kg.

Niveaux de contamination

La valeur seuil PCB utilisée par VNF pour la gestion des sédiments dragués est de 680 µg/kg (somme des congénères 8, 52, 101, 118, 138, 153 et 180). La norme hollandaise donne une valeur d'alerte à 20 µg/kg ($\sum 6\text{PCB}$) et une valeur d'intervention à 1000 µg/kg. On constate, en comparant nos résultats aux valeurs de référence, une forte contamination aux PCB dans le lac du Bourget. En effet pour l'ensemble des carottes, les sédiments de surface présentent des concentrations supérieures à la valeur d'alerte de la norme hollandaise. Au niveau du pic de PCB des années 1975, les concentrations sont supérieures à la valeur seuil VNF pour l'ensemble des sites et supérieures à la valeur d'intervention de la norme hollandaise pour L6, G1 et B2, ce qui est plutôt surprenant pour un lac naturel tel que le lac du Bourget.

Les valeurs obtenues dans le Bourget sont particulièrement élevées comparées à celle mesurées dans les lacs Majeur en Italie ou Greifensee en Suisse qui se trouvent à peu près dans la même zone géographique. En fait, les concentrations en PCB dans les sédiments de surface du lac du Bourget sont du même ordre de grandeurs que celles mesurées dans des zones beaucoup plus industrialisées telles que Venise, Lyon, Paris ou Tokyo. Ces résultats laissent supposer qu'il y a une source locale de contamination en PCB dans le bassin versant du lac du Bourget, probablement la « Savoissienne ». Il est aussi intéressant de noter que les niveaux de concentrations en surface restent relativement élevés et sont constants depuis près de 10 ans alors que la production de PCB est interdite depuis 1975 et l'activité PCB de l'ancienne « Savoissienne » a cessé depuis au moins 1985. Cela laisse supposer un apport constant de PCB dans le lac provenant de la remise en circulation par volatilisation de « stocks de PCB » tels que des décharges, des sols contaminés...

Tableau 11: Concentrations en PCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$) rapportées dans la littérature

Site	Profondeur (cm)	Année	ΣPCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Flux ΣPCB ($\text{ng}/\text{cm}^2/\text{an}$)	Références
Greifensee ^a	1 - 2	1996 - 1999	8,7	0,35	(Zennegg et al. 2007)
Suisse	13 - 14	1957 - 1960	158,4	13	
Lac Majeur ^b , Italie					(Castro-Jiménez et al. 2008)
Sédiment de surface			6,8		
Sédiment de trappe		2004 - 2005	3,2		
Loch Ness ^c	0 - 1	1985	~6		(Sanders et al. 1993)
Ecosse	12 - 13	1954	~20		
Lac Redon ^d		~ 1995	7,2		(Grimalt et al. 2004b)
Pyrénées (lac d'altitude)		~ 1940	0,74		
Lac Ladove ^d		~ 2001	5,4		
Tatras (lac d'altitude)		~ 1941	2,7		
Seine (en amont de Paris) ^a	1		56,9		(Ollivon et al. 2002)
France	34,5		206,3		
Lagune de Venise ^e	Surface sédiments	1996 - 1998	44 - 2049		(Frignani et al. 2001)
Lac Michigan		1998 +/- 4	30		(Schneider et al. 2001)
Grand Traverse Bay - USA		1972 +/- 4	60		
Baie de Tokyo ^a	0 - 2	1993 - 1995	43,8		(Yamashita et al. 2000)
Japon	12 - 14	1981 - 1983	151		
Lac du Bourget ^a - Carotte L4	0 - 1	2005	70	8	Cette étude
	12 - 13	1980	861	154	
	72 - 72	1853	4	1	
Lac du Bourget ^a - Carotte L6	0 - 1	2005	79	5	
	12 - 13	1975	1587	97	
	39 - 40	1907	10	1	
Lac du Bourget ^a - Carotte G1	0 - 1	2005	98	9	
	11 - 12	1976	1582	171	
	33 - 34	1918	9	1	
Lac du Bourget ^a - Carotte B2	0	2007	69	3	
	12	1982	1404	148	

^a somme des 7 PCB indicateurs

^b somme des congénères: 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189

^c somme de 29 congénères

^d somme des congénères : 28-31, 52, 90-101, 118, 153, 138 et 180

^e somme des congénères: 8, 28, 52, 77, 101, 118, 126, 153, 138, 169, 180 et 194

Identification des sources – Distribution des PCB

Dans l'ensemble, les concentrations en PCB 28,31 et 20 varient peu dans les carottes alors que les autres PCB présentent les mêmes tendances que le profil de $\Sigma 7\text{PCB}$. Il y a tout de même des différences entre les profils des différents congénères. Les PCB 52, 44, 101, 118 et 105 atteignent leur concentration maximum dans les années 1960 alors que les concentrations en PCB 149, 153, 138 180 et 170 sont maximales autour des années 1980. Convertis en profil Aroclor, on observe que le pic des années 1960 correspond plutôt à un profil d'Aroclor 1254 et le pic des années 1980 à un profil Aroclor 1260 (Figure 15). De 1940 à 1960 ce sont les PCB à 5 atomes de chlore (5 Cl) qui sont majoritaires, représentant environ 40% de la somme des 14 PCB qui nous avons analysés. Cette période présente un profil Aroclor 1242. A partir de 1960, la proportion de 5 Cl diminue tandis que celle des 6 Cl et 7 Cl augmente. Dans les

échantillons correspondant à la période post 1960, les PCB 153 et 138 prédomine dans tous les échantillons et comptent respectivement entre 16-21 % et 16-17% des PCB totaux ($\Sigma 14\text{PCB}$).

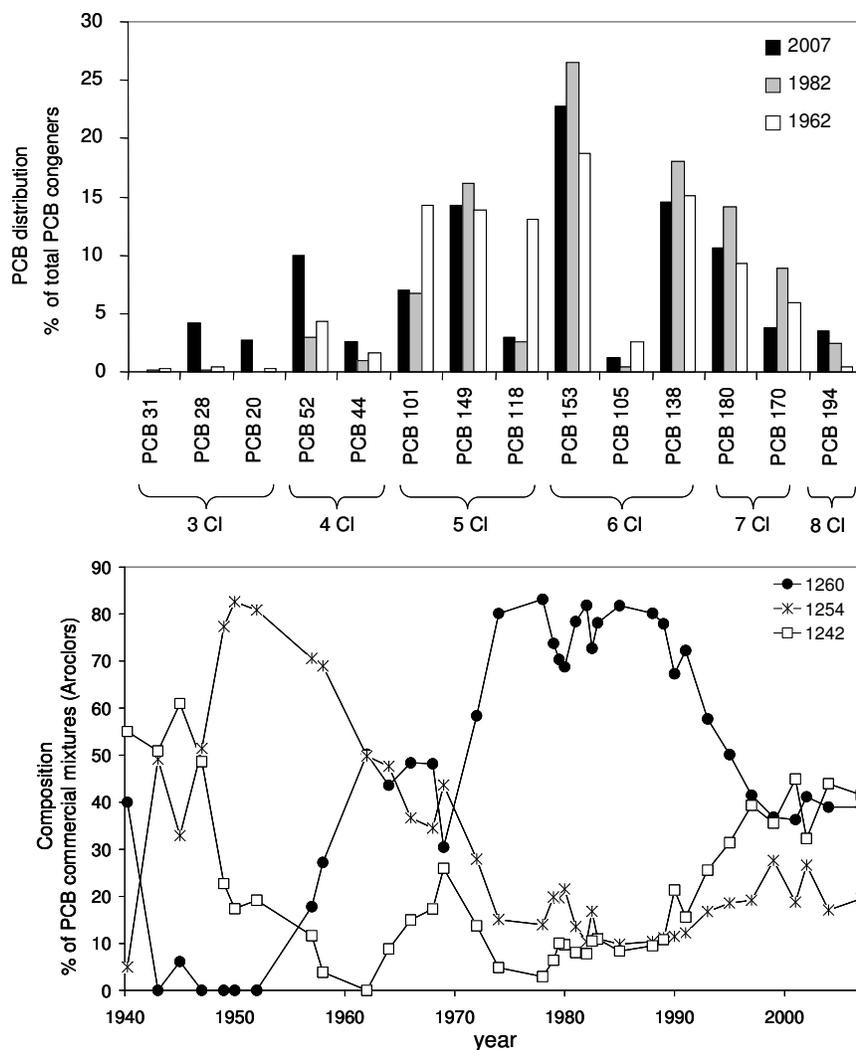


Figure 15: Proportion de chaque congénère par rapport aux PCB totaux dans la carotte B2 (en haut) et distribution exprimée en profil Aroclor dans la carotte B2 (en bas)

On note la présence de PCB à 3 Cl et 4 Cl dans les sections les plus profondes de la carotte B2, alors que la production de PCB n'avait pas encore démarrée en France ni aux Etats Unis. La présence de PCB peu chlorés dans des sédiments datant de la période pré 1930 pourrait s'expliquer par une contamination au cours de l'analyse. En effet, nous avons constaté un « bruit de fond du laboratoire » plus élevé pour les PCB peu chlorés par rapport aux autres congénères (détection de PCB 28, 31 et 20 dans les blancs d'analyse). Une autre explication

serait une diffusion de ces composés peu chlorés au sein de la carotte, ceux-ci étant plus soluble et mobile que les autres congénères.

Enfin, dans les sédiments de surface, il n'y a pas de signature spécifique des PCB en terme de profils Aroclors. La proportion de PCB peu chlorés tend à augmenter : ils représentent 20 % des PCB totaux et les PCB à 5 Cl et 6 Cl représentent 25% et 40 %. Ce profil « mixte » avec une proportion plus importante de PCB à 2-3-4 Cl est cohérente avec l'idée d'une contamination provenant de la remise en circulation par volatilisation de PCB issus de « stocks environnementaux » tels que des décharges ou des sols contaminés

V.3.3 Les PBDE

Profil de PBDE dans B2

Nous n'avons analysés en PBDE que 9 échantillons de la carotte B2, ce qui nous permet de couvrir les 20 dernières années. Globalement, le composé BDE209 est majoritaire et présente une forte augmentation dans les sédiments de surface. Entre 1997 et 2006 les concentrations en BDE209 ont été multipliées par 9 passant de 2,74µg/kg à 24,66µg/kg. Par contre, on n'observe pas vraiment de tendance pour la somme des 8 autres PBDE ($\Sigma 8\text{BDE}$). Leur concentration reste quasiment constante, avec une valeur moyenne de 2,5 µg/kg sur la période étudiée.

Cette tendance très nette à l'augmentation des apports en BDE209 observée dans les sédiments du lac du Bourget semble confirmer l'hypothèse d'une contamination mondiale aux PBDE.

Distribution et niveaux de contamination

Dans les sédiments de surface le BDE209 est largement majoritaire : il représente 95% de l'ensemble des PBDE analysés. Dans les autres tranches, les BDE209 reste majoritaire mais dans des proportions moindres que celles observées dans les Grands Lacs, ou dans certains pays d'Europe de l'Ouest (Zegers *et al.* 2003, Song *et al.* 2004, Covaci *et al.* 2005, Hites and Zhu 2005, Song *et al.* 2005a, Song *et al.* 2005b). En effet, en Norvège (Zegers *et al.* 2003) le BDE209 est détecté dans le sédiment du Drammenfjord à partir de 1975 et dès 1978 il devient le composé majoritaire. Dans les couches les plus profondes que nous avons analysées, correspondant à 1985, le BDE209 compte seulement pour 47% de la ΣPBDE .

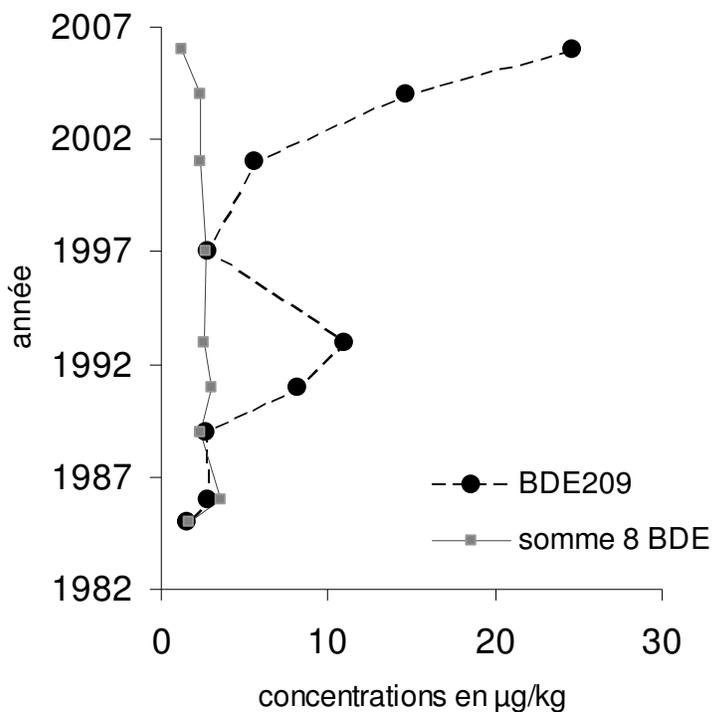


Figure 16: Profil de PBDE (BDE209 et $\Sigma 8BDE$) dans la carotte B2 de 1985 à 2006 en $\mu\text{g}/\text{kg}$

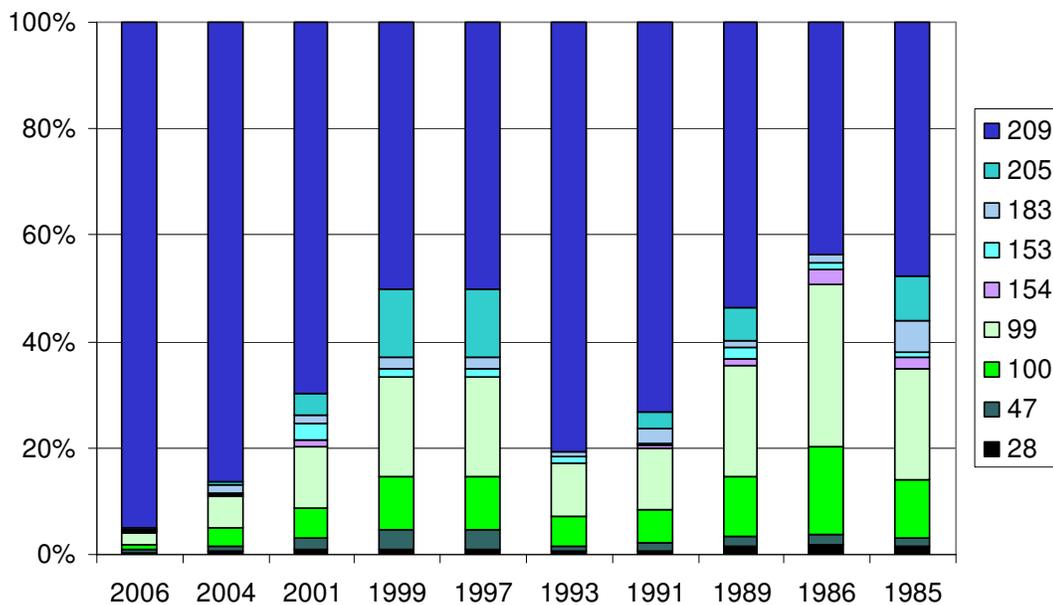


Figure 17: Pourcentage de BDE209 sur les 9 PBDE analysés dans les sédiments du lac du Bourget

Il n'existe pas encore de valeur seuil pour les PBDE dans les sédiments. Afin d'estimer le niveau de contamination en PBDE dans le lac du Bourget, nous avons donc comparé les concentrations et les flux en BDE209 à ceux rapportés dans la littérature Tableau 12. Les

concentrations et les flux de BDE209 dans les sédiments de surface du Bourget sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés par (Song *et al.* 2004, Song *et al.* 2005b) dans le lac Huron et le lac Supérieur. Par contre, les lacs Michigan et Ontario situés plus proches de grands centres urbains présentent une contamination plus forte en BDE209.

Pour l'année 2006, le flux de BDE209 dans le Bourget est estimé à 1,58 ng/cm²/an. Intégré sur toute la surface du lac du Bourget, cela représente un apport total en BDE209 de 672,6 g en 2006 (surface de 42.57 10⁶ m²).

Tableau 12: Concentrations (µg/kg) et flux (ng/cm²/an) de BDE209 rapportés dans la littérature

Site	Profondeur (cm)	Année	BDE209 (µg/kg)	Flux de BDE209 (ng/cm ² /an)	Références
Lac Supérieur	surface	2002	4 - 17	0,1 – 0,16	(Song <i>et al.</i> 2004)
Lac Huron	surface	2002	21,5 - 36	0,67 – 1,41	(Song <i>et al.</i> 2005b)
Lac Michigan	surface	2002	44 - 96	0,64 – 2,04	(Song <i>et al.</i> 2005a)
Lac Ontario	surface	2002	211 - 242		(Song <i>et al.</i> 2005a)
Lac Michigan	surface	2004	315	4,9	(Hites and Zhu 2005)
Lac Erie	surface	2004	39	3,6	
L'Escaut, Belgique		2000	8413		(Covaci <i>et al.</i> 2005)
Lac du Bourget	0,8	2006	25,93	1,58	Cette étude
Carotte B2	1,7	2004	16,95	1,02	

V.3.4 Les ETM dans la carotte L4

Distinction entre les éléments terrigènes et les traceurs d'activité urbaine

Parmi les 26 éléments analysés, 18 ont pu être quantifiés dans les sédiments du lac du Bourget : Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V et Zn. Le Mo a été détecté mais non quantifié. A partir des profils verticaux mesurés dans les carottes, nous avons pu distinguer les éléments terrigènes des éléments traces issus d'une activité anthropique, ces derniers se caractérisant par une montée et une décroissance au cours du XXème siècle. Une analyse par composante principale appliquée aux échantillons de la carotte L4, illustrée par la Figure 18, a permis d'affiner cette première observation et d'identifier trois groupes de composés.

Le premier groupe comprend les éléments terrigènes qui ont été mesurés à des concentrations correspondant au fond géochimique. Le deuxième groupe est constitué de 4 éléments : Zn, Pb, Cu et Cd. Ces éléments sont caractéristiques d'une activité urbaine et présentent globalement les mêmes tendances le long de la carotte L4. Le troisième groupe de composés comprend le Ba, le Cr et le Be. Ils présentent un profil assez similaire à celui des éléments terrigènes. Toutefois, les concentrations en Cr et en Ba tendent à augmenter entre 1940 et 1975 indiquant une possible source anthropique pour ces composés.

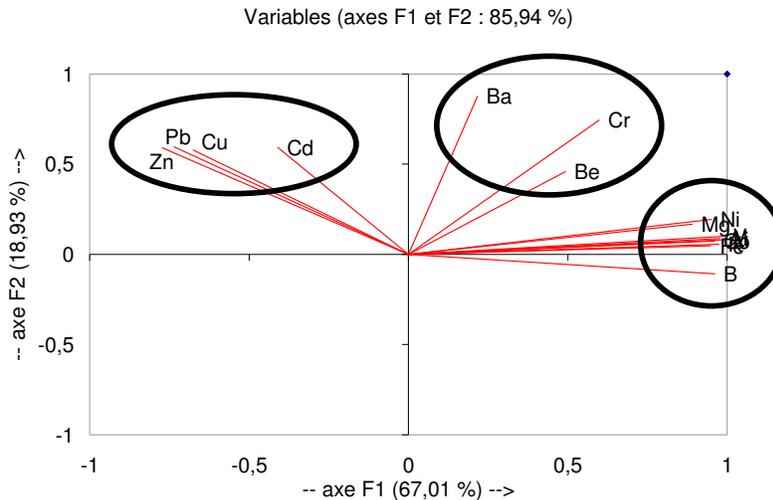


Figure 18: ACP effectuée à partir des flux de métaux mesurés dans les échantillons de la carotte L4

Les tendances historiques en Pb, Cu, Cd et Zn.

Les profils de Pb, Cu, Cd et Zn dans la carotte L4 sont présentés Figure 20. On note une augmentation des concentrations au cours du XXème siècle avec une accélération entre les années 1970 et 1980. Les concentrations maximales sont mesurées entre 1975 et 1979 pour les 4 éléments et leur décroissance à partir de 1980 est simultanée.

Pour le plomb, l'augmentation de concentration commence plus tôt que pour les autres composés. Nous l'estimons à 1870, cependant il semblerait que nous n'ayons pas atteint le fond géochimique pour le Pb puisque (Arnaud 2003) a mesuré des concentrations de 5,4 ppm dans des sédiments très anciens datés à 5000 avant JC. Les concentrations en zinc et en cuivre augmentent à partir des années 1910 et sont probablement à relier au développement de l'activité industrielle dans la région. Les concentrations en cadmium augmentent plus tard, vers les années 1950, peut être avec l'augmentation du trafic automobile. Le premier petit pic de Cu, Zn et Cd coïncide avec le pic de HAP en 1925. Cette contamination pourrait être une signature des émissions industrielles de l'époque. Entre 1970 et 1980, l'augmentation plus marquée des concentrations serait plutôt indicatrice de la densification urbaine sur le bassin versant du lac du Bourget et de l'intensification du trafic automobile. (Gallon et al. 2005) a observé à peu près les mêmes tendances concernant les dépôts atmosphériques en plomb dans un lac canadien. Un premier pic de plomb d'origine anthropique, issu de la combustion du charbon, est mesuré dans les années 1950, couplé à un pic de HAP. Et un deuxième pic est mesuré dans les années 1970 associé à l'utilisation de l'essence plombée, donc au trafic automobile.

La diminution simultanée des concentrations en Cu, Cd, Zn et Pb en 1980 correspond à la mise en place d'un collecteur général acheminant les eaux usées des différentes stations d'épurations du bassin vers le Rhône via le tunnel du Mont du Chat. Ce collecteur a été construit avec pour objectif d'enrayer le processus d'eutrophisation du lac. On peut en conclure que sur la période considérée, les effluents urbains étaient la source principale d'éléments traces métalliques dans le lac, et non les apports atmosphériques. En effet, en France c'est plutôt dans les années 1990 que l'on observe la décroissance de dépôt atmosphériques de plomb suite à la réglementation sur l'essence plombée.

Toutefois, malgré la nette diminution des apports en ETM dans le lac du Bourget depuis 1980, on ne retrouve pas les valeurs « préindustrielles » dans les sédiments de surface :

- Pour le zinc, les concentrations sont à peu près constantes depuis la fin des années 1990 avec une concentration moyenne de 67 mg/kg soit deux fois les niveaux de 1860. Le détournement des rejets de STEP n'a donc pas permis de retrouver le « niveau de référence » en zinc. Les apports en zinc dans le lac au cours des deux dernières décennies pourraient être liée aux eaux de ruissellement urbaines et constituer une sorte de « bruit de fond urbain ».

- Pour le plomb, les concentrations n'ont cessé de décroître depuis 1980. En surface la concentration a diminué d'un facteur 2,5 par rapport à 1980, mais reste 1,5 fois supérieure à la valeur de 1860. Contrairement au zinc, la tendance pour le plomb est encore à la diminution.

- Le profil de cadmium présente un petit pic en 1999. Depuis les apports en Cd semblent s'être stabilisés, voire continuent à décroître. En surface, nous retrouvons les concentrations de 1860.

- Le profil de cuivre présente également un pic important dans les années 1999 – 2001 avec une diminution dans les sédiments de surface (années 2003 – 2005). Les concentrations dans les sédiments de surface sont 1,5 fois supérieures à celles de 1860.

Comme l'illustre la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, les concentrations plus importantes en cuivre des années 1999 et 2001 correspondent à des années humides (1999 : 1572 mm; 2001 : 1411 mm) succédant à des années relativement sèches (1997 : 1016 mm; 2000 : 1069 mm). La diminution des concentrations en cuivre mesurée dans les sédiments de surface correspond aux deux années sèches 2003 et 2005 (respectivement les 3^{ème} et 2^{ème} années les plus sèches des 30 dernières années avec 889 et 888 mm). Ainsi, il semblerait que dans les sédiments de surface on observe une corrélation entre les apports en cuivre et en cadmium (pic de 1999) et la pluviométrie.

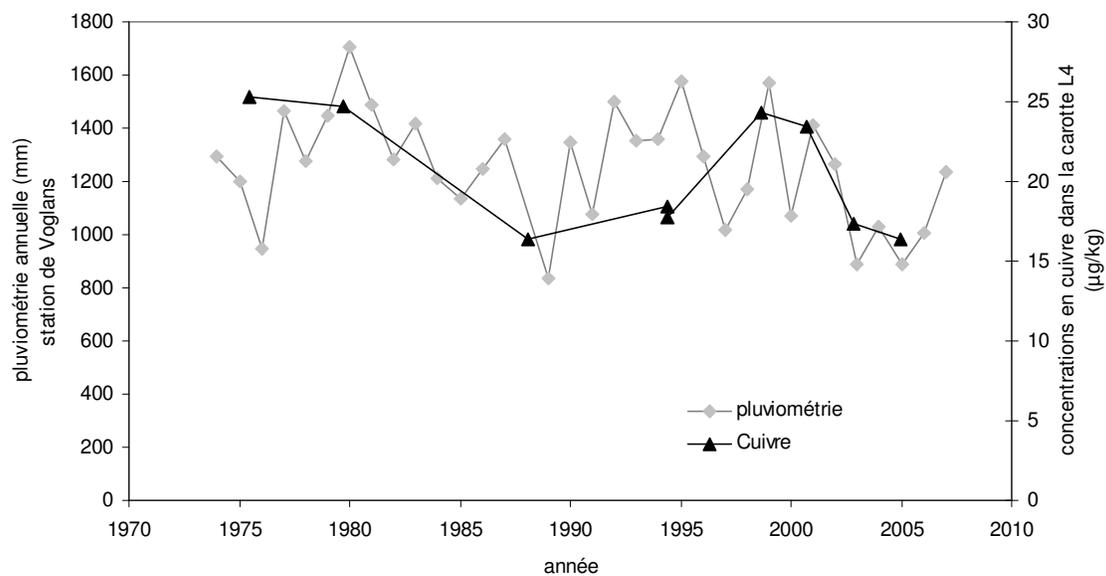


Figure 19: Pluviométrie annuelle (mm) à la station de Voglans de 1974 à 2007 et concentrations en cuivre (µg/kg) mesurées dans la carotte L4 pour la période correspondante

Plus généralement, ces résultats indiquent un apport en métaux (Zn, Cu et Pb) dans le lac du Bourget supérieur à la période préindustrielle, c'est-à-dire avant l'urbanisation de la région. Cet apport pourrait constituer le bruit de fond de la ville et provenir notamment des eaux de ruissellement urbaines.

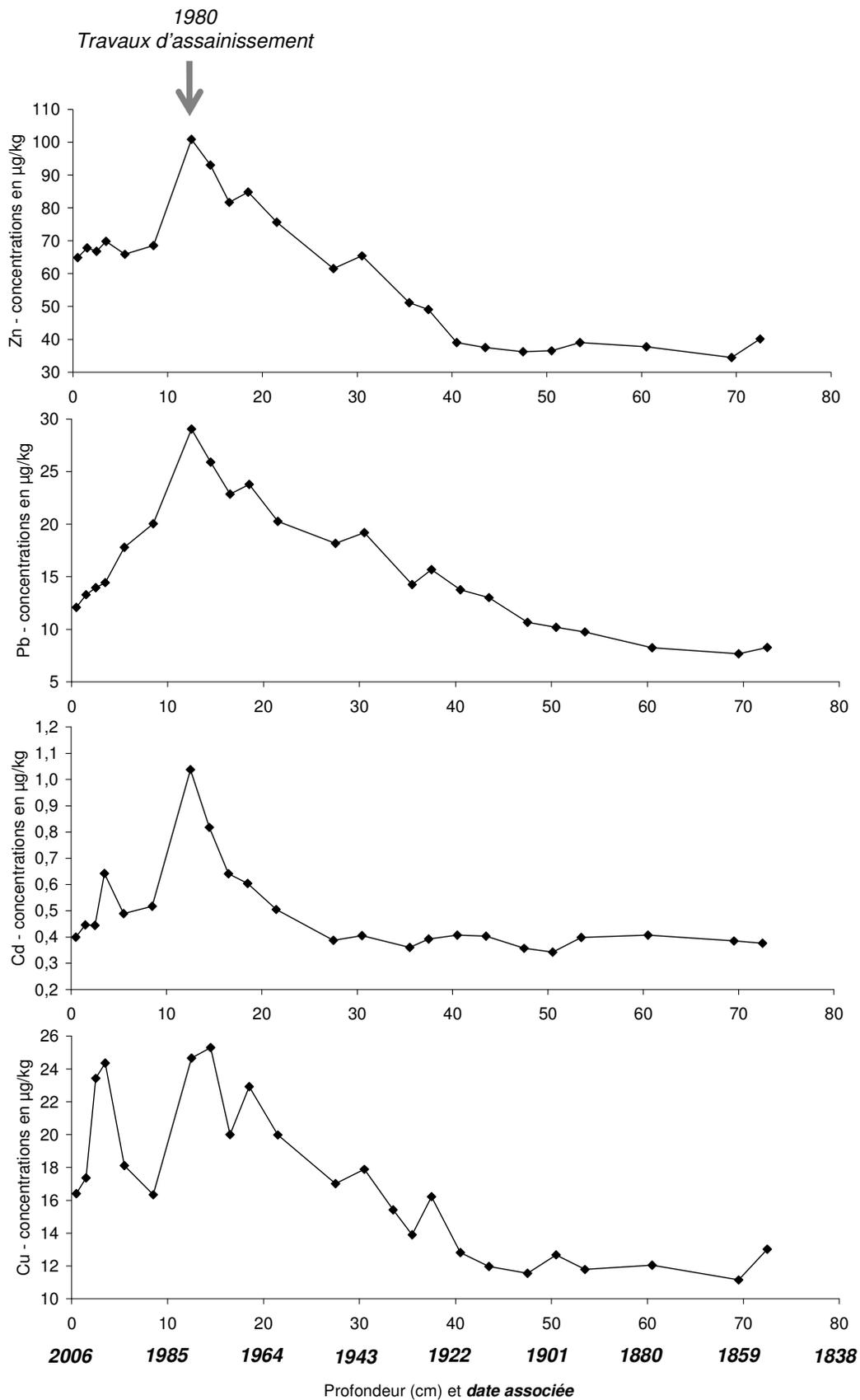


Figure 20: Profils de concentrations en Zn, Pb, Cd et Cu dans la carotte L4

Niveaux de contamination

Par rapport aux niveaux enregistrés dans d'autres lacs alpins (lac Léman, Constance, Zurich), les niveaux en éléments traces métalliques mesurés dans le lac du Bourget sont faibles (Tableau 13). Pour le Cd, le Cu et le Zn nous disposons uniquement des données de Von Gunten sur le lac Zurich comme élément de comparaison. Aux pics de contamination, les concentrations mesurées dans le lac Zurich sont supérieures d'un facteur 3 pour le Cu, 5 pour le Pb, 7 pour le Zn et 13 pour le Cd.

Sur toute la période étudiée, les concentrations en Cu, Cd, Zn et Pb mesurées dans les sédiments du Lac du Bourget sont inférieures aux concentrations produisant un effet probable (CEP) recommandée par le Canada pour la qualité des sédiments d'eau douce (Tableau 14). Il n'y a qu'au pic de contamination de la fin des années 1970 que les niveaux en Cd dépassent la valeur seuil produisant un effet (CSE).

Ces résultats indiquent que les sédiments du Lac du Bourget sont peu contaminés en éléments traces métalliques et ne présentent pas de risque sur le plan écotoxicologique.

Tableau 13: Concentrations en Cu, Cd, Pb et Zn (mg/kg) rapportés dans la littérature pour d'autres lacs alpins

Site	Prof. (cm)	Année	Concentrations en mg/kg				Références
			Cd	Cu	Pb	Zn	
Lac Léman (Baie de Vidy)	0,5	1997			124		(Monna et al. 1999)
	19,5	1971			301		
	40,5	1880			34		
Lac Constance	0,5	1994			24,6		(Kober et al. 1999)
	12	1960			172,9		
	42	1860			21,7		
Lac Zurich	0,3	1989	1,1	48	69	224	(von Gunten et al. 1997)
	7,4	1965	6,25	61	144	675	
	8,2	1962	13,4	78	104	587	
	47	1819	0,2	22	10	50	
Lac du Bourget Carotte L4	0,5	2005	0,4	16,4	12,1	64,85	Cette étude
	12,5	1980	1	24,7	29,05	100,85	
	43,5	1914	0,4	11,97	13	37,5	
	69,5	1860	0,4	11,1	7,7	34,5	

Tableau 14: Valeurs guides canadiennes en Cu, Pb et Zn (en mg/kg poids sec) pour la gestion des sédiments (BRGM 2000)

	Concentration seuil produisant un effet (CSE)	Concentration produisant un effet probable (CEP)
Cu	36	197
Zn	123	315
Pb	35	91
Cd	0,6	3,5

V.4 HAP, PCB et ETM : Extension spatiale de la contamination

V.4.1 Niveaux de concentrations : Qu'en est-il des autres carottes ?

Pour les HAP et les PCB, nous disposons des profils verticaux de concentrations pour 6 carottes dont 5 sont présentées dans les Figure 22 et Figure 21. Pour les métaux, les profils pour les 6 carottes sont présentés Figure 23.

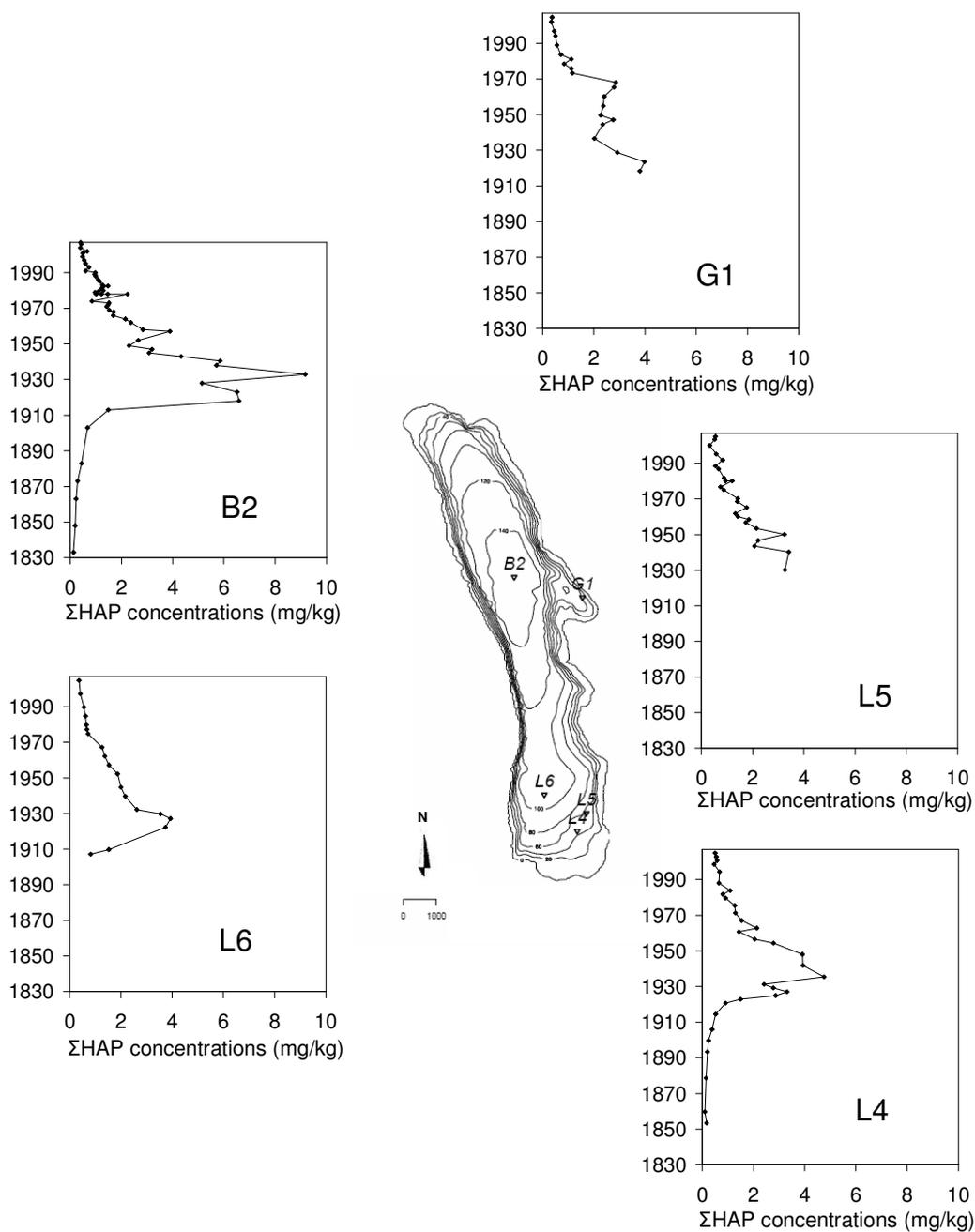


Figure 21: Profils verticaux de HAP dans le lac du Bourget

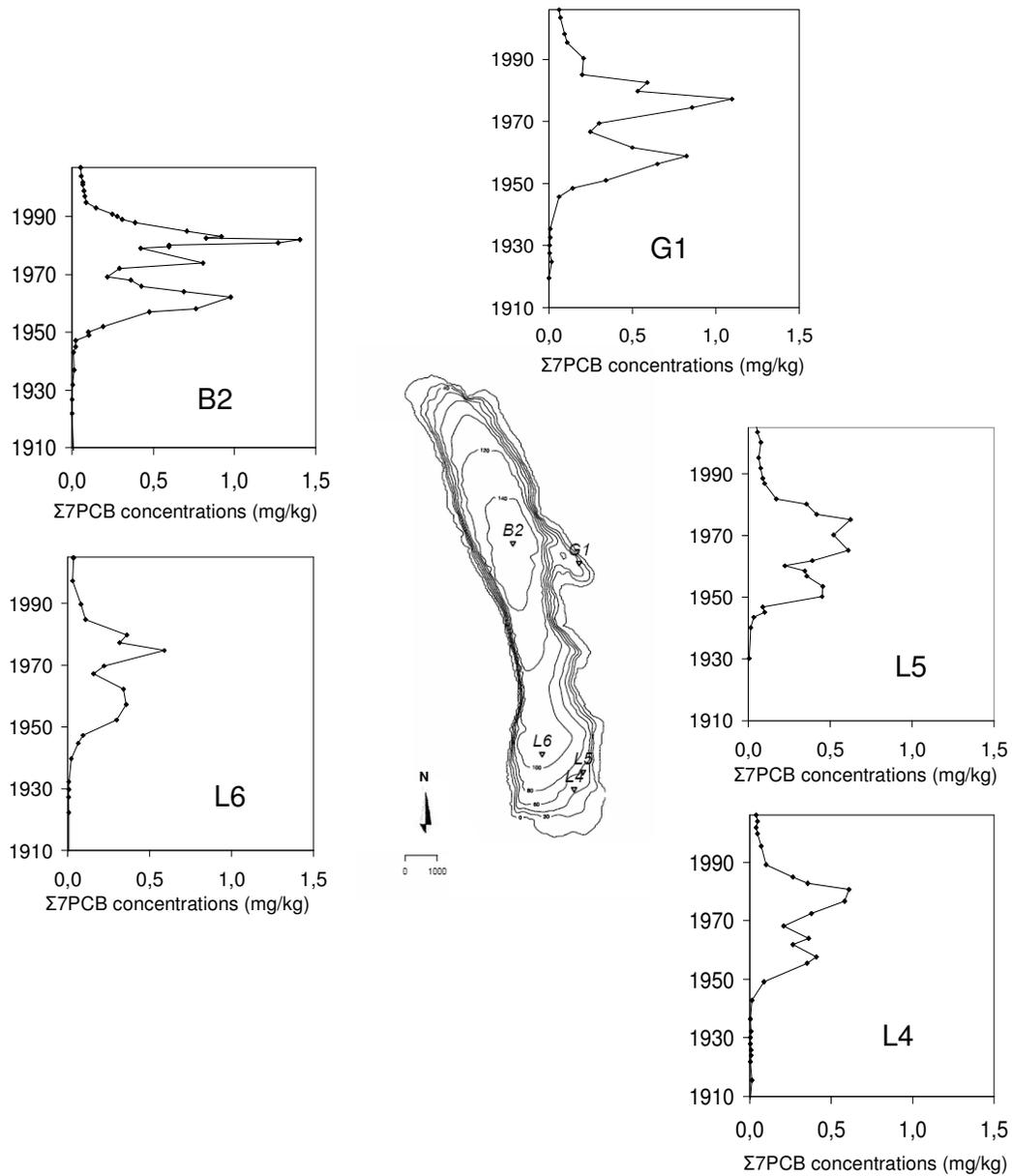


Figure 22: Profils verticaux de PCB dans le lac du Bourget

Globalement, les 5 sites présentent les mêmes tendances en HAP et en PCB. Cela est d'autant plus flagrant pour les PCB puisque la totalité du pic de PCB entre 1950 et 1980 est visible sur l'ensemble des carottes. Pour les HAP, toutes les carottes ne permettent pas de couvrir des périodes assez longues pour observer la montée du pic vers les années 1910. Toutefois sur l'ensemble des sites on observe la tendance à la diminution des apports en HAP depuis les années 1930 – 1940.

Il est intéressant de noter que la carotte G1 présente le même profil que les autres carottes, or nous avons initialement choisi ce site comme site de référence, hors influence urbaine. Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux PCB, on observe que les concentrations mesurées dans G1 sont supérieures à celles mesurées dans L4 et L5 qui se situent pourtant plus près de l'ancien site de « la Savoisiennne » et devraient être plus exposées à la contamination aux PCB.

Les niveaux de concentrations varient fortement d'un site à l'autre. Globalement, pour les PCB, les niveaux de concentrations sont plus forts en B2 et G1. Pour les HAP, le site B2 reste le plus contaminé. Sur les sites L6, L4 et L5, les pics sont moins marqués et semblent « atténué ». C'est probablement un effet de dilution : ces sites sont plus proche de l'exutoire de la Leysse et les taux de sédimentation sont plus forts que ceux mesurés en B2 et G1.

Les mêmes observations peuvent être faites pour les éléments traces métalliques. De manière générale, on observe les mêmes tendances sur l'ensemble des carottes mais avec des niveaux de concentrations différents.

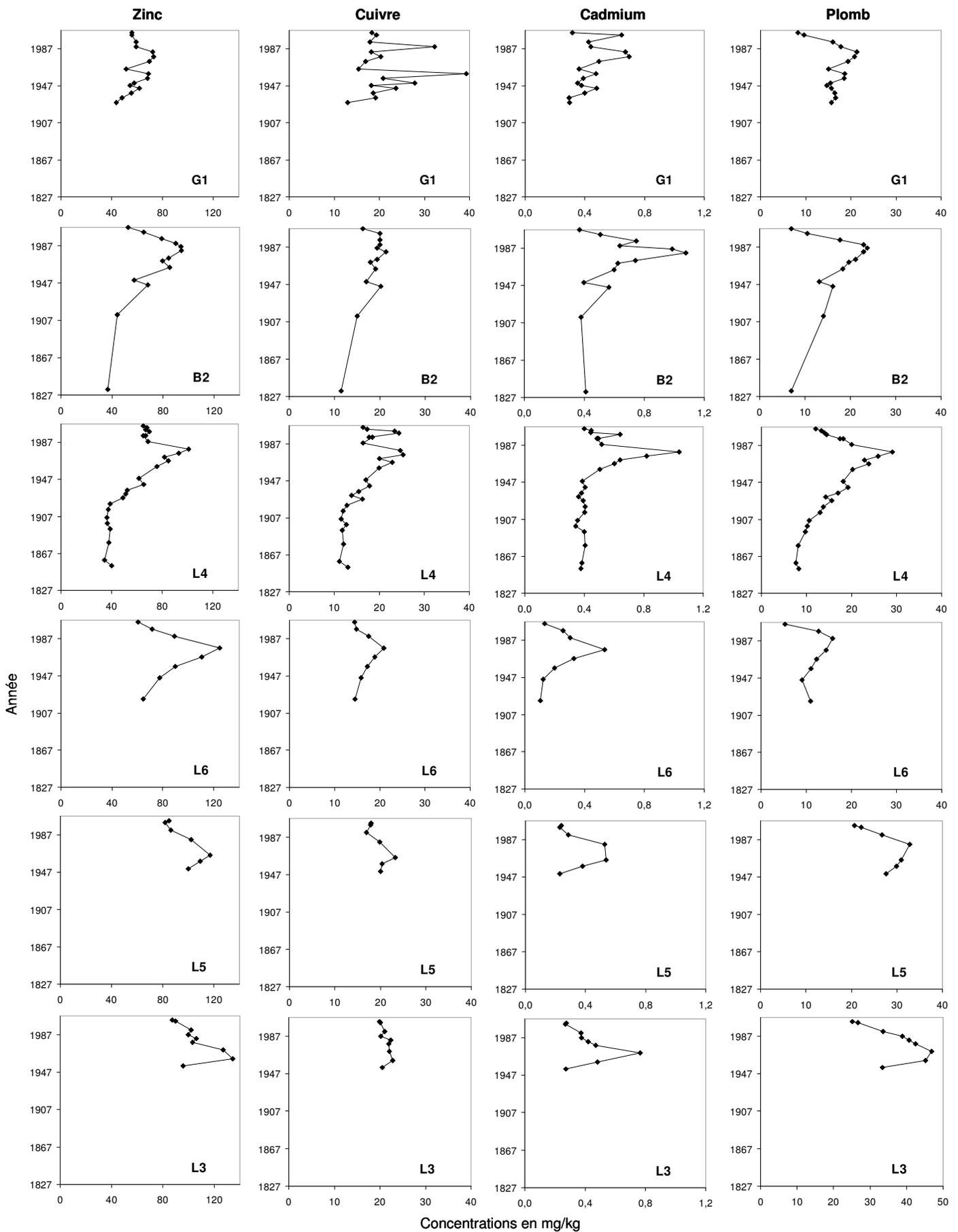


Figure 23: Profils verticaux de Zn, Cu, Cd et Pb dans le lac du Bourget

V.4.2 Flux de HAP et de PCB entrant dans le lac du Bourget

Afin de s'affranchir d'un effet de dilution ou de concentration lié aux différents taux de sédimentation observés sur les différents sites de carottages, nous avons calculé, pour les HAP et les PCB, les flux de contaminants déposés sur le lac du Bourget pour chaque tranche de sédiment (Tableau 15). Les flux Φ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$) ont été calculés à partir des concentrations mesurées C (mg/kg), du taux de sédimentation r (cm/an) et de la densité sèche des sédiments D (g/cm^3) :

$$\Phi = C \times r \times D$$

Pour les PCB, on constate que les flux sont comparables sur l'ensemble des sites. Le flux maximum en $\Sigma 7\text{PCB}$ correspondant au pic des apports des années 1975 est de $0,06 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$. Dans les sédiments de surface on mesure un flux moyen d'environ $0,012 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$. A partir de l'analyse de matières en suspension échantillonnées au moyen de trappes à sédiment, nous avons estimé le flux annuel en $\Sigma 7\text{PCB}$ à $0,008 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ pour l'année 2006. Intégré sur l'ensemble du lac, cela représente un apport de 3,4 kg de $\Sigma 7\text{PCB}$ pour l'année 2006. Converti en apport en PCB totaux à partir des profils Aroclor cela représente un apport en PCB totaux de 21 kg. A partir des flux de PCB calculés nous pouvons également estimer un stock de PCB accumulés dans le lac depuis 1940. En intégrant les profils de flux sur l'ensemble du lac, nous estimons le stock de 7PCB dans les sédiments du lac du Bourget à environ 1,5 tonnes. Converti en PCB totaux cela représente un stock d'environ 6 tonnes.

Pour les HAP, nous n'obtenons pas la même homogénéité au niveau des flux. En effet, en surface, les flux mesurés en L4 ($0,140 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$) sont 6 fois plus forts que ceux mesurés en B2 au centre du lac ($0,022 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$). Au pic de contamination des années 1930, c'est encore en L4 que les flux sont maximaux avec $1,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$. Sur les 4 carottes pour lesquelles nous avons calculés les flux de HAP, L4 est la plus exposée aux rejets urbains (dans le panache de propagation de la Leysse, en aval de la ville de Chambéry).

Tableau 15: Concentrations (mg/kg) et flux ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$) en PCB et en HAP dans les carottes de sédiments du lac du Bourget

	profondeur (cm)	année	densité (g/cm ³)	tx de séd. (cm/an)	$\Sigma 7\text{PCB}$ (mg/kg)	Flux $\Sigma 7\text{PCB}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$)	ΣHAP (mg/kg)	flux ΣHAP ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$)
carotte G1 - Baie de Grésine	0,5	2005	0,37		0,063	0,009	0,456	0,063
	3,5	1997	0,38		0,093	0,013	0,605	0,087
	6,5	1989	0,40		0,206	0,032	0,694	0,107
	8,5	1984	0,42		0,200	0,032	0,850	0,135
	9,5	1981	0,39		0,591	0,088	1,550	0,231
	10,5	1979	0,39		0,532	0,079	1,041	0,155
	11,5	1976	0,41		1,097	0,171	1,324	0,207
	14,5	1968	0,50	0,38	0,299	0,056	3,659	0,690
	17,5	1960	0,47		0,498	0,089	2,872	0,514
	18,5	1958	0,46		0,825	0,145	-	-
	19,5	1955	0,47		0,649	0,116	2,938	0,526
	21,5	1950	0,49		0,340	0,063	2,881	0,537
	22,5	1947	0,48		0,143	0,026	3,734	0,680
	23,5	1944	0,46		0,062	0,011	2,770	0,487
27,5	1934	0,62		0,011	0,003	2,385	0,558	
33,5	1918	0,62		0,005	0,001	4,366	1,024	
carotte L4	0,5	2005	0,43		0,039	0,008	0,689	0,140
	2,5	2001	0,46		0,041	0,009	0,747	0,164
	5,5	1994	0,54		0,089	0,023	0,879	0,226
	10,5	1984	0,50		0,266	0,063	1,279	0,303
	12,5	1980	0,53		0,609	0,154	1,060	0,268
	14,5	1975	0,54		0,580	0,150	1,662	0,428
	16,5	1971	0,55		0,376	0,098	1,733	0,449
	18,5	1967	0,52		0,210	0,051	1,916	0,469
	20,5	1963	0,55		0,359	0,093	2,738	0,710
	23,5	1957	0,60		0,408	0,116	2,564	0,730
	24,5	1954	0,58	0,475	0,353	0,098	3,595	0,998
	27,5	1948	0,59		0,087	0,024	5,359	1,501
	33,5	1935	0,66		0,004	0,001	6,028	1,882
	35,5	1931	0,70		0,010	0,003	3,016	1,000
	38,5	1925	0,73		0,009	0,003	3,522	1,220
	39,5	1923	0,72		0,010	0,004	1,938	0,664
	40,5	1921	0,71		0,005	0,002	1,019	0,342
	43,5	1914	0,69		0,014	0,005	0,570	0,188
50,5	1900	0,74		0,004	0,001	0,313	0,111	
60,5	1879	0,70		0,003	0,001	0,175	0,059	
72,5	1853	0,74		0,002	0,001	0,215	0,076	
carotte B2	0,2	2007	0,14	0,4	0,052	0,003	0,403	0,022
	1,7	2004	0,14	0,5	0,059	0,004	0,388	0,027
	4,5	1999	0,20	0,5	0,075	0,008	0,463	0,047
	8,35	1990	0,28	0,7	0,280	0,055	0,929	0,182
	9,7	1988	0,25	0,4	0,387	0,038	0,945	0,093
	11	1985	0,26	0,4	0,705	0,073	1,180	0,121
	12,25	1982	0,21	0,5	1,404	0,148	1,100	0,116
	17,5	1978	0,25	0,25	1,046	0,066	1,422	0,089
	19,25	1972	0,29	0,5	0,292	0,042	1,506	0,217
	22,75	1958	0,27	0,5	0,761	0,104	2,837	0,389
	25,85	1950	0,28	0,7	0,102	0,020	2,587	0,501
	29,25	1943	0,34	0,36	0,010	0,001	4,327	0,523
	31,5	1937	0,49	0,36	0,007	0,001	9,175	1,613
	32,5	1934	0,46	0,36	0,006	0,001	5,145	0,856
	34,5	1928	0,52	0,36	0,013	0,002	6,590	1,233
	36	1924	0,54	0,36	0,007	0,001	1,486	0,291
38	1919	0,54	0,36	0,014	0,003	0,682	0,133	
46,5	1895	0,54	0,36	0,004	0,001	0,229	0,045	
52,5	1878	0,57	0,36	0,004	0,001	0,134	0,027	
carotte L6	0,5	2005	0,37		0,035	0,005	0,453	0,067
	3,5	1997	0,55		0,030	0,007	0,574	0,126
	6,5	1990	0,46		0,080	0,015	0,732	0,135
	8,5	1985	0,45		0,109	0,020	0,697	0,126
	10,5	1980	0,45		0,361	0,065	0,749	0,135
	12,5	1975	0,41		0,589	0,097	0,910	0,149
	15,5	1967	0,41		0,158	0,026	1,650	0,271
	19,5	1957	0,46	0,4	0,357	0,066	1,984	0,365
	24,5	1945	0,48		0,064	0,012	2,730	0,524
	26,5	1940	0,47		0,021	0,004	2,966	0,558
	30,5	1930	0,58		0,007	0,002	3,977	0,923
	31,5	1927	0,58		0,005	0,001	5,108	1,185
	33,5	1922	0,59		0,006	0,001	4,870	1,149
39,5	1907	0,60		0,005	0,001	0,970	0,233	

Conclusion

On constate une forte contamination aux PCB dans les sédiments du lac du Bourget. Les profils chronologiques obtenus sont semblables à ceux rapportés dans la littérature et traduisent une contamination mondiale aux PCB. Celle-ci est aujourd'hui bien documentée à travers l'étude d'archives environnementales diverses (carottes de sédiments lacustres et marins, de tourbes, de glace...). Les profils de PCB sont liés à l'histoire de la production industrielle et de l'utilisation de ces composés. Toutefois les concentrations particulièrement fortes mesurées dans les sédiments du Lac du Bourget indiquent une contamination locale et non une pollution atmosphérique à longue distance. La source supposée de cette contamination serait l'ancienne usine de transformateur électrique « La Savoisienne », située proche d'Aix les Bains. Cette piste reste à conforter.

Les pics de PCB se situent en profondeur, entre 10 et 20 cm sous l'interface eau-sédiment. Deux pics ont été mesurés correspondant à la fin des années 1950 et à 1975. En surface, malgré l'interdiction d'utilisation et de production des PCB depuis maintenant plus de 20 ans, on observe encore des apports récents dans le lac. Ces apports semblent être constants depuis une dizaine d'années et proviennent probablement de la remise en circulation de PCB à partir de sites anciennement contaminés. Le flux de PCB calculé pour l'année 2006 et intégré sur l'ensemble du lac (surface de $42.57 \cdot 10^6 \text{ m}^2$) représentent un apport de 3,4 kg de $\Sigma 7\text{PCB}$ dans le lac du Bourget. Converti en apport en *PCB totaux* à partir des profils Aroclor cela représente un apport en PCB de 21 kg. A partir des flux de PCB calculés nous pouvons également essayer d'estimer un stock de PCB accumulés dans le lac depuis 1940. En intégrant les profils de flux sur l'ensemble du lac, nous estimons le stock de $\Sigma 7\text{PCB}$ dans les sédiments du lac du Bourget à 1,5 tonnes soit 6 tonnes en *PCB totaux*.

Les niveaux de concentrations mesurés sur l'ensemble des sites traduit une faible contamination au HAP des sédiments du Lac du Bourget. Le pic de HAP a eu lieu au début du XXème siècle (1925) et depuis les apports dans le lac diminuent. Contrairement à ce qui a été observé dans certains lacs américains sous influence urbaine (VanMeter and Mahler 2005), nous n'observons pas de « montée » liée au trafic automobile dans les sédiments de surface, malgré la construction en 1973 de l'autoroute A43 reliant Lyon à Modane en passant par Chambéry. La contamination aux HAP du début du siècle semble liée à l'industrialisation de la région lors de la Seconde Révolution Industrielle et à la combustion du charbon. Les deux centrales thermiques situées sur le bassin versant du lac (Aix les Bains et Chambéry) ont probablement été également une source importante d'apport en HAP dans le lac.

Le profil de PBDE réalisé en B2 et couvrant les 20 dernières années est dominé par le BDE209, composé majoritaire du DécaBDE, mélange commercial aujourd'hui le plus largement produit et utilisé. Les niveaux de concentrations en PBDE sont relativement bas, cependant on observe une tendance très nette à l'augmentation des apports en BDE209 au cours des 20 dernières années. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse d'une contamination mondiale aux PBDE, ces derniers étant parfois qualifiés de « PCB du XIXème siècle ».

Le début des apports en Cu, Cd, Pb et Zn dans le lac du Bourget semble également lié à l'histoire industrielle de la région. On observe une augmentation des concentrations au début du XXème avec quelques variantes suivant les éléments. Par contre, pour tous les éléments, les apports diminuent simultanément à partir de 1980 avec la mise en place du collecteur général acheminant les eaux usées des différentes stations d'épurations du bassin vers le Rhône via le tunnel du Mont du Chat. Or en France, le Pb d'origine atmosphérique lié à l'utilisation de l'essence plombée diminue seulement à partir de 1990. Cela semblerait indiquer que les rejets d'eaux usées étaient les principales sources de métaux dans le lac.

Toutefois, malgré la nette diminution des apports en ETM dans le lac du Bourget depuis 1980, on ne retrouve pas les valeurs préindustrielles dans les sédiments de surface. Pour le Zn, le Cu et le Pb, les apports récents dans le lac du Bourget sont supérieurs à la période préindustrielle, c'est-à-dire avant l'urbanisation de la région. Ces apports pourraient constituer le bruit de fond de la ville et provenir notamment des eaux de ruissellement urbaines.

Références

- Anyakora, C., A. Ogbeche, P. Palmer, H. Coker, G. Ukpo, and C. Ogah. 2005. GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. *Chemosphere* **60**:990-997.
- Arnaud, F. 2003. Signature climatique et anthropique dans les sédiments holocènes des lacs du Bourget et d'Anterne (NO des Alpes) – paléohydrologie et contamination au plomb. Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille.
- Arnaud, F. 2005. Discriminating bio-induced and detrital sedimentary processes from particle size distribution of carbonates and non-carbonates in hard water lake sediments. *Journal of Paleolimnology* **34**:519-526.
- Arnaud, F., M. Revel-Rolland, D. Bosch, T. Winiarski, M. Desmet, N. Tribovillard, and N. Givelet. 2004. A 300 year history of lead contamination in northern French Alps reconstructed from distant lake sediment records. *Journal of environmental Monitoring*:448-456.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe. 1996. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement V : IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment* **30**:3903-3904.
- ATSDR. 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.
- Babut, M., and C. Miège. 2007. Contaminations des poissons et des sédiments du Rhône par les polychlorobiphényles - synthèse des données recueillies en 2005-2006. Cemagref.
- Bachoc, A., G. Chebbo, and J.-M. Mouchel. 1992. La pollution des rejets pluviaux urbains: son importance, ses caractéristiques, quelques éléments sur son origine et son interception. *in* P. d. l'ENPC, editor. Rejets urbains par temps de pluie: pollutions et nuisances. Sous la direction de B. Tassin et D. Thévenot.
- Barbante, C., M. Schwikowski, T. Doring, H. W. Gaggeler, U. Schotterer, L. Tobler, K. VandeVelde, C. Ferrari, G. Cozzi, A. Turetta, K. Rosman, M. Bolshov, G. Capodaglio, P. Cescon, and C. Boutron. 2004. Historical Record of European Emissions of Heavy Metals to the Atmosphere Since the 1650s from Alpine Snow/Ice Cores Drilled near Monte Rosa. *Environ. Sci. Technol.* **38**:4085-4090.
- Beck, M. B. 2005. Vulnerability of water quality in intensively developing urban watersheds. *Environmental Modelling & Software* **20**:381-400.
- Borja, J., D. M. Taleon, J. Auresenia, and S. Gallardo. 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* **40**:1999-2013.
- Bournet, P.-E. 1996. Contribution à l'étude hydrodynamique et thermique du lac du Bourget. Thèse de doctorat. Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts.
- Breivik, K., A. Sweetman, J. M. Pacyna, and K. C. Jones. 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners -- a mass balance approach: 1. Global production and consumption. *The Science of The Total Environment* **290**:181-198.
- Brubaker, W. W., and R. A. Hites. 1998. OH Reaction Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *J. Phys. Chem. A* **102**:915-921.
- Carpentier, S., R. Moilleron, C. Beltran, D. Herve, and D. Thevenot. 2002. Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *Science of The Total Environment* **299**:57-72.
- Castro-Jiménez, J., G. Mariani, S. J. Eisenreich, E. H. Christoph, G. Hanke, E. Canuti, H. Skejo, and G. Umlauf. 2008. Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PCDD/F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system. *Chemosphere* **In Press, Corrected Proof**.

- Chapron, E. 1999. Contrôles climatiques et sismo-tectonique de la sédimentation lacustre dans l'avant pays alpin (lac du Bourget). Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier. Grenoble.
- Chapron, E., M. Desmet, T. De Putter, M. F. Loutre, C. Beck, and J. F. Deconinck. 2001. Climatic variability in the northwestern Alps, France, as evidence by 600 years of terrigenous sedimentation in Lake Le Bourget. *The Holocene* **12**:177-185.
- Chavouet, J.-M., and J.-C. Fanouillet. 2000. Forte extension des villes entre 1990 et 1999. *in* INSEE Première.
- Chebbo, G., J.-M. Mouchel, A. Saget, and M. Gousailles. 1995. La pollution des rejets urbains de temps de pluie: flux, nature et impacts. *TSM* **11**:786 - 806.
- Couillard, Y., M. Courcelles, A. Cattaneo, and S. Wunsam. 2004. A test of the integrity of metal records in sediment cores based on the documented history of metal contamination in Lac Dufault (Québec, Canada). *Journal of Paleolimnology* **32**:149-162.
- Cousins, I. T., A. J. Beck, and K. C. Jones. 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *The Science of The Total Environment* **228**:5-24.
- Coutellier, A. 2003. L'artificialisation s'étend sur tout le territoire. Les données de l'environnement **80**.
- Covaci, A., A. Gheorghe, S. Voorspoels, J. Maervoet, E. Steen Redeker, R. Blust, and P. Schepens. 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environment International* **31**:367-375.
- Darnerud, P. O. 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International* **29**:841-853.
- Davis, A. P., M. Shokouhian, and S. Ni. 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* **44**:997-1009.
- Davis, J. A., F. Hetzel, J. J. Oram, and L. J. McKee. 2007. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay. *Environmental Research* **105**:67-86.
- Eisenreich, S. J., P. D. Capel, J. A. Robbins, and R. Bourdonnière. 1989. Accumulation and Diagenesis of Chlorinated Hydrocarbons in Lacustrine Sediments. *Environmental science and technology* **23**:1116 - 1126.
- Eriksson, E., A. Baun, P. Steen, and M. A. Ledin. 2008. Slection of priority pollutants in the DayWater project. Pages 298 *in* D. R. Thevenot, editor. DayWater: an Adaptative Decision Support System for Urban Stormwater Management. IWA Publishing.
- Field, J. A., and R. Sierra-Alvarez. 2008. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution* **155**:1-12.
- Fowles, J., A. Fairbrother, L. Baecher-Steppan, and N. Kerkvliet. 1994. Immunologic and endocrine effects of the flame-retardant pentabromodiphenyl ether in mice. *Toxicol. Sci.* **86**:49-61.
- Fox, W. M., M. S. Johnson, S. R. Jones, R. T. Leah, and D. Copplestone. 1999. The use of sediment cores from stable and developing salt marshes to reconstruct historical contamination profiles in the Mersey Estuary, UK. *Marine Environmental Research* **47**:311-329.
- Frignani, M., L. G. Bellucci, C. Carraro, and S. Raccanelli. 2001. Polychlorinated biphenyls in sediments of the Venice Lagoon. *Chemosphere* **43**:567-575.
- Frignani, M., L. G. Bellucci, M. Favotto, and S. Albertazzi. 2005. Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon. *Environment International* **31**:1011-1022.
- Gallon, C., A. Tessier, C. Gobeil, and L. Beaudin. 2005. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**:3199-3210.

- Garnaud, S. 1999. Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de Doctorat. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Goldberg, E. D. 1963. Geochronology of lead-210. Pages 121-131 in Symposium on radioactive dating. Radioactive dating, Athènes.
- Golden, K., C. Wong, J. Jeremiason, S. Eisenreich, G. Sanders, J. Hallgren, D. Swackhamer, D. Engstrom, and D. Long. 1993. Accumulation and preliminary inventory of organochlorines in great lakes sediments. *Water Science and Technology* **28**:19-31.
- Grimalt, J. O., B. L. van Drooge, A. Ribes, P. Fernandez, and P. Appleby. 2004a. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. *Environmental Pollution* **131**:13-24.
- Grimalt, J. O., B. L. van Drooge, A. Ribes, R. M. Vilanova, P. Fernandez, and P. Appleby. 2004b. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere* **54**:1549-1561.
- Gromaire-Mertz, M.-C. 1998. Pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire - Caractéristiques et origines. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Hites, R. A., and L. Y. Zhu. 2005. Brominated Flame Retardants in Sediment Cores from Lakes Michigan and Erie. *Environ. Sci. Technol.* **39**:5904-5904.
- Hubault, E. 1947. Annales de l'Ecole Nationale des Eaux et Forêts et de la station de recherches et expériences, Paris.
- IFEN. 2008. Emissions nationales de métaux lourds dans l'air : mercure, cadmium, plomb. Institut français de l'environnement.
- INERIS. 2003. Le zinc et ses dérivés, fiche de données toxicologiques et environnementales. Institut National de l'Environnement Industriel et Urbain.
- Isosaari, P., H. Pajunen, and T. Vartiainen. 2002. PCDD/F and PCB history in dated sediments of a rural lake. *Chemosphere* **47**:575-583.
- Jacquet, S., J.-F. Briand, C. Lebouranger, C. Avois-Jacquet, L. Oberhaus, B. Tassin, B. Vincon-Leite, G. Paolini, J.-C. Druart, O. Anneville, and J.-F. Humbert. 2005. The proliferation of the toxic cyanobacterium *Planktothrix rubescens* following restoration of the largest natural French lake (Lac du Bourget). *Harmful Algae* **4**:651-672.
- Jeng, H. A. C., A. J. Englande, R. M. Baker, and H. B. Bradford. 2005. Impact of urban stormwater runoff on estuarine environmental quality. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **63**:513-526.
- Jensen, S., A. G. Johnels, M. Olsson, and G. Otterlind. 1969. DDT and PCB in Marine Animals from Swedish Waters. *Nature* **224**:247 - 250.
- Johannessen, S. C., R. W. Macdonald, C. A. Wright, B. Burd, D. P. Shaw, and A. van Roodselaar. 2008. Joined by geochemistry, divided by history: PCBs and PBDEs in Strait of Georgia sediments. *Marine Environmental Research* **In Press, Corrected Proof**.
- Kannan, K., B. Johnson-Restrepo, S. S. Yohn, J. P. Giesy, and D. T. Long. 2005. Spatial and Temporal Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Michigan Inland Lakes. *Environ. Sci. Technol.* **39**:4700-4706.
- Kober, B., M. Wessels, A. Bollhöfer, and A. Mangini. 1999. Pb isotopes in sediments of Lake Constance, Central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**:1293-1303.
- Law, R. J., C. R. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, and C. A. de Wit. 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* **64**:187-208.
- Lee, P.-K., Y.-H. Yu, S.-T. Yun, and B. Mayer. Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments. *Chemosphere* **In Press, Corrected Proof**.

- Legret, M., and C. Pagotto. 1999. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *The Science of The Total Environment* **235**:143-150.
- Li, X., C.-s. Poon, and P. S. Liu. 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry* **16**:1361-1368.
- Lilienthal, H., A. Hack, A. Roth-Harer, S. Grande, and C. Talsness. 2006. Effects of developmental exposure to 2,2 ,4,4 ,5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids, sexual development, and sexually dimorphic behavior in rats. *Environ. Health Perspect.* **114**:194-201.
- Lima, A. L. C., T. I. Eglinton, and C. M. Reddy. 2003. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environmental Science & Technology* **37**:53-61.
- Macdonald, R. W., L. A. Barrie, T. F. Bidleman, M. L. Diamond, D. J. Gregor, R. G. Semkin, W. M. J. Strachan, Y. F. Li, F. Wania, M. Alae, L. B. Alexeeva, S. M. Backus, R. Bailey, J. M. Bewers, C. Gobeil, C. J. Halsall, T. Harner, J. T. Hoff, L. M. M. Jantunen, W. L. Lockhart, D. Mackay, D. C. G. Muir, J. Pudykiewicz, K. J. Reimer, J. N. Smith, G. A. Stern, W. H. Schroeder, R. Wagemann, and M. B. Yunker. 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *The Science of The Total Environment* **254**:93-234.
- Mackay, D. 1979. Finding fugacity feasible. *Environmental Science and Technology* **13**:1218-1223.
- Marsalek, J., Q. Rochfort, T. Mayer, M. Servos, B. Dutka, and B. Brownlee. 1999. Toxicity testing for controlling urban wet-weather pollution: advantages and limitations. *Urban Water* **1**:91-103.
- MEDD, and ADEME. 2003. Plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB et PBT. Ministère de l'écologie et du développement durable Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.
- Mieusset, R. 2006. Impact des xénoestrogènes sur la reproduction. *Médecine de la reproduction* **8**.
- Monna, F., J. Dominik, J.-L. Loizeau, M. Pardos, and P. Arpagaus. 1999. Origin and Evolution of Pb in Sediments of Lake Geneva (Switzerland-France). Establishing a Stable Pb Record. *Environ. Sci. Technol.* **33**:2850-2857.
- Morselli, L., M. Bartoli, B. Brusori, and F. Passarini. 2002a. Application of an integrated environmental monitoring system to an incineration plant. *The Science of The Total Environment* **289**:177-188.
- Morselli, L., F. Passarini, and M. Bartoli. 2002b. The environmental fate of heavy metals arising from a MSW incineration plant. *Waste Management* **22**:875-881.
- Moscariello, A., A. M. Schneider, and M. L. Filippi. 1998. Late glacial and early Holocene palaeoenvironmental changes in Geneva Bay (Lake Geneva, Switzerland). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **140**:51-73.
- Murakami, T., and E. Nakamura. 1990. Heavy metal characteristics of stormwater runoff. Pages 433 - 438 in 5th international conference on Urban Storm Drainage, Osaka.
- Ollivon, D., B. Garban, M. Blanchard, M. J. Teil, A. M. Carru, C. Chesterikoff, and M. Chevreuil. 2002. Vertical Distribution and Fate of Trace Metals and Persistent Organic Pollutants in Sediments of the Seine and Marne Rivers (France). *Water, Air, & Soil Pollution* **134**:57-79.
- Pereira, W. E., F. D. Hostettler, S. N. Luoma, A. van Geen, C. C. Fuller, and R. J. Anima. 1999. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry* **64**:99-113.
- Quantin, C., E. J. Joner, J. M. Portal, and J. Berthelin. 2005. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environmental Pollution* **134**:315-322.

- Rahman, F., K. H. Langford, M. D. Scrimshaw, and J. N. Lester. 2001. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *The Science of The Total Environment* **275**:1-17.
- Renberg, I., R. Bindler, and M.-L. Brännvall. 2001. Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Holocene* **11**:511-516.
- Revel-Rolland, M., F. Arnaud, E. Chapron, M. Desmet, N. Givelet, C. Alibert, and M. McCulloch. 2005. Sr and Nd isotopes as tracers of clastic sources in Lake Le Bourget sediment (NW Alps, France) during the Little Ice Age: Palaeohydrology implications. *Chemical Geology* **224**:183-200.
- Rocher, V. 2003. Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Université Paris XII Val de Marne.
- Sakurai, T., N. Suzuki, S. Masunaga, and J. Nakanishi. 1998. Origin attribution of polychlorinated dibenzo p-dioxins and dibenzofurans in sediment and soil from a Japanese freshwater lake area through congener-specific data analysis. *Chemosphere* **37**:2211-2224.
- Sanders, G., K. C. Jones, J. Hamilton-Taylor, and H. Dorr. 1995. PCB and PAH fluxes to a dated UK peat core. *Environmental Pollution* **89**:17-25.
- Sanders, G., K. C. Jones, and A. J. Shine. 1993. The use of a sediment core to reconstruct the historical input of contaminants to Loch Ness: PCBs and PAHs. *The Scottish Naturalist* **105**:87 - 111.
- Schneider, A. R., H. M. Stapleton, J. Cornwell, and J. E. Baker. 2001. Recent Declines in PAH, PCB, and Toxaphene Levels in the Northern Great Lakes As Determined from High Resolution Sediment Cores. *Environ. Sci. Technol.* **35**:3809-3815.
- Shotyk, W., D. Weiss, P. G. Appleby, A. K. Cheburkin, R. Frei, M. Gloor, J. D. Kramers, S. Reese, and W. O. V. D. Knaap. 1998. History of atmospheric lead deposition since 12,370 ¹⁴C yr BP from a peat bog, Jura mountains, Switzerland. *Science* **281**:1635-1640.
- Song, W., J. C. Ford, A. Li, N. C. Sturchio, K. J. Rockne, D. R. Buckley, and W. J. Mills. 2005a. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Sediments of the Great Lakes. 3. Lakes Ontario and Erie. *Environ. Sci. Technol.* **39**:5600-5605.
- Song, W., A. Li, J. C. Ford, N. C. Sturchio, K. J. Rockne, D. R. Buckley, and W. J. Mills. 2005b. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Sediments of the Great Lakes. 2. Lakes Michigan and Huron. *Environ. Sci. Technol.* **39**:3474-3479.
- Song, W. L., J. C. Ford, A. Li, W. J. Mills, D. R. Buckley, and K. J. Rockne. 2004. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the great lakes. 1. Lake superior. *Environmental Science & Technology* **38**:3286-3293.
- Stoker, T. E., S. C. Laws, K. M. Crofton, J. M. Hedge, J. M. Ferrell, and R. L. Cooper. 2004. Assessment of DE-71, a Commercial Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Mixture, in the EDSP Male and Female Pubertal Protocols 10.1093/toxsci/kfh029. *Toxicol. Sci.* **78**:144-155.
- Vane, C. H., I. Harrison, and A. W. Kim. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. *Science of The Total Environment* **374**:112-126.
- VanMeter, P. C., and B. J. Mahler. 2005. Trends in Hydrophobic Organic Contaminants in Lake Sediments Across the United States, 1970-2001. *Environmental Science and Technology* **39**:5567-5574.
- Vartiainen, T., J. Mannio, and M. Korhonen. 1997. Levels of PCDD, PCDF and PCB in dated lake sediments in subarctic Finland. *Chemosphere* **34**:1341-1350.
- von Gunten, H. R., M. Sturm, and R. N. Moser. 1997. 200-Year Record of Metals in Lake Sediments and Natural Background Concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **31**:2193-2197.

- Walsh, C. T., H. H. Sandstead, A. S. Prasad, P. M. Newberne, and P. J. Fraker. 1994. Zinc: health effects and research priorities for the 1990s. *Environ Health Perspectives* **102**:5-46.
- Wania, F., and C. B. Dugani. 2003. Assessing the long range transport of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. *Environmental Toxicology and Chemistry*:1252-1261.
- Wei, S., Y. Wang, J. C. W. Lam, G. J. Zheng, M. K. So, L. W. Y. Yueng, Y. Horii, L. Q. Chen, H. Yu, N. Yamashita, and P. K. S. Lam. 2008. Historical trends of organic pollutants in sediment cores from Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* **57**:758-766.
- Xanthopoulos, C., and H. Herman. 1992. Sources of pollution of stormwater runoff from urban areas. Pages 43 - 53 *in* Novatech proceedings.
- Yamashita, N., K. Kannan, T. Imagawa, D. L. Villeneuve, S. Hashimoto, A. Miyazaki, and J. P. Giesy. 2000. Vertical Profile of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Naphthalenes, Biphenyls, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Alkylphenols in a Sediment Core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Science and Technology* **34**:3560-3567.
- Yunker, M. B., and R. W. Macdonald. 2003. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry* **34**:1429-1454.
- Zegers, B. N., W. E. Lewis, K. Booij, R. H. Smittenberg, W. Boer, J. De Boer, and J. P. Boon. 2003. Levels of polybrominated diphenyl ether flame retardants in sediment cores from Western Europe. *Environmental Science & Technology* **37**:3803-3807.
- Zennegg, M., M. Kohler, P. C. Hartmann, M. Sturm, E. Gujer, P. Schmid, A. C. Gerecke, N. V. Heeb, H.-P. E. Kohler, and W. Giger. 2007. The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere* **67**:1754-1761.
- Zhou, T., M. M. Taylor, M. J. DeVito, and K. M. Crofton. 2002. Developmental Exposure to Brominated Diphenyl Ethers Results in Thyroid Hormone Disruption [10.1093/toxsci/66.1.105](https://doi.org/10.1093/toxsci/66.1.105). *Toxicol. Sci.* **66**:105-116.
- Zhu, L. Y., and R. A. Hites. 2005. Brominated Flame Retardants in Sediment Cores from Lakes Michigan and Erie. *Environ. Sci. Technol.* **39**:3488-3494.

Annexe 1 : Méthodologie

1 Le sous échantillonnage et la conservation des échantillons

Après prélèvement, au laboratoire, les carottes sont ouvertes en deux dans le sens de la longueur. Le tube de carottage est découpé des deux côtés au moyen d'une petite scie circulaire électrique de type Dremel. On insère ensuite dans la carotte, via les ouvertures ainsi créées, deux fines plaques en plexiglas. Il n'y a plus qu'à les séparer et les faire glisser délicatement le long des deux demi carottes ainsi obtenues (Figure 1).

La demi carotte utilisée pour la caractérisation des sédiments (granulométrie et COP) est conservée en chambre froide à 4°C. L'autre demi carotte est sous échantillonnée pour les analyses de polluants organiques, métalliques et pour la datation.

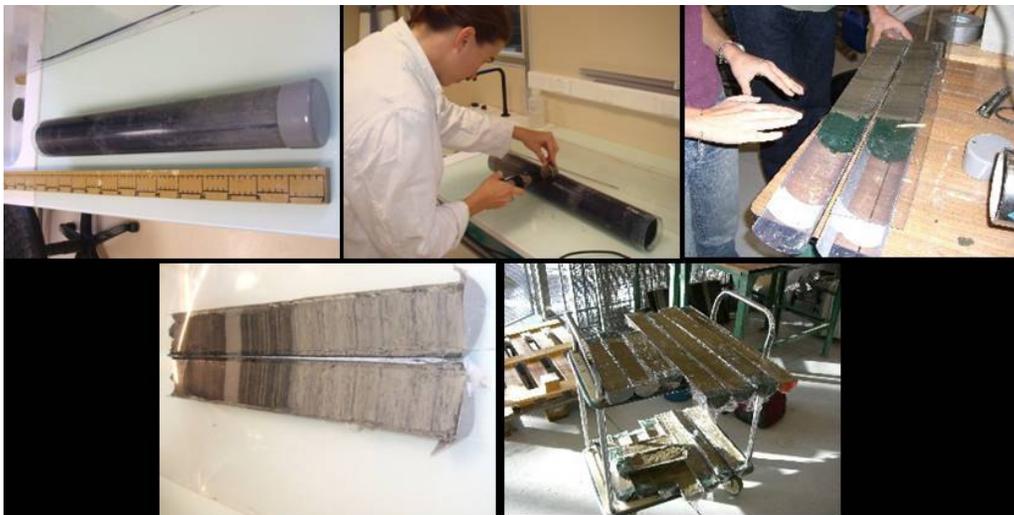


Figure 1: Après le carottage, la découpe de la carotte au laboratoire.

A part pour la carotte B2, nous avons opté pour un sous échantillonnage systématique centimétrique. En effet, la partie supérieure de la carotte B2 correspondant à l'unité eutrophisée (partie noire) présentait une lamination régulière (rythmites claires et sombres correspondant à des varves). Nous avons donc opté pour un sous échantillonnage stratigraphique basé sur l'observation de ces varves. Dans la partie grise située en dessous de l'unité eutrophisée, nous avons adopté un sous échantillonnage centimétrique.

Les échantillons obtenus sont conservés dans des piluliers en verre brun (pour limiter la photo dégradation des composés, notamment les HAP) et directement placés au congélateur (-20°C) afin de limiter l'évolution de l'échantillon pour les polluants organiques (semi volatiles pour la plupart) et l'adsorption des métaux sur le verre. Les échantillons sont ensuite lyophilisés pendant 72h.

Les polluants étant dosés à l'état de traces, la préparation du matériel et des échantillons requiert une attention particulière afin d'éviter toute contamination extérieure. La vaisselle d'analyse subit un prétraitement : elle est mise à tremper 24h dans du détergent (TFD4), rincée à l'eau puis à l'eau distillée, mise à tremper dans un bain d'acide nitrique à 2% (pour éliminer les métaux), à nouveau rincée à l'eau puis à l'eau distillée et enfin grillée à 500°C (pour le matériel en verre).

2 Le modèle âge profondeur

La méthode la plus couramment rencontrée dans la littérature pour dater les sédiments lacustres récents (100 – 150 ans) est le couplage : ^{210}Pb , ^{137}Cs (Vartiainen et al. 1997, Rawn et al. 2001, Arnaud 2003, Okumura et al. 2004). Le ^{210}Pb est un indicateur de vitesse de sédimentation et le ^{137}Cs un marqueur évènementiel permettant de caler les données de ^{210}Pb . Le ^{137}Cs ($t_{1/2}=30.17$ ans) n'existait pratiquement pas sur Terre avant l'exploitation de l'énergie nucléaire et peut être attribué à deux sources : les premiers essais atmosphériques de bombes thermonucléaires (bombes « H »), assez puissantes pour contaminer la stratosphère et l'accident de Tchernobyl qui a dispersé de manière très hétérogène une quantité importante de ^{137}Cs sur l'Europe pendant le mois de mai 1986. Cet apport a été brutal, comparativement à celui découlant des essais de bombes dans les années 1960. Pour le ^{137}Cs ce n'est donc pas tant la décroissance radioactive qui est utilisée mais plutôt l'enregistrement de ses variations de teneurs, comme on le fait pour un marqueur chimique.

La datation par le ^{210}Pb est basée sur l'existence d'un flux atmosphérique continu de ^{222}Rn , issu de ^{238}U et qui donne, par filiation radioactive, du ^{210}Pb à partir de l' ^{238}U . Ainsi, un flux continu de ^{210}Pb d'origine atmosphérique va atteindre les sédiments lacustres où il va décroître selon sa période de 22.3 ans. C'est ce ^{210}Pb dit « non supporté » ou « en excès » qui est utilisé pour dater les sédiments (Chapron 1999, Bonté et al. 2003).

La datation des carottes permet d'établir un modèle *âge-profondeur* et de mettre en relation les profils verticaux de concentrations en polluants et les éléments marquants de l'urbanisation sur le bassin versant.

3 L'analyse des polluants organiques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques analysés sont les 16 HAP de la liste des substances prioritaires de l'USEPA. Le protocole utilisé n'étant pas bien adapté pour analyser les composés légers très volatils, les résultats obtenus pour le naphthalène, l'acénaphène et l'acénaphylène ne sont pas pris en compte.

15 PCB sont analysés: les PCBs 18, 31, 28, 20, 52, 44,101, 149, 118, 153, 105, 138, 180, 170, et 194. D'après la norme française XPT 60-184, ces PCB permettent d'exprimer la teneur en PCB en fonction de mélanges commerciaux connus (Aroclor 1242, 1254, 1260).

Le choix des 9 PBDE analysés est fonction de leur abondance dans le milieu et de leur impact ecotoxicologique : triBDE-28, tétraBDE-47, pentaBDE-99 et 100, hexaBDE-153 et 154, heptaBDE-183, octaBDE-205 et décaBDE-209. La quantification se fait par étalonnage interne. L'intérêt de l'étalon interne est de compenser les éventuelles pertes lors de l'extraction et de la purification. Un étalon interne doit avoir des propriétés physico-chimiques proches du composé à analyser, ne doit pas entraîner de co-élution et doit être absent de notre matrice. Cinq étalons internes, des HAP marqués au deutérium, sont utilisés pour la quantification des HAP. Les étalons internes utilisés pour la quantification des PCB sont les PCB 36, 112 et 209. Pour les PBDE nous avons utilisés deux étalons internes : le tétraBDE-77 et le heptaBDE-181. Pour les PCB et les PBDE, les composés commerciaux isotopiques étant très coûteux, nous avons optés pour des composés non marqués mais normalement absents du milieu environnemental. Ce dernier point a été confirmé préalablement en analysant des échantillons choisis au hasard, sans étalons internes.

3.1 Extraction

Les HAP et les PCB sont extraits simultanément. Environ 0,5g de sédiment (poids sec) sont extraits par micro-onde bombes ouvertes Soxwave 3.6M (Prolabo) dans un mélange CH_2Cl_2 – MeOH (35 ml – 5 ml) auquel on ajoute les solutions d'étalons internes. Les matras contenant le mélange sont placés 10 min à une puissance de 50W dans le Soxwave. La solution obtenue est récupérée dans un ballon en filtrant sur filtre plissé et concentrée par évaporation au rotavapor puis à sec sous azote. L'échantillon obtenu est alors repris dans 500 μl d'heptane pour la purification.

Le même protocole est utilisé pour l'analyse des PBDE si ce n'est que nous avons extraits plus de sédiments (entre 1 et 1,5g), les PBDE étant présents à des concentrations plus faibles dans l'environnement.



Figure 2: L'extraction. De gauche à droite: préparation des matras, le Soxhlave, récupération des échantillons sur filtre plissé, évaporation au rotavapor

3.2 Purification

Le principe de cette étape est de séparer nos composés d'intérêts des autres substances présentes dans la matrice en jouant sur les affinités phase stationnaire – phase mobile.

La purification se fait sur des colonnes de gel de silice. Pour les colonnes on utilise des pipettes en verre de 5ml grillées, remplies par 2,1 g de silice activée (ie placée à 100°C depuis plus de 24h). La colonne est conditionnée avec 4 mL d'heptane et l'élution se fait avec 15 ml d'un mélange Heptane/CH₂Cl₂ (98/2) pour récupérer les PCB et 10 ml d'un mélange Heptane/CH₂Cl₂ (80/20) pour les HAP.

Pour les PBDE l'élution se fait avec 20 ml d'un mélange Heptane/CH₂Cl₂ (98/2) dont seuls les 15 derniers ml peuvent être récupérés. Les PBDE sont analysés séparément car la séparation des PCB et des PBDE est problématique.



Figure 3: La Purification. De gauche à droite: les extraits à l'issue de l'évaporation au rotavapor, les colonnes de gel de silice, fraction HAP en train d'être éluee

3.3 Analyse par GC/MS

Les échantillons ainsi obtenus sont ensuite analysés en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS, Focus DSQ, Thermo Electro Corporation, USA).

Le principe de la chromatographie gazeuse est de séparer les composés d'intérêt par rapport à leur volatilité puis à leur affinité avec la phase stationnaire contenue dans la colonne capillaire. La colonne capillaire utilisée est une colonne de silice RTX5Sil-MS 60mn, 0.25mmID, 025µm. Le gaz vecteur est de l'hélium délivré au débit de 1.5mL/min. 1µl

d'échantillon est injecté dans la chambre d'injection où la température est réglée à 300°C afin de volatiliser tout l'échantillon pour une bonne homogénéité. Pour la méthode HAP, la température du four dans lequel se trouve la colonne capillaire est programmée par paliers : 30s à 50°C, une première rampe de température à 45°C/min jusqu'à 240 puis une deuxième rampe à 3°C/min jusqu'à 330°C, tenue pendant 10 min. Pour l'analyse des PCB, le programme de température est le suivant : 30s à 50°C puis une rampe de température à 45°C/min jusqu'à atteindre 240°C, une autre rampe à 5°/min jusqu'à 320°C, tenu pendant 5 min. Les échantillons sont passés au mode de détection SIM (Single Ion Monitoring). Ce mode d'acquisition offre une forte diminution du bruit de fond et une meilleure sensibilité ; il permet de descendre à des limites de détection beaucoup plus basses que le mode SCAN.

3.4 Limites de détection et de quantification et validation des résultats

Les limites de quantification et de détection pour les HAP et les PCB ont été calculées selon la norme française XP T 90-210. Le calcul se base sur les résultats de 5 gammes de calibration. La fonction de calibration, déterminée par la méthode des moindres carrés, est donnée par l'équation:

$$y = b_0 + b_1u$$

On peut en déduire les limites de détection (LD) et de quantification (LQ):

$$LD = \frac{b_0 + 3s(b_0)}{b_1} \qquad LQ = \frac{b_0 + 10s(b_0)}{b_1}$$

Avec : b_0 : réponse du blanc

$s(b_0)$: déviation standard du blanc

b_1 : sensibilité

$s(b_1)$: déviation standard de la sensibilité

Pour les HAP, on utilise deux gammes : une gamme faible (0 à 1 ng injectés) et une gamme forte (de 1 à 20 ng injectés) soit 12 points de calibration au total. Pour faire les gammes on utilise une solution standard d'un mélange de 16 HAP à 2 g/l.

Pour les PCB, la gamme de calibration comprend 10 points allant de 0 à 2 ng injectés. On utilise une solution standard d'un mélange de 15 PCB à 10 mg/l (solution NE-USL 100). Pour les PCB les moins chlorés (PCB 31, 28, 20, 52) nous avons obtenus dans les blancs d'analyse des valeurs plus élevées que la limite de quantification calculée par la méthode précédente, indiquant un « bruit de fond de laboratoire » plus élevé pour ces composés. Pour ces

composés, nous nous sommes donc basés sur les résultats des blancs d'analyse pour déterminer les limites de quantification.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ainsi calculées sont les suivantes :

- Pour les HAP : LD à 5 ng/g et LQ à 10 ng/g sauf pour le fluoranthène et le pyrène pour lesquels elle est à 20 ng/g.
- Pour les PCB, LD à 0,5 ng/g et LQ à 2 ng/g pour les PCB 31, 28, 20 et 52 et 1 ng/g pour les autres congénères.

Pour les PBDE, les limites de détection données par 3,1 fois le bruit de fond sont déterminées à partir des droites de régressions calculées lors de l'étalonnage. La gamme de calibration comprend 10 points allant de 0 à 0,5 ng injectés pour les tri à hepta BDE et de 0 à 5 ng injectés pour les octa et deca BDE. Les limites de détection calculées sont de l'ordre de 0,2 à 0,5 pg du tri à l'heptaBDE et de 4 à 20 pg pour l'octaBDE-205 et le décaBDE-209, respectivement. Les limites de quantification, données par 10 fois le bruit de fond, sont de 0,5 à 1,5 pg du tri à l'heptaBDE et de 10 à 50 pg pour l'octaBDE-205 et le décaBDE-209 (ces valeurs correspondent au point 1 et 2 de la gamme).

Le protocole pour les HAP et les PCB a été validé par l'analyse du sédiment certifié Nist1944 (sédiments marins) et nous avons régulièrement effectué des duplicats d'analyse, sur des échantillons choisis au hasard afin de nous assurer de la précision et de la répétabilité des analyses.

4 L'analyse des métaux

Pour l'analyse des métaux, environ 100 mg de sédiment ont été minéralisés à l'eau régale. Il s'agit d'une mise en solution des métaux par attaque aux acides HCl ultrapure à 30% et HNO₃ à 65% (6 ml d'acide chlorhydrique HCl et 2 ml d'acide nitrique HNO₃) suivi d'un chauffage au micro-onde (CEM/Xpress) à 180°C pendant 30 min. Les échantillons sont ensuite filtrés (Whatmann grade 114) et complétés à 25 ml avec de l'acide chlorhydrique. L'analyse s'est faite par ICP-AES et 26 éléments ont été analysés : Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, V et Zn. Pour la quantification des éléments terrigènes (Fe, Al, K, Mg), les échantillons ont dû être dilués 100 fois.

Annexe 2 : Tableaux de données

HAP

HAP: Carotte L6

<i>Profondeur (cm)</i>	<i>date</i>	<i>Concentrations en mg/kg</i>													
		<i>F</i>	<i>P</i>	<i>A</i>	<i>Fluo</i>	<i>Pyr</i>	<i>BaA</i>	<i>Chry</i>	<i>BaP</i>	<i>BkF</i>	<i>BdF</i>	<i>D(ah)A</i>	<i>Bper</i>	<i>IP</i>	Σ <i>HAP</i>
0,5	2005	0,031	0,027	0,096	0,095	0,068	0,022	0,031	0,046	0,039	0,032	0,043	0,023	0,047	0,600
3,5	1997	0,055	0,037	0,202	0,187	0,076	0,025	0,034	0,042	0,037	0,034	0,034	0,011	0,042	0,816
6,5	1990	0,058	0,044	0,217	0,202	0,103	0,033	0,055	0,067	0,058	0,048	0,055	0,015	0,056	1,011
8,5	1985	0,066	0,011	0,228	0,067	0,110	0,036	0,048	0,085	0,093	0,067	0,071	0,018	0,075	0,973
10,5	1980	0,067	0,016	0,211	0,086	0,121	0,039	0,057	0,094	0,061	0,061	0,090	0,024	0,093	1,021
11,5	1977	0,061	0,040	0,267	0,247	0,116	0,037	0,069	0,085	0,069	0,055	0,066	0,019	0,073	1,205
12,5	1975	0,090	0,024	0,325	0,210	0,129	0,042	0,067	0,093	0,057	0,060	0,080	0,023	0,086	1,286
15,5	1967	0,109	0,092	0,588	0,462	0,223	0,072	0,130	0,175	0,125	0,094	0,122	0,038	0,123	2,352
17,5	1962	0,127	0,056	0,724	0,287	0,209	0,068	0,122	0,213	0,129	0,100	0,163	0,052	0,141	2,390
19,5	1957	0,162	0,111	0,731	0,509	0,296	0,096	0,178	0,217	0,173	0,096	0,139	0,039	0,115	2,863
21,5	1952	0,189	0,072	0,950	0,368	0,349	0,113	0,169	0,265	0,166	0,165	0,210	0,059	0,205	3,279
24,5	1945	0,265	0,187	1,168	0,834	0,356	0,115	0,183	0,236	0,202	0,143	0,163	0,043	0,132	4,026
26,5	1940	0,304	0,283	1,381	0,842	0,407	0,132	0,188	0,253	0,155	0,185	0,151	0,049	0,152	4,481
29,5	1932	0,302	0,140	1,464	0,649	0,468	0,151	0,218	0,331	0,197	0,219	0,281	0,083	0,287	4,792
30,5	1930	0,216	0,048	2,768	0,417	0,787	0,254	0,374	0,503	0,228	0,243	0,426	0,095	0,357	6,717
31,5	1927	0,357	0,319	2,577	1,343	0,739	0,239	0,321	0,465	0,305	0,338	0,368	0,107	0,351	7,830
33,5	1922	0,344	0,250	1,874	1,356	0,605	0,196	0,316	0,446	0,395	0,345	0,389	0,087	0,369	6,971
38,5	1910	0,186	0,147	0,992	0,669	0,243	0,079	0,128	0,163	0,139	0,108	0,138	0,030	0,121	3,143
39,5	1907	0,090	0,032	0,678	0,136	0,145	0,047	0,063	0,106	0,050	0,043	0,103	0,025	0,085	1,603

HAP: Carotte G1

Profondeur (cm)	date	Concentrations en mg/kg													
		F	P	A	Fluo	Pyr	BaA	Chry	BaP	BkF	BdF	D(ah)A	Bper	IP	ΣHAP
0,5	2005	0,003	0,022	0,008	0,087	0,099	0,014	0,019	0,049	0,027	0,026	0,045	0,012	0,047	0,456
1,5	2002	0,005	0,025	0,005	0,037	0,070	0,024	0,035	0,045	0,031	0,035	0,042	0,009	0,044	0,406
3,5	1997	0,005	0,037	0,012	0,064	0,186	0,021	0,028	0,063	0,045	0,036	0,048	0,013	0,048	0,605
4,5	1994	0,003	0,055	0,013	0,076	0,158	0,033	0,045	0,057	0,040	0,046	0,051	0,012	0,054	0,644
6,5	1989	0,005	0,063	0,013	0,058	0,144	0,040	0,052	0,071	0,062	0,048	0,063	0,015	0,062	0,694
8,5	1984	0,004	0,074	0,020	0,072	0,123	0,049	0,064	0,096	0,083	0,068	0,091	0,024	0,082	0,850
9,5	1981	0,006	0,086	0,029	0,194	0,528	0,052	0,075	0,153	0,110	0,080	0,113	0,030	0,096	1,550
10,5	1979	0,000	0,068	0,026	0,118	0,215	0,052	0,049	0,123	0,058	0,077	0,118	0,036	0,102	1,041
11,5	1976	0,007	0,099	0,031	0,108	0,197	0,077	0,126	0,153	0,133	0,104	0,135	0,033	0,120	1,324
12,5	1973	0,004	0,093	0,022	0,181	0,230	0,084	0,114	0,165	0,096	0,096	0,139	0,040	0,120	1,384
14,5	1968	0,015	0,164	0,072	0,433	0,965	0,158	0,201	0,368	0,279	0,251	0,367	0,086	0,302	3,659
15,5	1965	0,002	0,184	0,040	0,568	1,144	0,197	0,219	0,352	0,168	0,186	0,314	0,069	0,264	3,707
17,5	1960	0,007	0,160	0,053	0,402	0,489	0,155	0,187	0,375	0,197	0,189	0,323	0,078	0,257	2,872
19,5	1955	0,007	0,167	0,045	0,449	0,648	0,153	0,171	0,348	0,164	0,160	0,309	0,067	0,252	2,938
21,5	1950	0,010	0,203	0,102	0,440	0,632	0,143	0,177	0,310	0,151	0,174	0,264	0,069	0,207	2,881
22,5	1947	0,029	0,299	0,120	0,496	1,090	0,135	0,200	0,312	0,242	0,195	0,304	0,066	0,245	3,734
23,5	1944	0,022	0,217	0,043	0,490	0,401	0,158	0,231	0,301	0,196	0,178	0,265	0,062	0,206	2,770
26,5	1937	0,000	0,214	0,061	0,340	0,310	0,126	0,157	0,332	0,146	0,191	0,251	0,067	0,189	2,385
29,5	1929	0,000	0,282	0,088	0,532	0,451	0,186	0,227	0,467	0,206	0,273	0,358	0,090	0,274	3,432
31,5	1924	0,000	0,302	0,059	0,783	0,472	0,275	0,322	0,561	0,267	0,382	0,537	0,129	0,431	4,518
33,5	1918	0,000	0,268	0,077	0,653	0,524	0,217	0,287	0,599	0,273	0,343	0,554	0,117	0,451	4,366

HAP: Carotte L4

Profondeur (cm)	date	Concentrations en mg/kg													
		F	P	A	Fluo	Pyr	BaA	Chry	BaP	BkF	BdF	D(ah)A	Bper	IP	ΣHAP
0,5	2005	0,009	0,140	0,110	0,066	0,409	0,024	0,054	0,039	0,025	0,037	0,046	0,047	0,049	1,056
1,5	2003	0,008	0,133	0,080	0,066	0,492	0,041	0,060	0,055	0,046	0,040	0,048	0,035	0,058	1,160
2,5	2001	0,001	0,095	0,070	0,101	0,462	0,041	0,055	0,052	0,044	0,060	0,068	0,016	0,078	1,142
3,5	1999	0,009	0,128	0,136	0,077	0,627	0,021	0,058	0,042	0,024	0,035	0,046	0,011	0,054	1,269
5,5	1994	0,004	0,113	0,089	0,107	0,549	0,041	0,063	0,066	0,054	0,068	0,077	0,018	0,087	1,336
8,5	1988	0,003	0,097	0,078	0,396	0,540	0,039	0,081	0,062	0,057	0,055	0,071	0,015	0,068	1,562
10,5	1984	0,014	0,140	0,034	0,113	0,333	0,070	0,116	0,092	0,079	0,073	0,106	0,022	0,097	1,289
11,5	1982	0,022	0,126	0,065	0,133	0,433	0,059	0,071	0,138	0,060	0,086	0,075	0,023	0,091	1,382
12,5	1980	0,005	0,183	0,192	0,184	1,332	0,071	0,083	0,121	0,069	0,086	0,095	0,041	0,112	2,574
14,5	1975	0,017	0,153	0,226	0,274	1,522	0,083	0,172	0,127	0,099	0,090	0,148	0,034	0,133	3,078
16,5	1971	0,025	0,164	0,170	0,359	1,257	0,090	0,104	0,158	0,070	0,093	0,138	0,039	0,118	2,783
18,5	1967	0,009	0,284	0,458	0,284	1,933	0,116	0,121	0,193	0,085	0,126	0,167	0,046	0,148	3,971
20,5	1963	0,026	0,152	0,129	0,333	0,858	0,137	0,268	0,230	0,195	0,144	0,270	0,054	0,229	3,025
21,5	1961	0,017	0,284	0,419	0,215	1,573	0,106	0,114	0,203	0,085	0,115	0,163	0,044	0,139	3,479
23,5	1957	0,011	0,397	0,484	0,442	2,658	0,129	0,207	0,233	0,177	0,217	0,268	0,059	0,247	5,528
24,5	1954	0,005	0,635	0,822	0,958	4,790	0,188	0,353	0,248	0,238	0,213	0,337	0,070	0,280	9,135
27,5	1948	0,010	0,623	0,699	0,820	4,304	0,266	0,414	0,281	0,309	0,266	0,368	0,085	0,294	8,739
30,5	1942	0,036	0,537	0,636	1,124	4,224	0,239	0,414	0,355	0,345	0,278	0,406	0,095	0,345	9,036
33,5	1935	0,002	0,376	0,187	0,446	2,007	0,379	0,383	0,534	0,246	0,432	0,547	0,116	0,433	6,087
35,5	1931	0,008	0,367	0,221	0,457	1,779	0,151	0,185	0,290	0,194	0,232	0,261	0,073	0,278	4,497
36,5	1929	0,020	0,422	0,429	0,536	3,209	0,162	0,205	0,481	0,215	0,263	0,310	0,081	0,321	6,652
37,5	1927	0,008	0,360	0,310	0,478	2,150	0,210	0,253	0,396	0,268	0,332	0,375	0,098	0,369	5,605

38,5	1925	0,009	0,301	0,240	0,264	1,378	0,216	0,238	0,330	0,229	0,333	0,316	0,089	0,311	4,254
39,5	1923	0,011	0,161	0,042	0,152	0,235	0,101	0,120	0,158	0,118	0,145	0,146	0,045	0,147	1,582
40,5	1921	0,006	0,069	0,019	0,065	0,076	0,061	0,059	0,144	0,063	0,079	0,129	0,031	0,114	0,915
43,5	1914	0,007	0,059	0,039	0,058	0,140	0,027	0,029	0,100	0,031	0,044	0,094	0,024	0,082	0,733
47,5	1906	0,008	0,051	0,060	0,037	0,177	0,021	0,021	0,065	0,021	0,030	0,061	0,017	0,058	0,627
50,5	1900	0,006	0,045	0,023	0,021	0,109	0,011	0,015	0,034	0,009	0,015	0,036	0,009	0,035	0,369
53,5	1893	0,006	0,027	0,031	0,017	0,056	0,012	0,014	0,029	0,008	0,015	0,031	0,010	0,030	0,287
60,5	1879	0,006	0,025	0,018	0,009	0,025	0,008	0,009	0,022	0,006	0,008	0,023	0,010	0,023	0,192
69,5	1860	0,015	0,057	0,047	0,012	0,062	0,004	0,007	0,013	0,004	0,006	0,015	0,007	0,018	0,267
72,5	1853	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,014	0,017	0,007	0,013	0,021	0,015	0,022	0,118

HAP: Carotte B2

Profondeur (cm)	date	Concentrations en mg/kg													
		F	P	A	Fluo	Pyr	BaA	Chry	BaP	BkF	BdF	D(ah)A	Bper	IP	ΣHAP
0,2	2007	0,014	0,034	0,007	0,027	0,026	0,011	0,028	0,047	0,029	0,025	0,063	0,032	0,060	0,403
0,8	2006	0,003	0,033	0,016	0,029	0,080	0,009	0,022	0,043	0,041	0,022	0,048	0,017	0,048	0,412
1,7	2004	0,006	0,027	0,007	0,035	0,037	0,008	0,026	0,045	0,028	0,020	0,064	0,018	0,067	0,388
2,65	2002	0,006	0,035	0,016	0,059	0,084	0,016	0,044	0,073	0,052	0,034	0,096	0,032	0,095	0,641
3,55	2001	0,004	0,038	0,016	0,041	0,089	0,011	0,032	0,047	0,030	0,026	0,064	0,015	0,064	0,475
4,5	1999	0,007	0,035	0,015	0,040	0,085	0,011	0,029	0,048	0,031	0,025	0,058	0,016	0,064	0,463
5,4	1997	0,005	0,037	0,013	0,053	0,078	0,017	0,038	0,060	0,032	0,032	0,067	0,018	0,075	0,526
6,2	1995	0,011	0,043	0,014	0,055	0,084	0,017	0,042	0,065	0,035	0,034	0,080	0,021	0,077	0,579
7,05	1993	0,007	0,053	0,023	0,056	0,154	0,016	0,042	0,074	0,041	0,036	0,086	0,023	0,082	0,694
7,75	1991	0,036	0,036	0,006	0,041	0,015	0,017	0,044	0,092	0,046	0,035	0,109	0,030	0,105	0,613
8,35	1990	0,008	0,068	0,034	0,075	0,209	0,022	0,051	0,102	0,050	0,043	0,121	0,034	0,111	0,929
9	1989	0,027	0,067	0,050	0,072	0,196	0,020	0,051	0,113	0,063	0,060	0,087	0,036	0,079	0,922
9,7	1988	0,012	0,083	0,046	0,077	0,213	0,017	0,046	0,113	0,054	0,056	0,096	0,034	0,098	0,945
10,35	1986	0,012	0,059	0,021	0,126	0,201	0,041	0,056	0,167	0,066	0,062	0,102	0,032	0,095	1,040
11	1985	0,033	0,097	0,061	0,088	0,263	0,022	0,056	0,144	0,071	0,071	0,124	0,038	0,112	1,180
11,55	1983	0,013	0,096	0,057	0,084	0,204	0,014	0,052	0,113	0,070	0,061	0,121	0,034	0,116	1,037
11,85	1982,5	0,029	0,089	0,075	0,162	0,360	0,037	0,070	0,153	0,078	0,077	0,134	0,036	0,117	1,416
12,25	1982	0,031	0,090	0,064	0,095	0,271	0,015	0,059	0,137	0,093	0,065	0,082	0,029	0,071	1,100
12,75	1981	0,032	0,124	0,068	0,124	0,307	0,028	0,060	0,153	0,074	0,071	0,130	0,036	0,115	1,323
13,15	1980	0,017	0,090	0,065	0,137	0,296	0,030	0,064	0,141	0,057	0,053	0,105	0,028	0,087	1,169
13,4	1979,5	0,035	0,101	0,068	0,125	0,244	0,022	0,059	0,136	0,081	0,064	0,120	0,037	0,114	1,205
13,75	1979	0,068	0,178	0,013	0,065	0,010	0,048	0,063	0,175	0,071	0,070	0,102	0,022	0,085	0,971

14,5	1978	0,042	0,090	0,020	0,158	0,038	0,065	0,085	0,219	0,087	0,100	0,143	0,031	0,123	1,201
15,5	1978	0,019	0,081	0,012	0,095	0,018	0,055	0,066	0,189	0,080	0,086	0,144	0,030	0,120	0,995
17,5	1978	0,035	0,089	0,014	0,192	0,120	0,070	0,105	0,307	0,103	0,100	0,139	0,036	0,113	1,422
18,2	1974	0,025	0,105	0,019	0,215	0,181	0,092	0,136	0,495	0,160	0,149	0,286	0,069	0,246	2,177
18,7	1973	0,009	0,040	0,010	0,110	0,092	0,037	0,050	0,167	0,058	0,062	0,087	0,023	0,072	0,818
19,25	1972	0,056	0,087	0,010	0,152	0,042	0,074	0,117	0,327	0,101	0,113	0,204	0,049	0,175	1,506
19,65	1971	0,022	0,085	0,027	0,184	0,163	0,060	0,104	0,253	0,076	0,088	0,158	0,040	0,129	1,389
20,05	1969	0,010	0,064	0,036	0,210	0,205	0,058	0,087	0,265	0,084	0,090	0,167	0,040	0,137	1,452
20,45	1968	0,008	0,078	0,031	0,213	0,410	0,054	0,086	0,252	0,085	0,080	0,147	0,033	0,119	1,596
20,9	1966	0,007	0,059	0,011	0,208	0,090	0,058	0,099	0,449	0,121	0,107	0,224	0,060	0,188	1,683
21,6	1964	0,025	0,078	0,015	0,265	0,116	0,087	0,141	0,552	0,158	0,155	0,275	0,068	0,218	2,153
22,25	1962	0,022	0,093	0,018	0,345	0,142	0,107	0,163	0,536	0,157	0,160	0,305	0,075	0,245	2,367
22,75	1958	0,020	0,203	0,078	0,370	0,405	0,123	0,165	0,550	0,151	0,161	0,294	0,079	0,240	2,837
23,5	1957	0,035	0,257	0,100	0,492	0,629	0,137	0,200	0,733	0,216	0,230	0,412	0,100	0,349	3,889
24,75	1952	0,031	0,209	0,042	0,427	0,272	0,151	0,194	0,460	0,158	0,199	0,250	0,060	0,199	2,653
25,85	1950	0,048	0,262	0,078	0,391	0,386	0,110	0,159	0,410	0,114	0,162	0,216	0,051	0,199	2,587
26,6	1949	0,007	0,123	0,010	0,389	0,147	0,112	0,153	0,493	0,139	0,169	0,270	0,062	0,226	2,297
27,4	1947	0,036	0,162	0,019	0,474	0,173	0,152	0,214	0,757	0,212	0,241	0,370	0,092	0,292	3,192
28,4	1945	0,054	0,139	0,012	0,503	0,104	0,151	0,229	0,684	0,214	0,252	0,362	0,084	0,293	3,081
29,25	1943	0,025	0,268	0,110	0,820	0,702	0,161	0,222	0,710	0,239	0,260	0,396	0,092	0,323	4,327
29,75	1940,5	0,047	0,236	0,069	1,016	0,575	0,291	0,328	1,001	0,350	0,513	0,687	0,138	0,605	5,855
30,5	1938	0,044	0,257	0,031	0,709	0,270	0,305	0,378	1,147	0,396	0,545	0,791	0,162	0,673	5,709
31,5	1937	0,038	0,339	0,254	2,196	1,991	0,352	0,394	1,093	0,373	0,580	0,765	0,151	0,650	9,175
32,5	1935	0,040	0,337	0,133	0,799	1,053	0,246	0,301	0,763	0,270	0,333	0,431	0,089	0,351	5,145
33,5	1932	0,034	0,341	0,142	1,027	1,126	0,291	0,329	0,926	0,346	0,534	0,694	0,135	0,587	6,512
34,5	1926	0,016	0,266	0,192	1,034	1,491	0,263	0,323	0,911	0,331	0,476	0,637	0,122	0,529	6,590

36	1921	0,029	0,134	0,049	0,239	0,232	0,048	0,058	0,245	0,084	0,078	0,137	0,031	0,121	1,486
38	1915	0,007	0,050	0,041	0,102	0,136	0,020	0,032	0,094	0,033	0,030	0,065	0,017	0,055	0,682
42	1910	0,009	0,046	0,012	0,043	0,046	0,013	0,020	0,084	0,029	0,022	0,058	0,015	0,048	0,447
44	1904	0,004	0,032	0,005	0,025	0,023	0,007	0,011	0,059	0,020	0,013	0,043	0,012	0,036	0,290
46,5	1899	0,008	0,024	0,007	0,026	0,022	0,008	0,011	0,035	0,022	0,011	0,026	0,006	0,023	0,229
49,5	1890	0,003	0,018	0,007	0,021	0,034	0,005	0,011	0,024	0,017	0,008	0,020	0,005	0,017	0,191
52,5	1882	0,004	0,024	0,007	0,016	0,021	0,004	0,006	0,017	0,010	0,003	0,010	0,002	0,009	0,134

HAP: Carotte L3

Profondeur (cm)	date	Concentrations en mg/kg													
		F	P	A	Fluo	Pyr	BaA	Chry	BaP	BkF	BdF	D(ah)A	Bper	IP	ΣHAP
1,5	2004	0,101	0,035	0,218	0,165	0,086	0,014	0,020	0,026	0,021	0,019	0,024	0,007	0,030	0,768
3,5	2001	0,054	0,035	0,222	0,184	0,113	0,024	0,032	0,036	0,030	0,031	0,033	0,008	0,044	0,847
7,5	1996	0,082	0,035	0,270	0,135	0,120	0,028	0,045	0,040	0,007	0,029	0,032	0,013	0,044	0,881
10,5	1992	0,068	0,043	0,343	0,256	0,150	0,037	0,044	0,053	0,047	0,045	0,046	0,009	0,056	1,197
13,5	1988	0,075	0,026	0,310	0,197	0,157	0,039	0,055	0,049	0,039	0,038	0,038	0,015	0,050	1,088
14,5	1987	0,124	0,060	0,503	0,196	0,187	0,049	0,066	0,082	0,070	0,066	0,066	0,013	0,070	1,550
17,5	1983	0,088	0,018	0,389	0,135	0,200	0,051	0,056	0,107	0,051	0,068	0,056	0,017	0,068	1,305
22,5	1976	0,089	0,030	0,499	0,203	0,242	0,060	0,082	0,074	0,059	0,057	0,052	0,017	0,060	1,523
24,5	1973	0,102	0,024	0,409	0,075	0,218	0,065	0,082	0,161	0,076	0,100	0,079	0,025	0,095	1,512
25,5	1972	0,067	0,030	0,329	0,147	0,207	0,078	0,087	0,175	0,088	0,104	0,081	0,033	0,109	1,535
26,5	1971	0,197	0,062	0,424	0,309	0,205	0,071	0,087	0,171	0,086	0,098	0,088	0,023	0,108	1,929
27,5	1969	0,105	0,049	0,617	0,298	0,272	0,067	0,077	0,164	0,077	0,095	0,078	0,028	0,101	2,029
28,5	1968	0,225	0,089	0,571	0,343	0,301	0,066	0,108	0,099	0,079	0,067	0,070	0,023	0,081	2,123
30,5	1965	0,320	0,107	0,691	0,479	0,303	0,088	0,112	0,168	0,107	0,123	0,140	0,046	0,155	2,840
33,5	1961	0,144	0,079	0,526	0,493	0,283	0,097	0,150	0,150	0,107	0,085	0,105	0,029	0,117	2,365
37,5	1956	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,098	0,147	0,153	0,114	0,099	0,108	0,029	0,117	0,866
39,5	1953	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,091	0,133	0,162	0,125	0,116	0,124	0,024	0,119	0,895

HAP: Carotte L5

Profondeur (cm)	date	Concentrations en mg/kg													
		F	P	A	Fluo	Pyr	BaA	Chry	BaP	BkF	BdF	D(ah)A	Bper	IP	ΣHAP
0,5	2005	0,006	0,067	0,078	0,108	0,358	0,036	0,052	0,058	0,050	0,048	0,059	0,022	0,073	1,014
1,5	2004	0,003	0,072	0,046	0,046	0,351	0,035	0,055	0,058	0,047	0,043	0,046	0,011	0,060	0,873
3,5	2000	0,007	0,099	0,133	0,108	0,695	0,021	0,034	0,034	0,029	0,026	0,029	0,006	0,038	1,258
6,5	1995	0,006	0,091	0,084	0,196	0,331	0,035	0,040	0,070	0,022	0,050	0,060	0,020	0,064	1,069
8,5	1992	0,010	0,102	0,033	0,071	0,116	0,059	0,118	0,087	0,079	0,070	0,073	0,014	0,082	0,915
10,5	1989	0,000	0,117	0,037	0,105	0,255	0,040	0,043	0,090	0,030	0,060	0,068	0,021	0,075	0,941
11,5	1987	0,006	0,119	0,084	0,137	0,618	0,057	0,060	0,104	0,051	0,077	0,071	0,021	0,069	1,472
14,5	1982	0,007	0,136	0,151	0,184	1,077	0,053	0,094	0,115	0,094	0,080	0,090	0,016	0,101	2,199
15,5	1980	0,020	0,154	0,287	0,263	1,538	0,055	0,060	0,130	0,058	0,077	0,098	0,027	0,098	2,866
15,5	1980	0,000	0,118	0,056	0,109	0,389	0,075	0,072	0,153	0,069	0,093	0,108	0,030	0,114	1,387
17,5	1977	0,000	0,127	0,060	0,128	0,500	0,054	0,054	0,129	0,055	0,074	0,088	0,026	0,085	1,381
18,5	1975	0,008	0,150	0,141	0,208	0,899	0,056	0,066	0,129	0,061	0,092	0,109	0,038	0,102	2,060
21,5	1970	0,019	0,156	0,246	0,272	1,419	0,083	0,164	0,202	0,165	0,114	0,162	0,029	0,156	3,186
22,5	1969	0,009	0,255	0,160	0,217	1,569	0,085	0,090	0,208	0,089	0,115	0,152	0,042	0,143	3,136
24,5	1965	0,019	0,134	0,081	0,221	0,577	0,101	0,205	0,244	0,183	0,147	0,198	0,034	0,189	2,334
26,5	1962	0,000	0,183	0,089	0,192	0,534	0,080	0,099	0,237	0,096	0,119	0,166	0,044	0,163	2,001
27,5	1960	0,011	0,292	0,195	0,242	1,415	0,089	0,123	0,268	0,113	0,145	0,172	0,054	0,157	3,277
28,5	1959	0,018	0,216	0,344	0,316	1,959	0,142	0,205	0,253	0,189	0,151	0,186	0,045	0,185	4,208
29,5	1957	0,012	0,262	0,346	0,412	2,325	0,098	0,106	0,265	0,099	0,130	0,198	0,051	0,183	4,485
31,5	1954	0,018	0,503	0,480	0,478	3,129	0,121	0,145	0,323	0,137	0,148	0,248	0,065	0,228	6,021
33,5	1950	0,027	0,303	0,136	0,450	0,714	0,223	0,352	0,387	0,333	0,298	0,298	0,079	0,287	3,886
35,5	1947	0,000	0,416	0,236	0,433	1,426	0,179	0,194	0,329	0,152	0,203	0,260	0,069	0,217	4,115

37,5	1944	0,011	0,612	0,397	0,673	2,914	0,134	0,166	0,297	0,143	0,177	0,222	0,057	0,180	5,983
39,5	1940	0,000	0,408	0,118	0,416	0,443	0,235	0,317	0,439	0,294	0,263	0,339	0,082	0,285	3,639
45,5	1930	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,197	0,272	0,560	0,279	0,286	0,552	0,117	0,435	2,698

PCB

PCB : Carotte G1

profondeur (cm)	date	concentrations en µg/kg														
		PCB31	PCB28	PCB20	PCB52	PCB44	PCB101	PCB149	PCB118	PCB153	PCB105	PCB138	PCB180	PCB170	PCB194	Σ7PCB
0,5	2005	7,19	8,33	5,02	3,87	1,79	7,15	8,62	4,52	14,89	1,54	14,44	9,60	6,80	4,04	62,80
1,5	2002	2,72	3,87	2,01	4,29	2,49	12,55	10,37	5,70	15,59	1,93	16,79	9,26	7,80	3,23	68,05
3,5	1997	6,02	6,76	4,55	4,91	0,92	10,08	12,93	7,63	23,90	2,37	23,72	16,35	12,11	5,61	93,34
4,5	1994	2,51	3,46	1,74	5,28	3,63	14,98	17,28	7,40	29,61	2,02	28,69	19,06	13,47	6,90	108,47
6,5	1989	2,54	3,41	1,66	7,01	4,45	25,98	32,87	12,58	60,24	3,31	55,83	40,59	26,37	12,24	205,65
8,5	1984	2,88	3,85	1,87	12,94	3,19	24,91	42,03	10,55	64,37	2,08	43,05	40,69	13,88	5,02	200,35
9,5	1981	4,81	7,56	4,38	14,26	5,01	53,57	100,22	36,38	188,98	8,54	167,52	122,34	87,74	40,58	590,62
10,5	1979	2,67	4,32	1,93	24,85	6,70	61,33	115,94	27,20	179,38	3,99	115,64	119,12	39,27	12,56	531,84
11,5	1976	4,13	6,53	3,30	32,17	21,94	149,02	199,40	67,63	325,54	15,07	295,04	220,92	170,96	70,22	1096,85
12,5	1973	4,60	7,14	3,96	31,47	13,67	107,12	167,92	54,46	267,86	10,45	206,78	183,26	106,77	34,73	858,07
14,5	1968	9,25	10,02	7,13	17,49	9,37	43,52	47,99	39,57	70,36	11,80	73,28	44,74	32,31	14,28	298,97
15,5	1965	3,47	5,12	3,44	19,88	10,36	48,23	39,70	36,17	56,56	11,37	50,85	32,47	21,07	8,60	249,29
17,5	1960	3,96	6,60	5,40	45,07	19,01	98,73	81,72	73,63	110,12	17,81	98,09	65,78	38,41	14,83	498,00
18,5	1958	5,68	9,86	8,43	47,29	17,65	140,85	119,94	142,63	185,43	36,20	203,01	96,11	65,01	29,17	825,18
19,5	1955	4,73	8,38	6,73	40,10	18,13	134,04	90,36	118,75	140,78	30,23	139,44	67,09	52,61	19,79	648,57
21,5	1950	2,52	3,87	2,84	27,18	8,61	68,54	48,29	61,04	75,05	16,20	66,04	37,95	14,72	5,43	339,67
22,5	1947	4,63	6,97	3,65	11,39	4,00	28,46	13,64	32,18	24,44	10,22	30,86	8,26	5,92	2,82	142,55
23,5	1944	2,86	4,30	2,90	7,85	5,03	15,20	6,70	11,74	9,19	3,98	10,97	3,22	2,14	0,00	62,45
27,5	1934	3,55	4,39	3,42	2,16	1,51	1,28	0,80	0,75	0,81	0,65	0,85	0,63	0,00	0,00	10,87
28,5	1931	3,89	5,22	3,44	1,68	1,34	1,12	0,00	0,68	0,73	0,57	0,95	0,00	0,00	0,00	10,38
29,5	1929	2,46	2,67	2,15	2,22	0,95	1,09	0,72	0,71	0,86	0,00	0,85	0,00	0,00	0,00	8,40
30,5	1926	3,10	3,02	2,45	1,67	1,56	0,94	0,66	0,62	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	0,00	7,14
31,5	1924	4,05	4,23	3,93	3,64	2,17	2,09	1,51	1,36	1,38	1,23	1,89	1,31	0,63	0,00	15,90
33,5	1918	1,81	2,12	1,70	1,87	0,60	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	5,16

PCB : Carotte L3

profondeur (cm)	date	concentrations en µg/kg														
		PCB31	PCB28	PCB20	PCB52	PCB44	PCB101	PCB149	PCB118	PCB153	PCB105	PCB138	PCB180	PCB170	PCB194	Σ7PCB
1,5	2004	2,64	3,14	2,26	1,46	0,66	2,87	4,32	1,95	7,44	0,90	7,80	6,76	3,04	1,32	31,41
3,5	2001	1,99	2,76	2,59	2,14	1,28	3,63	4,78	2,54	8,29	0,92	8,27	6,19	3,76	1,43	33,83
7,5	1996	3,78	3,88	2,99	5,03	2,88	5,90	8,79	3,90	13,47	1,64	14,68	9,75	5,75	3,25	56,60
10,5	1992	3,65	3,82	2,77	3,09	1,62	7,23	8,93	5,03	16,10	1,85	16,02	11,34	6,77	2,94	62,63
13,5	1988	4,07	4,77	3,03	4,51	2,83	7,20	12,37	5,09	20,17	2,62	19,03	16,05	6,57	5,01	76,82
14,5	1987	1,75	1,37	3,99	2,52	1,33	5,97	8,87	3,20	13,65	1,69	15,84	6,24	2,55	0,40	48,79
17,5	1983	3,92	5,40	3,01	8,91	2,34	10,97	17,61	5,99	27,72	1,72	19,86	30,47	7,54	2,31	109,31
20,5	1979	4,40	4,55	3,15	5,32	1,93	18,65	32,56	11,47	55,66	3,24	52,22	82,31	20,75	10,45	230,17
22,5	1976	4,38	4,79	3,07	9,63	5,14	25,39	52,49	13,96	91,87	4,24	81,13	67,91	37,89	17,06	294,68
24,4	1973	4,90	6,88	3,87	24,45	7,05	70,81	124,53	29,27	204,03	4,47	139,77	231,98	59,86	16,86	707,18
25,5	1972	4,26	6,62	3,11	31,61	10,23	118,09	219,29	54,02	383,17	7,68	279,52	444,28	121,26	35,02	1317,31
26,5	1971	5,66	8,16	5,26	27,36	9,72	79,62	116,81	39,59	190,30	8,32	153,69	197,08	57,94	21,69	695,79
27,5	1969	6,70	9,92	4,89	39,60	14,31	64,14	74,13	37,77	111,09	7,25	82,73	97,79	25,85	6,85	443,05
28,5	1968	7,81	10,17	5,53	38,59	22,18	64,50	78,89	44,10	121,82	14,94	125,83	73,78	40,50	18,26	478,78
30,5	1965	7,22	10,41	4,87	37,94	14,91	35,32	31,89	24,37	43,88	6,48	35,51	31,74	9,15	2,93	219,17
33,5	1961	8,02	8,94	3,36	28,03	17,95	32,44	37,47	20,77	46,62	9,30	52,25	32,23	17,83	10,28	221,28
37,5	1956	2,47	5,71	2,67	33,16	19,19	34,88	28,13	28,18	35,99	10,59	43,65	20,36	11,53	8,30	201,92
39,5	1953	3,26	4,06	2,47	12,26	6,47	14,76	9,55	11,15	13,10	4,23	14,95	32,25	34,25	2,02	102,53

PCB : Carotte L5

profondeur (cm)	date	concentrations en µg/kg														
		PCB31	PCB28	PCB20	PCB52	PCB44	PCB101	PCB149	PCB118	PCB153	PCB105	PCB138	PCB180	PCB170	PCB194	Σ7PCB
0,5	2005	7,33	6,18	3,96	3,83	2,14	5,78	7,18	3,11	10,92	1,56	11,29	9,04	4,27	2,32	50,16
1,5	2004	4,38	6,76	3,84	4,36	2,55	6,52	7,48	3,70	11,90	1,61	12,87	9,61	4,88	2,17	55,72
3,5	2000	7,38	9,55	4,35	7,21	3,28	10,85	9,87	6,51	15,64	2,53	16,41	10,53	5,43	2,44	76,70
6,5	1995	4,27	4,59	3,73	6,13	1,62	6,22	10,77	4,14	16,45	1,32	11,86	12,99	8,26	2,76	62,39
8,5	1992	4,61	7,16	4,09	5,18	2,29	8,33	10,91	5,49	17,68	2,17	17,79	13,56	8,06	3,90	75,21
10,5	1989	2,88	2,71	2,56	6,22	1,79	8,87	16,51	5,41	24,82	1,63	19,23	20,40	13,59	5,26	87,65
11,5	1987	2,98	4,54	2,94	8,77	2,46	11,32	19,72	5,81	28,42	2,14	19,85	20,47	7,79	2,38	99,16
14,5	1982	4,34	6,24	3,84	8,54	2,46	17,68	26,83	11,30	45,57	3,41	43,80	37,30	20,29	10,31	170,44
15,5	1980	4,79	7,12	5,29	12,49	4,13	31,11	69,78	18,31	109,82	4,41	82,57	92,85	54,68	13,02	354,27
17,5	1977	4,16	6,06	3,06	19,53	6,39	42,65	85,69	20,30	130,69	5,13	99,63	97,68	31,45	9,65	416,54
18,5	1975	3,72	5,25	2,42	31,85	9,23	61,90	132,07	31,99	198,18	5,36	142,48	151,62	31,84	8,98	623,26
21,5	1970	7,60	10,81	5,64	34,00	12,83	70,03	81,75	51,02	131,01	16,81	131,80	91,85	60,25	20,57	520,53
24,5	1965	8,98	12,70	5,99	38,38	18,57	83,51	96,04	63,96	150,63	20,93	157,47	103,25	66,38	22,94	609,90
26,5	1962	3,71	6,78	3,93	26,94	10,36	49,65	74,92	35,58	103,71	8,93	94,27	73,34	48,90	9,91	390,26
27,5	1960	4,31	6,16	2,88	30,09	10,88	39,41	44,20	25,67	49,80	7,93	41,27	30,40	10,82	3,54	222,81
28,5	1959	6,27	9,41	3,94	32,32	12,76	63,34	50,40	49,68	68,51	17,77	75,57	45,90	27,28	11,74	344,72
29,5	1957	3,43	6,55	3,80	32,41	12,51	61,58	65,28	49,85	79,57	15,51	72,01	54,70	34,12	9,88	356,67
31,5	1954	4,10	6,29	3,65	43,82	17,81	83,51	79,40	73,83	96,37	24,46	93,42	57,14	37,06	11,19	454,39
33,5	1950	4,71	6,94	4,26	39,16	13,90	87,18	58,42	80,61	87,72	27,95	100,20	48,35	28,01	11,05	450,16
35,5	1947	3,31	4,60	2,73	14,91	5,25	20,33	9,48	18,67	12,41	6,22	13,45	3,55	1,19	0,00	87,91
36,5	1945	2,39	3,35	2,80	12,93	4,68	21,07	12,11	23,66	16,40	7,92	17,73	4,77	3,47	0,00	99,92
37,5	1944	2,12	2,08	1,69	7,77	3,10	6,92	3,25	5,99	4,13	2,04	4,78	1,23	0,00	0,00	32,90
39,5	1940	3,50	4,44	2,88	3,95	1,43	2,16	1,16	1,31	1,24	0,53	1,50	0,00	0,00	0,00	14,61
45,5	1930	1,38	2,13	1,45	2,05	0,85	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	5,47

PCB : Carotte L4

profondeur (cm)	date	concentrations en µg/kg														Σ7PCB
		PCB31	PCB28	PCB20	PCB52	PCB44	PCB101	PCB149	PCB118	PCB153	PCB105	PCB138	PCB180	PCB170	PCB194	
0,5	2005	14,35	5,23	2,16	2,89	1,84	4,23	5,97	3,26	8,21	1,39	9,37	6,10	3,08	2,08	39,29
1,5	2003	5,31	4,76	4,30	4,60	2,52	5,46	7,05	3,12	10,44	1,68	11,78	7,54	4,58	2,95	47,70
2,5	2001	6,13	2,47	3,39	4,56	10,77	4,21	6,32	5,84	8,69	1,22	8,58	6,38	1,06	0,00	40,74
3,5	1999	10,03	4,59	2,21	4,25	1,62	6,18	7,86	3,21	10,57	1,20	11,66	7,91	4,54	1,94	48,37
5,5	1994	10,01	18,90	33,47	12,57	20,11	11,78	2,98	0,00	17,71	2,26	20,99	7,04	4,69	0,00	89,00
8,5	1988	4,25	4,18	2,36	5,56	3,05	11,28	17,48	5,90	26,01	2,20	25,11	19,92	12,33	4,95	97,96
10,5	1984	4,38	4,77	2,60	10,76	6,88	29,68	50,82	14,44	77,60	3,89	68,93	59,48	38,05	12,83	265,66
11,5	1982	3,87	5,74	3,14	20,51	6,36	36,22	61,77	17,27	97,45	3,34	65,90	111,92	25,79	7,36	355,01
12,5	1980	3,82	5,84	3,11	23,99	8,31	59,94	127,91	27,51	191,76	6,09	140,18	159,65	77,32	25,46	608,86
14,5	1975	4,50	4,07	4,23	30,91	16,39	74,63	102,43	45,90	150,34	12,63	169,46	105,16	55,77	21,81	580,48
16,5	1971	4,29	6,75	3,21	21,93	9,15	49,10	77,23	35,30	108,05	8,80	95,41	59,77	42,62	13,97	376,32
18,5	1967	7,32	4,44	4,90	21,21	12,77	28,92	38,87	21,95	48,83	11,30	47,90	37,02	20,41	6,10	210,28
20,5	1963	0,00	8,13	4,54	36,72	18,33	64,44	60,92	44,12	73,86	16,62	83,88	48,25	31,74	11,58	359,39
21,5	1961	2,81	3,90	2,40	25,07	10,38	48,73	49,27	38,63	57,29	13,00	55,74	36,22	24,64	11,77	265,57
23,5	1957	7,12	2,01	6,87	34,00	37,23	94,87	52,92	56,82	76,14	31,27	101,05	43,50	18,68	8,23	408,39
24,5	1954	5,17	4,79	3,65	42,75	14,90	73,78	49,13	56,10	65,68	19,91	78,00	31,50	18,77	6,35	352,60
27,5	1948	0,00	2,45	1,89	12,96	4,96	20,73	9,36	17,64	12,33	6,94	17,24	3,53	3,00	0,00	86,89
30,5	1942	0,00	2,88	1,71	2,56	1,56	3,02	2,12	1,56	1,71	0,88	2,22	0,81	0,00	0,00	14,75
33,5	1935	1,44	1,54	1,48	2,11	0,00	0,00	0,86	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,28
35,5	1931	2,80	3,82	2,48	2,92	1,18	0,65	0,00	0,00	2,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,70
36,5	1929	1,79	2,49	1,64	1,88	0,80	0,00	0,00	0,00	2,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,59
37,5	1927	3,97	2,11	3,62	2,37	1,86	1,01	0,63	0,85	1,85	0,00	0,76	0,00	0,00	0,00	8,94
38,5	1925	2,66	4,49	2,30	2,39	1,21	0,72	0,00	0,00	1,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,30
39,5	1923	3,54	5,59	3,15	2,74	1,21	0,00	0,00	0,00	1,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,27
40,5	1921	1,90	2,47	2,10	1,55	0,68	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00	0,00	5,30
43,5	1914	1,39	1,47	1,39	1,86	0,74	2,27	2,17	1,67	2,42	0,00	2,58	1,96	1,21	0,00	14,24

47,5	1906	1,40	1,53	1,45	0,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,74	0,00	0,00	0,00	3,21
50,5	1900	1,75	1,87	1,66	1,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	3,68
53,5	1893	1,76	1,99	1,87	1,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00	0,00	4,01
60,5	1879	1,11	1,64	1,21	0,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	3,30
69,5	1860	0,93	1,22	1,08	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,03
72,5	1853	0,97	1,03	1,01	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,00	2,44

PCB : Carotte B2

profondeur (cm)	date	concentrations en µg/kg														
		PCB31	PCB28	PCB20	PCB52	PCB44	PCB101	PCB149	PCB118	PCB153	PCB105	PCB138	PCB180	PCB170	PCB194	Σ7PCB
0	2007	0,00	2,98	1,96	7,17	1,81	5,06	10,27	2,18	16,38	0,88	10,52	7,70	2,72	2,52	52,00
1,2	2004	2,08	2,80	2,15	8,04	2,02	7,36	11,67	2,59	18,76	0,00	11,03	8,17	3,48	0,00	58,74
2,2	2002	0,00	2,56	0,00	8,88	2,22	8,32	14,58	2,94	22,11	0,81	12,61	9,82	3,65	0,00	67,24
3,1	2001	2,49	2,71	2,23	9,47	2,51	8,78	14,33	2,66	20,52	0,00	11,95	8,71	4,34	0,00	64,79
4	1999	0,00	3,04	0,00	11,01	2,38	9,19	16,22	2,97	23,71	1,04	14,97	10,58	4,54	0,00	75,46
5	1997	2,23	2,76	0,00	10,93	2,90	7,28	16,45	3,37	25,78	0,00	15,49	11,37	4,65	1,97	76,99
5,8	1995	2,95	0,00	2,08	10,30	2,32	8,67	21,08	4,28	31,24	1,18	18,39	14,29	6,50	2,56	87,17
6,6	1993	2,56	3,07	0,00	14,89	2,36	12,66	31,67	5,68	52,49	1,72	34,27	24,89	11,20	4,98	147,95
7,5	1991	0,00	2,47	0,00	16,47	3,62	21,17	54,38	8,96	93,81	1,34	56,81	47,80	20,19	7,50	247,50
8	1990	2,95	4,16	2,62	21,22	3,90	24,08	63,55	10,38	105,73	1,29	60,75	54,16	22,16	9,73	280,49
8,7	1989	0,00	2,40	0,00	16,05	3,56	28,53	78,14	11,18	126,48	2,39	72,55	51,37	40,19	14,74	308,56
9,3	1988	2,27	3,12	0,00	17,18	4,66	36,38	95,02	13,80	161,03	3,15	93,49	61,74	50,04	20,17	386,74
10,6	1985	2,41	2,05	0,00	29,97	7,91	68,77	172,74	21,82	279,67	5,21	183,99	118,70	102,79	24,48	704,97
11,4	1983	6,03	5,65	4,07	44,04	14,27	94,49	227,00	34,11	379,04	6,18	219,91	144,53	100,47	31,34	921,77
12	1982	2,97	2,94	0,00	57,46	18,55	133,48	318,90	50,93	522,74	8,95	356,30	280,16	176,55	46,72	1404,01
12,5	1981	0,00	4,07	0,00	60,10	19,13	135,38	296,40	59,59	448,15	7,36	328,21	235,41	178,57	42,66	1270,90
13	1980	2,20	3,30	1,96	34,22	12,98	71,89	114,67	41,55	188,85	5,51	127,03	131,21	87,08	5,19	598,05
13,5	1979	2,52	6,83	2,71	16,34	5,34	49,58	80,37	31,55	135,62	5,61	86,04	97,57	57,17	16,49	423,53
14	1978	3,14	3,72	2,57	8,74	3,37	21,59	26,04	16,04	41,16	3,78	29,68	27,34	15,22	15,03	148,28
15	1978	2,92	3,17	2,90	8,21	2,52	18,48	21,07	15,25	32,76	4,29	26,87	21,32	13,32	26,00	126,05
17	1978	5,33	6,05	4,25	26,07	9,14	103,03	200,19	65,37	359,91	12,75	263,54	222,26	162,20	17,77	1046,22
18	1974	5,81	9,09	6,56	22,20	8,66	83,41	147,40	52,73	266,53	11,33	202,88	170,48	119,81	17,00	807,32
19	1972	2,53	4,91	2,25	21,53	8,97	40,27	61,65	22,72	82,02	5,72	58,27	62,12	38,78	14,16	291,85
19,8	1969	2,32	2,78	0,00	29,44	10,82	32,02	40,61	20,20	53,58	5,59	39,14	39,05	26,47	7,21	216,21
20,3	1968	5,54	6,69	4,38	31,86	10,58	55,42	69,45	33,61	96,84	8,71	63,78	74,41	35,76	23,14	362,60
20,6	1966	3,91	6,57	4,72	38,16	15,19	63,67	89,32	46,51	115,07	11,23	82,80	75,43	49,86	99,16	428,22

21,2	1964	7,49	10,24	7,34	57,19	23,30	119,97	136,29	107,72	175,39	19,55	125,79	93,10	32,64	11,35	689,40
22	1962	3,29	5,83	4,06	56,15	20,29	185,73	181,33	170,23	242,70	34,05	196,87	120,52	76,96	4,46	978,02
22,5	1958	0,00	3,74	2,81	77,47	27,89	154,03	113,36	136,95	160,86	31,96	142,60	85,58	61,02	6,68	761,24
23	1957	2,30	4,29	3,52	59,41	19,24	89,77	66,64	86,98	92,57	24,51	93,66	49,20	35,28	9,90	475,89
24	1952	2,12	3,23	2,29	30,51	10,23	42,80	21,34	38,66	32,33	11,47	31,89	11,08	7,60	5,10	190,50
25,5	1950	0,00	2,18	0,00	18,56	7,04	23,16	10,21	22,95	15,47	6,80	15,64	4,41	3,67	7,51	102,38
26,2	1949	0,00	2,62	2,05	18,67	7,21	23,17	10,32	23,52	15,69	6,37	16,05	4,57	3,31	6,47	104,28
27	1947	0,00	2,11	2,13	4,07	1,41	4,53	3,17	3,86	3,21	1,17	2,80	0,00	0,00	3,67	20,58
27,8	1945	2,43	3,54	2,42	3,69	1,56	4,28	2,13	2,30	4,30	1,28	1,66	1,73	0,00	2,11	21,50
29	1943	0,00	0,00	0,00	3,12	1,12	1,78	1,09	1,62	1,41	0,00	1,25	0,00	0,00	13,92	9,17
30	1940	2,78	3,58	2,69	0,00	1,32	1,83	1,04	3,59	1,06	0,00	1,62	0,00	0,00	2,22	11,68
31	1937	2,16	2,16	0,00	2,33	1,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,06	4,49
32	1935	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,33	0,00
33	1932	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,98	0,00
35	1926	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,51	1,32	2,61	1,96	1,37	2,78	0,00	0,00	5,32	8,85
37	1921	2,10	2,44	2,12	0,00	1,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,90	2,44
39	1915	2,75	3,35	2,75	2,70	1,95	3,81	1,46	1,90	1,30	0,72	1,23	0,00	0,00	4,34	14,29
41	1910	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,69	0,00
43	1904	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,26	0,00
45	1899	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,05	0,00
48	1890	0,00	0,00	0,00	0,00	1,20	1,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,57	1,17
51	1882	0,00	2,47	2,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,10	2,47

PBDE

PBDE: Carotte B2

<i>Prof. (cm)</i>	<i>date</i>	<i>concentration en µg/kg</i>										<i>ΣBDE</i>	<i>Σ8BDE*</i>
		<i>28</i>	<i>47</i>	<i>100</i>	<i>99</i>	<i>154</i>	<i>153</i>	<i>183</i>	<i>205</i>	<i>209</i>			
0,8	2006	0,05	0,18	0,26	0,54	0,05	0,03	0,10	0,06	24,66	25,93	1,27	
1,7	2004	0,10	0,19	0,57	0,98	0,05	0,05	0,30	0,07	14,64	16,95	2,32	
3,55	2001	0,08	0,16	0,45	0,91	0,10	0,26	0,11	0,33	5,55	7,95	2,40	
4,5	1999	0,06	0,19	0,55	1,03	0,01	0,07	0,12	0,70	2,74	5,47	2,73	
5,4	1997	0,06	0,19	0,55	1,03	0,01	0,07	0,12	0,70	2,74	5,47	2,73	
7,05	1993	0,08	0,14	0,75	1,35	0,03	0,15	0,12	0,00	11,02	13,64	2,62	
7,75	1991	0,08	0,17	0,68	1,31	0,07	0,04	0,29	0,37	8,22	11,23	3,01	
9	1989	0,07	0,10	0,55	1,05	0,06	0,10	0,07	0,31	2,67	4,98	2,32	
10,35	1986	0,13	0,12	1,05	1,97	0,18	0,08	0,10	0,00	2,80	6,44	3,64	
11	1985	0,05	0,06	0,35	0,69	0,07	0,04	0,19	0,28	1,55	3,27	1,71	

* somme des BDE 28 à 205

Éléments métalliques

Eléments métalliques et caractéristiques : Carotte L4

profondeur (cm)	date	teneur en eau %	densité sèche (g/cm ³)	COP %	grain moyen (μ m)	sable %	silt %	argile %	concentrations en μ g/g			
									Cd	Cu	Pb	Zn
0 - 1	2005	59	0,43	-	19	10	86	4	0,40	16,41	12,08	64,86
1 - 2	2003	57	0,45	-	21	10	86	4	0,45	17,37	13,29	67,81
2 - 3	2001	56	0,46	1,81	17	8	88	5	0,44	23,43	13,94	66,76
3 - 4	1999	54	0,50	-	18	15	79	5	0,64	24,36	14,45	69,81
5 - 6	1994	52	0,54	1,30	14	7	87	6	0,49	18,11	17,79	65,87
8 - 9	1988	48	0,62	1,32	18	10	85	5	0,52	16,34	20,05	68,52
12 - 13	1980	52	0,53	1,71	20	11	85	4	1,04	24,67	29,05	100,85
14 - 15	1975	52	0,54	1,75	19	12	84	4	0,82	25,30	25,92	93,04
16 - 17	1971	52	0,55	1,90	15	7	87	6	0,64	20,00	22,88	81,67
18 - 19	1967	53	0,52	1,89	19	13	82	5	0,60	22,92	23,78	84,81
21 - 22	1961	50	0,58	1,35	14	7	87	6	0,51	19,98	20,27	75,68
27 - 28	1948	49	0,59	-	13	8	85	8	0,39	17,02	18,18	61,48
30 - 31	1942	48	0,60	1,09	13	13	79	8	0,41	17,89	19,19	65,38
33 - 34	1935	44	0,66	1,13	13	11	80	9	1,19	15,42	17,02	52,38
35 - 36	1931	43	0,70	1,55	9	5	85	11	0,36	13,89	14,26	51,14
37 - 38	1927	42	0,71	-	8	4	84	12	0,39	16,22	15,68	49,06
40 - 41	1921	43	0,71	-	-	-	-	-	0,41	12,82	13,76	38,97
43 - 44	1914	43	0,69	-	8	2	86	12	0,40	11,97	13,02	37,46
47 - 48	1906	43	0,71	-	8	1	86	13	0,36	11,55	10,65	36,20
50 - 51	1900	41	0,74	-	8	2	85	13	0,34	12,68	10,19	36,49
53 - 54	1893	42	0,72	-	8	2	86	12	0,40	11,78	9,75	38,99
60 - 61	1879	43	0,70	-	8	1	86	13	0,41	12,04	8,22	37,71
69 - 70	1860	41	0,73	-	-	-	-	-	0,38	11,14	7,66	34,48
72 - 73	1853	41	0,74	-	8	1	86	13	0,38	13,02	8,26	40,08

Eléments métalliques (suite) : Carotte L4

<i>profondeur (cm)</i>	<i>date</i>	<i>concentrations en µg/g</i>											
		<i>Al</i>	<i>B</i>	<i>Ba</i>	<i>Be</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>	<i>Li</i>	<i>Mg</i>	<i>Ni</i>	<i>V</i>
0 - 1	2005	16 504,30	32,27	57,79	0,61	3,69	23,77	13 117,54	3 931,62	9,83	5 836,45	14,07	23,75
1 - 2	2003	19 181,09	35,26	62,72	0,70	3,83	27,33	13 473,86	4 657,79	11,11	6 289,69	15,34	28,06
2 - 3	2001	21 136,19	37,21	66,32	0,64	4,49	29,22	15 046,40	5 066,44	11,87	7 093,49	16,68	30,42
3 - 4	1999	20 978,23	38,07	65,14	0,78	4,30	30,10	14 105,81	5 037,25	12,31	7 097,62	16,61	31,00
5 - 6	1994	21 758,53	37,49	70,16	0,75	4,96	31,66	14 784,67	5 086,49	13,14	7 326,59	18,16	32,10
8 - 9	1988	20 143,91	35,91	67,32	0,77	4,76	30,64	13 785,71	4 763,09	12,54	7 116,15	17,00	30,43
12 - 13	1980	19 868,02	33,21	79,71	0,74	4,37	39,48	13 338,48	4 740,84	11,82	6 806,66	17,25	28,94
14 - 15	1975	19 733,41	33,00	85,02	0,72	4,30	40,24	12 939,57	4 805,69	11,39	6 712,20	16,03	28,44
16 - 17	1971	18 194,58	31,41	76,10	0,73	3,96	30,05	12 031,01	4 369,00	10,52	6 228,17	14,73	26,17
18 - 19	1967	18 608,10	32,36	75,54	0,77	4,22	30,07	12 552,58	4 500,00	10,77	6 383,81	15,24	26,60
21 - 22	1961	17 262,39	32,19	63,75	0,81	3,85	27,62	12 531,79	4 043,28	10,80	6 591,03	15,18	25,67
27 - 28	1948	17 687,15	33,12	59,98	0,68	3,85	25,35	12 084,64	4 286,90	10,30	6 521,10	13,85	25,88
30 - 31	1942	18 756,50	33,64	58,40	0,72	4,68	26,37	13 267,76	4 547,45	11,24	6 809,61	16,89	27,25
33 - 34	1935	19 658,60	36,66	57,69	0,75	4,37	27,13	12 820,70	4 807,92	12,14	6 929,54	15,70	28,71
35 - 36	1931	20 320,04	38,08	58,56	0,78	4,49	28,45	13 270,89	4 870,83	12,53	6 998,65	15,70	29,81
37 - 38	1927	22 109,91	38,50	67,25	0,69	5,15	30,25	13 776,57	5 579,55	13,26	7 457,98	17,78	32,69
40 - 41	1921	20 475,47	35,82	61,91	0,64	4,75	27,23	13 183,04	5 197,89	12,30	6 749,41	16,09	30,10
43 - 44	1914	22 976,27	38,21	66,51	0,68	5,03	31,75	14 478,14	5 808,94	13,36	6 974,15	18,59	32,74
47 - 48	1906	24 254,74	40,19	67,87	0,74	5,36	32,89	15 564,18	5 860,60	14,55	7 124,04	19,18	35,15
50 - 51	1900	25 009,65	43,23	70,17	0,78	5,32	34,44	16 352,38	6 299,71	15,09	7 686,29	19,67	37,23
53 - 54	1893	25 109,94	42,39	73,41	0,81	5,70	39,16	17 161,93	6 571,22	15,74	7 954,59	22,94	38,42
60 - 61	1879	24 407,41	40,97	68,30	0,77	5,94	36,63	16 980,09	6 043,52	15,83	7 333,91	21,88	36,92
69 - 70	1860	24 646,10	40,71	68,79	0,76	5,51	33,13	16 418,16	6 025,87	15,16	7 395,79	19,43	36,19
72 - 73	1853	25 528,47	42,64	76,41	0,85	6,23	38,78	18 265,81	6 471,77	17,04	7 686,17	23,69	40,05