



**HAL**  
open science

## **Suivi de la contamination du milieu par les pesticides : études sur le long terme et prise en compte des éléments du paysage**

Hélène Blanchoud, Jérémie D. Lebrun, Gaëlle Tallec, Lénaïck Rouillac, Céline Schott, Nicolas Fauquet, Arnaud Blanchouin, Sophie Ayrault, Cédric Chaumont, Julien Tournebize, et al.

### ► To cite this version:

Hélène Blanchoud, Jérémie D. Lebrun, Gaëlle Tallec, Lénaïck Rouillac, Céline Schott, et al.. Suivi de la contamination du milieu par les pesticides : études sur le long terme et prise en compte des éléments du paysage. Vol. 2 : Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer, PIREN-Seine; Zones Ateliers Seine. 2019, pp.74-87. hal-03999610

**HAL Id: hal-03999610**

**<https://hal.inrae.fr/hal-03999610>**

Submitted on 27 Feb 2023

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

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

# Rapport de synthèse

Phase 7  
(2015-2019)

## Volume 2

Flux dans le continuum  
Homme-Terre-Mer



## Sommaire général

Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer : Introduction.....	4
Flux et sources de HAP : du sous-bassin de l’Orge au bassin de la Seine .....	8
Estimation d’émissions de substances chimiques sur le Bassin de la Seine : cas du DEHP et du Déca-BDE .....	24
Microplastiques en Seine : premières investigations et estimations des flux à l’échelle du bassin de la Seine .....	38
Modélisation rétrospective et perspectives tendancielle spatialisées appliquées à l’atrazine et ses métabolites.....	52
Suivi de la contamination du milieu par les pesticides : études sur le long terme et prise en compte des éléments du paysage .....	74
Modélisation des flux d’azote et de phosphore des bassins versant aux rivières : rétention, transferts et transformations.....	88
Dynamique du carbone dans le continuum aquatique : quantification des sources, modélisation et bilans à l’échelle de la Seine. ....	126
Bilan des gaz à effet de serre dans le bassin de la Seine. Emissions directes et indirectes (réseau hydrographique) et directes (agricoles et urbaines).....	152
Flux de nutriments dans le continuum Homme-Terre-Mer : évaluation de scénarios agricoles et impacts du changement climatique.....	172
Approches prospectives de la réponse du système agricole au changement climatique et au prix de l'eau d'irrigation via le couplage Aropaj-STICS .....	198

# Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer : Introduction

Josette Garnier<sup>1\*</sup>, Johnny Gasperi<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Université, CNRS, EPHE, Université PSL, UMR Metis, 75005 Paris

<sup>2</sup> Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU), Université Paris-Est Créteil, Ecole des Ponts ParisTech, 94010 Créteil

\* [josette.garnier@upmc.fr](mailto:josette.garnier@upmc.fr), [gasperi@u-pec.fr](mailto:gasperi@u-pec.fr)

Le continuum Homme-Terre-Mer (HTM) se conçoit dans le maillage des territoires et leurs aménagements. Ils doivent être étudiés dans leurs interactions, d'amont en aval, des têtes de bassins aux zones côtières. Les bassins versant et les corridors fluviaux ont toujours été, au cours de l'Histoire, investis par les sociétés humaines de sorte que la dimension anthropique doit être considérée tant des points de vues des pollutions engendrées par les activités humaines, que dans la perspective du changement climatique. L'étude du continuum HTM s'appuie sur une vision intégrative, interdisciplinaire des milieux, des processus, des données, des modèles, des concepts. C'est dans cette intégration que ce volume HTM a été construit.

La caractéristique unique du territoire du bassin de la Seine est d'être à la fois largement structuré par une agglomération urbaine, industrielle et portuaire (Axe Paris-Rouen-Le Havre) en pleine expansion, et d'être le siège d'une activité agricole parmi les plus productives et exportatrices du monde. Les dynamiques du système urbain, et celles du système agricole, outre qu'elles interfèrent les unes avec les autres et conditionnent aussi largement la qualité de l'hydrosystème, sont de plus en plus soumises aux contraintes du changement climatique qui impose à la fois des mesures de remédiation et d'adaptation.

Dans le cadre de la phase VII du PIREN-Seine, un des axes a consisté à étudier l' « Evolution des territoires du bassin de la Seine - dynamiques couplées urbaines et agricoles, et adaptation » et à développer une approche prospective couplée des évolutions possibles du système urbain et du système agricole, et de leurs conséquences en matière de quantité et qualité de l'hydrosystème, sous contrainte de changement climatique, à travers deux grands types de démarches, étroitement coordonnées, synthétisées dans deux volumes :

- Identifier les dynamiques à l'œuvre, analyser les trajectoires passées, les signaux faibles, répertorier et construire des scénarios futurs du fonctionnement du territoire, étudier les conditions des transitions qu'ils impliquent (cf. Volume 1).
- Etudier, à l'échelle de territoires et du bassin de la Seine, les cascades de flux de matières/substances générées par les fonctionnements actuel et futur de ces systèmes urbains/ruraux pour évaluer les conséquences environnementales des différents scénarios envisagés en termes de qualité des ressources et de durabilité des hydro-agro-socio-éco-systèmes.

Ce volume 2 synthétise l'ensemble des connaissances acquises au cours de la phase VII du PIREN-Seine pour quantifier et modéliser les flux dans le continuum HTM. Il se structure autour de trois grandes parties :

- Les micropolluants générés par les activités urbaines et leur dynamique à différentes échelles,
- Les émissions d'origine rurale et leur cumul aux pollutions urbaines,
- Des modèles pour explorer des scénarios

## Les micropolluants générés par les activités urbaines et leur dynamique à différentes échelles

Les recherches menées dans le programme PIREN-Seine ont toujours visé, selon des approches diverses, l'étude des micropolluants et de leur dynamique temporelle à plus ou moins large échelle spatiale. Dans le cadre de la phase VII, un travail important a été conduit sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) pour mieux évaluer la dynamique spatiale et temporelle des apports/sources et des flux et pour identifier et hiérarchiser des actions de réduction de ces polluants (Gateuille et al., ce volume). Afin d'avancer dans cette compréhension, une double approche, menée à deux échelles spatiales, a été initiée. La première à l'échelle du bassin de l'Orge a permis de mettre en évidence l'impact majeur du ruissellement urbain sur la qualité de l'eau et des sédiments de l'Orge et l'apport continu de HAP provenant des retombées

atmosphériques, alimentant un stock déjà particulièrement important dans les sols. La seconde approche a été initiée à la fois à l'échelle de l'agglomération parisienne et à celle du bassin de la Seine. À l'échelle du bassin, et comme précédemment observé pour le sous-bassin de l'Orge, des quantités importantes de HAP sont stockées dans les sols. Alors que les eaux usées et les rejets de ruissellement des zones urbaines représentent une part importante des flux urbains de HAP vers la Seine, l'érosion des sols semble être la principale voie de transfert des HAP à l'échelle du bassin. Le flux de HAP à l'exutoire du bassin apparaît légèrement supérieur à celui des différents apports et/ou sources, ce qui laisserait à penser que le bassin de la Seine est actuellement en phase de décontamination.

Parallèlement aux approches de terrain, les flux de substances chimiques générés par les activités humaines (notamment urbaines) sur le bassin peuvent être estimés selon un travail d'inventaire des émissions polluantes, en recherchant et utilisant les données sur les quantités utilisées et des conditions d'utilisation des produits ou les procédés impliquant ces polluants. Ce travail d'inventaire a été mené, à l'échelle du bassin de la Seine pour un phtalate – le DEHP – et un retardateur de flamme bromé - le déca-BDE (Chapon et Brignon, ce volume). Ces deux composés ont été sélectionnés car ils sont prédominants au sein de leur famille et revêtent des trajectoires différentes. La méthode utilisée s'appuie sur le cycle de vie du DEHP et déca-BDE, associant à chaque étape un facteur d'émission vers l'environnement. Ce travail met en évidence les dynamiques temporelles très longues à l'œuvre dans les sphères technico-économiques et environnementales, et qui conduisent à des durées d'émission considérables. A titre d'exemple, la mise en place d'une réglementation n'autorisant plus la mise sur le marché d'une partie des articles à partir de 2020, permettrait que les émissions soient divisées par 3 en 2040 par rapport au pic d'émissions atteint en 1990.

Un dernier volet a été consacré aux microplastiques (taille < 5 mm) sur le bassin de la Seine. Cette action de recherche est menée en collaboration avec les actions conduites en milieu urbain dans le cadre du programme OPUR et avec le projet PLASTIC-Seine visant à étudier les débris plastiques en estuaire de Seine (AESN, CPER, GIP Seine Aval) (Treilles et al., ce volume). Après une phase de développement méthodologique, la dynamique des microplastiques a été étudiée sur les sites atelier du PIREN-Seine, à savoir Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine pour des périodes de basses eaux et la crue de février 2018. Un fort gradient de concentration et de flux de de l'amont vers l'aval de Paris est observé, quelles que soient les conditions hydrodynamiques, suggérant l'importance de l'urbanisation. A l'aval de Paris, à l'échelle annuelle, un flux proche de  $3,9 \times 10^{11}$  particules (fibres et fragments) a été estimé.

### **Les émissions d'origine rurale et leur cumul aux pollutions urbaines**

Les micropolluants d'origine agricole comme les pesticides, ou les macro-nutriments (azote et phosphore), ont aussi le plus souvent une origine urbaine mais leurs natures et proportions - sources *diffuses vs. ponctuelles* - ont évolué au cours des différentes phases du PIREN-Seine.

Alors que les pesticides d'origine urbaine ont représenté une part non négligeable de leur utilisation, ils ont été interdits en 2004, de sorte que la quasi-totalité est désormais d'origine agricole. Plusieurs approches ont été mises en œuvre à différentes échelles, celles de sous-bassins versants comme l'Orgeval et la Vesle (Marne), mais aussi l'échelle du bassin de la Seine. L'atrazine et son produit de dégradation (la dééthylatrazine) ont été particulièrement étudiés. Sur le bassin de la Vesle, une modélisation à base physique, par la plateforme STICS-MODCOU utilisée pour calculer les concentrations et flux de nitrate, a été alimentée par la base de données ARSEINE, qui décrit les pratiques de désherbage à base d'atrazine depuis 1970 (Gallois et al., ce volume). Par ailleurs une approche statistique de la tendance d'évolution a montré que la contamination dans certains horizons d'aquifères vulnérables comme les Calcaires de Brie et du Champigny persisterait jusqu'en 2030. Certains forages montrent en effet encore des tendances à la hausse après plus de 10 ans d'interdiction de l'atrazine révélant une inertie du bassin de la Seine face aux contaminations passées. La contamination par les pesticides du bassin agricoles de l'Orgeval suivies pendant 10 ans a révélé une liste de molécules toujours en évolution en fonction des usages déterminés à partir d'enquêtes (Blanchoud et al., ce volume). L'analyse de molécules emblématiques montre une contamination ancienne d'origine souterraine (atrazine), mais aussi issue du ruissellement et du drainage pour les molécules actuellement utilisées, que les zones humides artificielles n'atténueraient que sélectivement et partiellement.

Les flux de nitrate et de phosphates pris en compte depuis les premières phases du PIREN-Seine par le modèle biogéochimique RIVERSTRAHLER, à l'échelle du réseau hydrographique, sont désormais documentés en amont des cours d'eau de têtes de bassins, depuis les sols agricoles, grâce à l'approche GRAFS (Generalized representation of agro-food-systems) qui permet de comptabiliser les surplus sur la base des intrants (fertilisants, dépôts atmosphériques...) et des exportations par les cultures (Billen et al., ce volume). Cette nouvelle approche a conduit à développer de manière plus explicite dans le modèle RIVERSTRAHLER, la formalisation de rétention/élimination de l'azote dans les zones ripariennes ainsi que celle des émissions de N<sub>2</sub>O associées. Pour le phosphore, une nouvelle représentation des flux érosifs à l'échelle de l'Europe, à une résolution fine à 100 m, avec la connaissance du contenu en phosphore des sols permettent de bien documenter ces apports diffus. Ceux-ci sont maintenant à peu près égaux aux flux en phosphore d'origine domestique (50% chacun) depuis que les phosphates ont été considérablement réduits dans les effluents des stations d'épuration. En revanche les apports en azote par les effluents ne représentent que 26 % des apports totaux aux eaux de surface.

Outre les travaux d'élaboration des bilans et de modélisation des pesticides et des macro-nutriments (azote et phosphore), le carbone a fait l'objet d'une étude approfondie, en incluant dans l'approche de modélisation, le carbone inorganique qui n'était pas encore formalisé dans le modèle RIVERSTRAHLER, à la différence du carbone organique (Marescaux et al., ce volume). Ces travaux ont révélé que les flux entrant en carbone organique ne représentent que 6% et 33% des flux inorganiques, pour les apports diffus et ponctuels respectivement. L'intérêt de cette étude, outre de montrer l'importance des flux de carbone inorganique liés à la nature carbonatée des roches du bassin de la Seine, a aussi été de pouvoir quantifier les émissions de CO<sub>2</sub> dans le continuum aquatique de la Seine, des têtes de bassin à l'estuaire. Les émissions dans l'estuaire représentent environ 20 % des émissions totales de la Seine et de son estuaire (460 ktC-CO<sub>2</sub>/an).

En parallèle avec les travaux sur les concentrations et les flux de CO<sub>2</sub> spécifiques à cette phase VII, une mise à jour des émissions des deux autres gaz à effet de serre a été effectuée (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O). Les flux d'émissions des trois principaux gaz à effet de serre ont donc été déterminés non seulement pour le réseau hydrographique mais aussi pour l'agriculture et le secteur urbain (Garnier et al., ce volume). Au total ~60 000 kt CO<sub>2</sub> equ. sont émises annuellement dans le bassin de la Seine (soit ~16360 ktC-CO<sub>2</sub>/an). Les émissions par le réseau hydrographique ne représentent qu'environ 3% des émissions totales et celles par l'agriculture atteignent un peu plus de 20%. Les émissions urbaines (transport, chauffage, industrie...) dominent donc.

## Des modèles pour explorer des scénarios

Les développements effectués en termes de modélisation des cycles biogéochimiques (C, N, P, Si) permettent de construire des scénarios pour répondre aux enjeux des décennies à venir. Cherchant à réduire les problèmes de contamination des eaux souterraines par le nitrate et d'eutrophisation de la zone côtière, les scénarios explorés au cours de cette phase VII concernent les traitements en station d'épuration pour atteindre les normes fixées par les directives, les changements du système agro-alimentaires et les modifications de l'hydrologie sous influence climatique (Garnier et al., ce volume). Si une amélioration des traitements en station d'épuration ne modifie guère les flux N et P, les efforts d'épuration ayant déjà été réalisés, il apparaît que des changements de la structure du système agro-alimentaire pourraient diminuer les concentrations nitriques des eaux souterraines, de surface et côtières, avec de fait des effets bénéfiques pour l'environnement. L'introduction d'une taxe sur les engrais azotés d'origine minérale aurait pour effet d'en baisser la demande, par ex. un prix des engrais multiplié par trois entraînerait l'abandon de certaines cultures exigeantes en fertilisation azotée au profit de prairies permanentes, de friches, ou de cultures moins consommatrices d'engrais (Jayet et al., ce volume). Les scénarios climatiques ont montré que le système Seine est fragile car des diminutions des débits en été contribueraient à concentrer les apports, des effluents urbains notamment, avec un effet négatif sur l'eutrophisation (Garnier et al., ce volume). L'impact du changement climatique et des prix d'accès à la ressource en eau augmenterait sa demande future pour l'irrigation de 25 à 64 % selon trois scénarios climatiques. L'augmentation du prix de l'eau serait évidemment accompagnée d'une baisse de la demande en eau, surtout marquée dans le nord du pays avec une marge brute en déclin significatif dans les trois scénarios climatiques (Jayet et al., ce volume).

Un scénario simulant enfin la situation des années 1980 en termes d'épuration, permet de mesurer les effets des mesures prises pour améliorer la qualité de l'eau, mais renseigne aussi sur un possible retour à un état

dégradé en cas de désinvestissement de l'état dans la protection de sa ressource en eau (Garnier et al., ce volume).

Le continuum HTM ne se limite pas au continuum aquatique, mais se conçoit aussi dans le maillage des territoires et leurs aménagements. Les changements d'occupations des surfaces, les systèmes et pratiques agricoles ont, en effet, largement modifié les paysages avec des effets cascades -pas toujours maîtrisés- au sein des continuums terrestres et aquatiques, jusqu'au littoral.

Au sein du continuum HTM et en réponse aux changements globaux et impacts anthropiques, de nombreux défis scientifiques demeurent pour ce 21<sup>ème</sup> siècle et concernent encore la caractérisation, la prévision et la remédiation des milieux. Les polluants qu'ils soient macro- ou micro, inorganiques ou organiques doivent, au-delà de l'inventaire et du niveau de contamination, être mieux appréhendés selon leurs origines ou leurs devenir en croisant les approches et/ou les disciplines.

Les défis méthodologiques et techniques majeurs pour alimenter la connaissance du continuum HTM concernent :

- L'interdisciplinarité intégrant toutes les combinaisons disciplinaires possibles et utiles pour caractériser notre histoire environnementale, y compris les sciences humaines et sociales.
- Le développement d'outils de modélisation permettant de faire dialoguer les modèles aux interfaces dont les effets « filtre » sont reconnus (par exemple aux interfaces nappe-rivière, en zone estuarienne, ...).
- L'extension de l'expérimentation et de l'observation à haute fréquence (capteurs biochimiques, etc.).



## **Flux et sources de HAP : du sous-bassin de l'Orge au bassin de la Seine**

David Gateuille<sup>1</sup>, Claire Froger<sup>2,3</sup>, Sophie Ayrault<sup>2</sup>, Fabrice Alliot<sup>4</sup>, Sam Azimi<sup>5</sup>, Martine Blanchard<sup>4</sup>, Cyrielle Briand<sup>1</sup>, Jean-Marc Brignon<sup>6</sup>, Emilie Caupos<sup>1</sup>, Marc Chevreuil<sup>4</sup>, Olivier Evrard<sup>2</sup>, Elodie Guigon<sup>3</sup>, Michel Meybeck<sup>4</sup>, Gaël Monvoisin<sup>3</sup>, Régis Moilleron<sup>1</sup>, Cécile Quantin<sup>3</sup>, Vincent Rocher<sup>5</sup>, Marie-Jeanne Teil<sup>4</sup>, Daniel Thevenot<sup>1</sup>, Jean-Marie Mouchel<sup>4</sup>, Johnny Gasperi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU), Université Paris-Est Créteil, Ecole des Ponts ParisTech, 94010 Créteil

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

<sup>3</sup> Géosciences Paris Sud (GEOPS), Université Paris-Sud – CNRS- Université Paris-Saclay, 91400 Orsay

<sup>4</sup> Sorbonne Université, CNRS, EPHE, Université PSL, UMR Metis, 75005 Paris

<sup>5</sup> SIAAP, Direction Innovation et Environnement, 92 700 Colombes

<sup>6</sup> INERIS, 60550 Verneuil-en-Halatte

### **Résumé**

Le bassin de la Seine est représentatif des grands bassins versants hydrologiques urbanisés du nord-ouest de l'Europe. Avec une population avoisinant les 17 millions d'habitants, il est fortement affecté par les activités anthropiques et leurs émissions associées de polluants tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces composés, issus de la combustion incomplète d'énergie fossile et reconnus comme cancérigènes, sont responsables du déclassement des cours d'eau et sont considérés comme problématiques par les agences de l'eau. Dans ce contexte, une connaissance précise des sources et du devenir des HAP à l'échelle du bassin versant s'avère nécessaire pour i) mieux évaluer la dynamique spatiale et temporelle des apports/sources et des flux sortants des HAP sur tout un bassin et pour ii) identifier et hiérarchiser des actions de réduction de ces polluants. Afin d'avancer dans cette compréhension, une double approche, menée à deux échelles spatiales, a été initiée.

La première approche est celle initiée sur le bassin de l'Orge (900 km<sup>2</sup>), sous-bassin présentant un fort gradient d'urbanisation mais aussi tous les usages de sols observés dans le bassin de la Seine (séparatif avec gestion des eaux usées hors du BV). Sa proximité et son territoire peu étendu ont permis de réaliser des échantillonnages à haute fréquence dans l'espace et le temps, pour bien appréhender les processus de transfert en intégrant des situations hydrologiques contrastées. Le suivi environnemental mis en place, et qui inclut les retombées atmosphériques, la colonne d'eau, et les sources potentielles de particules contaminées (sols, berges, particules de route), a permis d'établir un bilan des flux et de mettre en évidence l'impact majeur du ruissellement urbain sur la qualité de l'eau et des sédiments de l'Orge. Le bilan global des flux de HAP démontre l'apport continu de HAP provenant des retombées atmosphériques, flux qui alimente un stock déjà particulièrement important de HAP dans les sols du sous-bassin de l'Orge, conduisant à une accumulation significative dans les sols.

---

Pour citer cet article : Gateuille D, Froger C, Ayrault A, Alliot F, Azimi S, Blanchard M, Briand C, Brignon JM, Caupos E, Chevreuil M, Evrard O, Guigon E, Meybeck M, Monvoisin G, Moilleron R, Quantin C, Rocher V, Teil MJ, Thevenot D, Mouchel JM, Gasperi J. *Flux et sources de HAP : du sous-bassin de l'Orge au bassin de la Seine.*, dans Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer, Garnier J. & Gasperi J. (eds.), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

La seconde approche a été initiée à la fois à l'échelle de l'agglomération parisienne et à celle du bassin de la Seine. Afin de tenter un premier bilan de masse des HAP à l'échelle du bassin de la Seine, les connaissances acquises sur les HAP depuis maintenant 15 ans dans le cadre du PIREN-Seine ont été agrégées. À l'échelle du bassin, et comme précédemment observé pour le sous-bassin de l'Orge, des quantités importantes de HAP sont stockées dans les sols et les désormais faibles apports atmosphériques suggèrent que les HAP ont des temps de résidence particulièrement long dans le bassin. Alors que les eaux usées et les rejets de ruissellement des zones urbaines représentent une part importante des flux urbains de HAP vers la Seine, l'érosion des sols semble être la principale voie de transfert des HAP à l'échelle du bassin. Le flux de HAP à l'exutoire du bassin apparaît quelque peu supérieur à celui des différents apports et/ou sources, ce qui laisserait à penser que le bassin de la Seine est actuellement en phase de décontamination.

### Points clefs

- Le stock principal de HAP se trouve dans les sols, quelle que soit l'échelle d'observation.
- A l'échelle du bassin de la Seine, l'érosion des sols semble être la principale voie de transfert des HAP.
- On observe une décontamination lente du bassin de la Seine.

Mots-clés : HAP, multi-échelles, sols, érosion, ruissellement

### Sommaire

Introduction.....	10
1. Bilan de flux des HAP à l'échelle du bassin de l'Orge.....	11
1.1. Introduction .....	11
1.2. Matériel et méthodes .....	11
1.3. Résultats et discussion.....	13
2. Flux de HAP à l'échelle du bassin de la Seine .....	15
2.1. Introduction .....	15
2.2. Matériels et méthodes.....	15
2.1. Résultats et discussions .....	17
3. Conclusions.....	19
Bibliographie.....	20

## Introduction

Le bassin de la Seine (78 650 km<sup>2</sup>), situé dans le nord-ouest de la France, est étudié depuis 1990 dans le cadre du programme PIREN-Seine et peut être considéré comme représentant les bassins hydrographiques soumis à une forte pression anthropique (Meybeck et al. 2007). Ce bassin associe une forte pression démographique (17 millions de personnes, dont environ 10 millions dans l'agglomération parisienne ; 30 % de la production industrielle et agricole française) avec une dilution très limitée de la Seine, en raison de son faible débit (débit médian : 300 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>), le bassin est donc structurellement vulnérable et la Seine, en aval de Paris, apparaît fortement contaminée. A l'instar d'autres bassins fluviaux européens, l'Agence de l'Eau Seine Normandie a signalé que plus de 50 % des masses d'eau étaient en mauvais état chimique, principalement en raison des teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Les HAP représentent un groupe de composés organiques répandus. En raison de leur haute toxicité et de leurs propriétés cancérogènes connues, ils constituent une menace pour l'environnement. Outre les sources naturelles, les HAP sont principalement émis par des activités anthropiques telles que la combustion de combustibles, du charbon et ou de biomasse ou par l'utilisation de produits contenant du bitume et du pétrole. Ils peuvent être aussi émis par certaines sources domestiques telles que le tabagisme ou la cuisson. En Europe, les HAP (neuf congénères) ont été inclus dans la liste initiale des 33 polluants prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (2000/60/CE), établissant la gestion des masses d'eau à l'échelle des bassins hydrographiques. Dans l'Union Européenne, la politique de l'eau repose sur un certain nombre de directives spécifiques définissant des valeurs limites d'émission et des objectifs de qualité dans les eaux de surface et les eaux côtières. La mise en œuvre de telles directives nécessite que les États Membres atteignent le « bon état chimique » des masses d'eau. D'après le rapport de 2012 (Eaux européennes - évaluation de l'état et des pressions, rapport de l'AEE), les HAP sont responsables du déclassement des cours d'eau et sont considérés comme problématiques par 11 États membres.

Dans ce contexte, une connaissance précise des sources et du devenir des HAP dans les systèmes aquatiques à l'échelle du bassin versant s'avère nécessaire pour i) mieux évaluer la dynamique spatiale et temporelle des apports/sources et des flux sortants des HAP sur tout un bassin et pour ii) identifier et hiérarchiser des actions de réduction de ces polluants. Si de nombreuses études ont été menées sur les HAP dans différents compartiments, à savoir les dépôts atmosphériques, les sols, les eaux de surface ou les sédiments, très peu d'études ont tenté d'établir un bilan de masse des HAP à l'échelle d'un bassin versant. Les études publiées n'intègrent pas tous les compartiments environnementaux et/ou ne considèrent pas l'ensemble des zones urbaines et leur variabilité au sein des bassins hydrographiques. L'étude des mécanismes de transfert de polluants depuis leur source jusqu'à l'exutoire du bassin est donc essentielle pour la compréhension des facteurs globaux (érosion des sols, dépôts atmosphériques, usage des sols, etc.) influençant la contamination. Afin d'avancer dans cette compréhension, une double approche, menée à deux échelles spatiales, a été initiée dans le cadre de la phase 7 du PIREN-Seine.

La première approche est celle initiée sur le bassin de la l'Orge (900 km<sup>2</sup>). Ce sous-bassin présente tous les usages de sols observés dans le bassin de la Seine. Sa proximité et son territoire peu étendu ont permis de réaliser des échantillonnages à haute fréquence dans l'espace et le temps, pour bien appréhender tous les processus de transfert. Sur ce bassin, dans le cadre de la thèse de Claire Froger, une approche multi-traceurs a été développée, mettant en œuvre le traçage par les radionucléides (Froger et al. 2018) et le traçage des sources de HAP (Froger et al. 2019b).

La seconde approche a été initiée à la fois à l'échelle de l'agglomération parisienne et à celle du bassin de la Seine. Afin de tenter un premier bilan de masse des HAP à l'échelle du bassin de la Seine, les connaissances acquises sur les HAP depuis maintenant 15 ans dans le cadre du PIREN-Seine ont été agrégées. Cette approche a été très fédératrice en associant toutes les équipes de recherche du PIREN-Seine travaillant sur les micropolluants (LEESU, UMR Metis) tout en collaborant avec le programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains) pour les flux urbains de polluants et l'INERIS pour les émissions industrielles et émissions polluantes liées à l'usage des produits de consommation.

# 1. Bilan de flux des HAP à l'échelle du bassin de l'Orge

## 1.1. Introduction

Les travaux antérieurs concernant les flux de contaminants métalliques dans le sous-bassin de l'Orge ont permis d'étudier les relations entre l'utilisation des sols, l'hydrodynamique et la contamination métallique (Le Pape et al. 2012a, 2013, 2014). Les travaux menés au cours de la phase 7, dans la cadre de la thèse de Claire Froger, se sont attachés à i) identifier les sources de contamination en éléments traces et en HAP dans le bassin de l'Orge, et à ii) déterminer l'influence des facteurs hydrologiques et des changements d'occupation du sol sur les flux de contaminants. Ces approches ont permis de dresser un bilan des transferts de contaminants en intégrant les apports atmosphériques, les exports par la rivière et les stocks dans les sols du bassin. Les résultats relatifs aux métaux traces ont été valorisés et sont disponibles dans une publication récente (Froger et al. 2018). Dans ce rapport de synthèse, seuls les bilans de flux pour les HAP sont présentés, après un bref descriptif du site et de la stratégie d'échantillonnage.

## 1.2. Matériel et méthodes

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

Le bassin de l'Orge présente des caractéristiques d'occupation des sols et de densité de population, qui en font un site de choix pour l'étude des relations entre occupation des sols, hydrologie et comportement hydro-sédimentaire de la rivière et dynamique de la contamination. Il se caractérise par un gradient d'urbanisation très fort et croissant d'amont en aval. La population passe de 300 habitants par km<sup>2</sup> dans la ville de Dourdan en amont à plus de 5 000 habitants au km<sup>2</sup> en aval. L'occupation des sols passe de 10 % de surfaces urbanisées en amont à plus de 56 % en aval. Cette spécificité en fait donc un bassin très intéressant pour l'étude des contaminations liées à l'intensification de l'urbanisation et donc de certaines activités anthropiques.

De plus, l'étude sur un petit bassin permet d'avoir un maillage d'échantillonnage particulièrement fin, et tous les sites peuvent être échantillonnés en quelques heures. De plus, le réseau de collecte des eaux étant séparatif, une très grande partie des eaux usées collectées dans le bassin sont acheminées à la station de Seine-Amont en dehors du bassin versant ([www.syndicatdelorge.fr](http://www.syndicatdelorge.fr)). Seules de petites stations d'épuration de moins de 3 000 équivalents habitants sont présentes sur le bassin versant (SAGE Orge-Yvette 2011). L'apport de HAP lié à l'assainissement est donc théoriquement absent dans le bassin versant de l'Orge.

### 1.2.2. Suivi environnemental

La stratégie d'échantillonnage a eu pour objectif d'être représentative de la variation spatiale de l'occupation du sol, de la densité d'habitants et également du régime hydrologique de la rivière. Quatre points de prélèvements ont donc été sélectionnés, trois sont placés sur la rivière Orge (Dourdan, Egly et Viry-Châtillon), et un au niveau de l'Yvette, un affluent important en termes de flux particulière et de contamination (Le Pape et al. 2012b). Le détail du protocole d'échantillonnage et d'analyses est détaillé dans les travaux de thèse et les articles associés (Froger et al. 2018, 2019b, a).

Les campagnes d'échantillonnage ont eu lieu durant l'année 2015-2016 à différentes périodes hydrologiques et diverses saisons (Figure 1) couvrant ainsi des périodes de basses eaux (juin 2015 et août 2016), de moyennes eaux (janvier et novembre 2016), de hautes eaux (septembre 2015 et avril 2016) et un événement extrême (crue de juin 2016). Les HAP ont été quantifiés pour 4 campagnes : janvier, avril, août et novembre 2016.

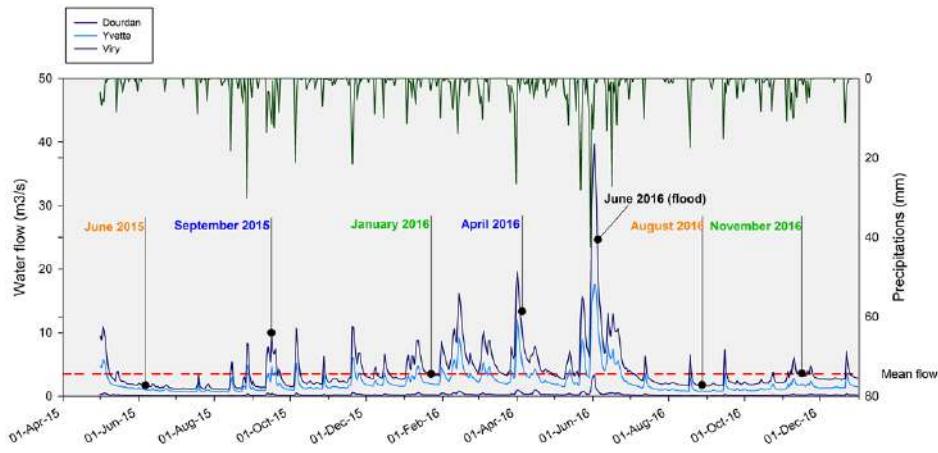


Figure 1 : Hydrogramme de l'Orge et l'Yvette, et précipitations

Des échantillons de dépôts atmosphériques totaux ont été collectés à Orsay, près du site d'échantillonnage de l'Yvette, de février 2016 à mars 2017. Ces échantillons ( $n = 26$ ) ont été recueillis à des périodes variables, selon les cumuls de précipitation. La durée médiane entre les prélèvements successifs est de 16 jours.

### 1.2.3. Calculs des flux annuels d'HAP et des flux spécifiques

#### Flux atmosphériques

Les flux annuels de HAP provenant des retombées atmosphériques ont été calculés en utilisant l'équation 1 :

$$\Phi_{an.dep} = \frac{\sum_{i=1}^n TAD}{\sum_{i=1}^n NbD \times S_{RG}} \times 365 \quad (1)$$

Où  $\Phi_{an.dep}$  correspond aux retombées annuelles de HAP atmosphériques en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ ;  $\Sigma TAD$  est la somme des HAP déposés au  $i^{\text{ème}}$  échantillon en  $\mu\text{g}$ ;  $\Sigma NbD$  est le nombre de jours entre des échantillonnages successifs correspondant au  $i^{\text{ème}}$  échantillon; et  $S_{RG}$  correspond à la surface d'entonnoir du pluviomètre en  $\text{m}^2$ .

#### Export par la rivière

Les flux annuels de HAP exportés par les fractions dissoute et particulaire ont été calculés selon deux types d'équations : les premières (Eq. 2 & 3) basées sur les mesures classées en fonction des variations hydrologiques (basses, moyennes et hautes eaux) et les secondes (Eq. 4 & 5) en utilisant les valeurs médianes des teneurs en MES et des concentrations en HAP. La combinaison de ces estimations permet ainsi d'évaluer l'impact des variations temporelles de MES et de HAP mesurés sur l'export final.

$$\Phi_{part,1,S} = \sum_{i=1}^n ([HAP]_{part,c,S} \times [MES]_{c,S} \times Q_{i,c,S}) \quad (2)$$

$$\Phi_{diss,1,S} = \sum_{i=1}^n ([HAP]_{diss,c,S} \times Q_{i,c,S}) \quad (3)$$

Où  $\Phi_{part,1,S}$  et  $\Phi_{diss,1,S}$  sont les flux de HAP exportés par les phases particulaire et dissoute en  $\text{g.an}^{-1}$  pour chaque site  $S$  estimés comme la somme des flux journaliers en  $\text{g.j}^{-1}$ ;  $[HAP]_{part,c,S}$  et  $[HAP]_{diss,c,S}$  sont les concentrations en HAP des phases particulaire et dissoute respectivement en  $\mu\text{g.g}^{-1}$  et  $\text{ng.L}^{-1}$  pour chaque classe  $c$  de régime hydrologique (basses, moyennes et hautes eaux) et chaque site  $S$ ;  $[MES]_{c,S}$  est la teneur en matières en suspension en  $\text{g.m}^{-3}$  mesurée pour chaque classe  $c$  au site  $S$ ;  $Q_{i,c,S}$  est le flux journalier pour le site  $S$  pour chaque jour  $i$  en  $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$ .

$$\Phi_{part,2,S} = \sum_{i=1}^n ([HAP]_{part,med,S} \times [MES]_{med,S} \times Q_{i,S}) \quad (4)$$

$$\Phi_{diss,2,S} = \sum_{i=1}^n ([HAP]_{diss,med,S} \times Q_{i,S}) \quad (5)$$

Où  $\Phi_{part,2,S}$  et  $\Phi_{diss,2,S}$  sont les flux de HAP exportés par les phases particulaire et dissoute en  $\text{g.an}^{-1}$  pour chaque site  $S$  estimés comme la somme des  $i$  flux journaliers en  $\text{g.j}^{-1}$ ;  $[HAP]_{part,med,S}$  et  $[HAP]_{diss,med,S}$  sont les médianes des concentrations en HAP des phases particulaire et dissoute respectivement en  $\mu\text{g.g}^{-1}$  et  $\text{ng.L}^{-1}$ .

<sup>1</sup> pour chaque site  $S$  ;  $[MES]_{med,S}$  est la teneur médiane en matières en suspension en  $g.m^{-3}$  pour chaque site  $S$  ;  $Q_{i,c,S}$  est le flux journalier pour le site  $S$  pour chaque jour  $i$  en  $m^3.j^{-1}$ .

L'export moyen de HAP particulaire par la rivière ( $\Phi_{part,S}$ ) a ainsi été estimé pour chaque site  $S$  comme la moyenne des flux  $\Phi_{part,1,S}$  et  $\Phi_{part,2,S}$ . Le flux annuel de HAP dissous ( $\Phi_{diss,S}$ ) a, lui, été calculé comme la moyenne des flux  $\Phi_{diss,1,S}$  et  $\Phi_{diss,2,S}$  pour la phase dissoute.

### Flux spécifiques particulières

A partir des flux particuliers de HAP, des flux spécifiques de HAP ont été calculés en utilisant l'équation 6 :

$$\Phi_{Spec,part,S} = \frac{(\Phi_{part,S})}{S_{DC,S}} \quad (6)$$

Où  $\Phi_{Spec,part,S}$  est le flux spécifique en  $g.km^{-2}.an^{-1}$  pour chaque sous-bassin dont l'exutoire correspond au site  $S$ , calculé à partir des flux annuels de HAP particuliers ( $\Phi_{part,S}$ ) en  $g.an^{-1}$  et de la surface de chaque sous-bassin  $S_{DC,S}$  en  $km^2$ .

### 1.3. Résultats et discussion

Les flux annuels calculés pour chacun des 4 sous-bassins de l'Orge, dont les exutoires correspondent aux stations de prélèvements (i.e. Dourdan, Egly, Yvette et Viry) sont représentés sur la Figure 2. Les partitions entre les flux de HAP dissous et particuliers sont également présentées, ainsi que les taux d'accumulation des HAP dans les sols. Ces derniers sont calculés en faisant la soustraction entre les retombées atmosphériques et les flux de HAP exportés par la rivière, faisant ainsi l'hypothèse de conservation des HAP lors du transfert atmosphère – rivière. Cette hypothèse est soutenue par la forte stabilité des HAP présentant un poids moléculaire élevé, i.e. de 4 à 6 cycles benzéniques (Cébron et al. 2013; Biache et al. 2014) qui constituent 66% du total des HAP des retombées atmosphériques (Froger et al. 2019c).

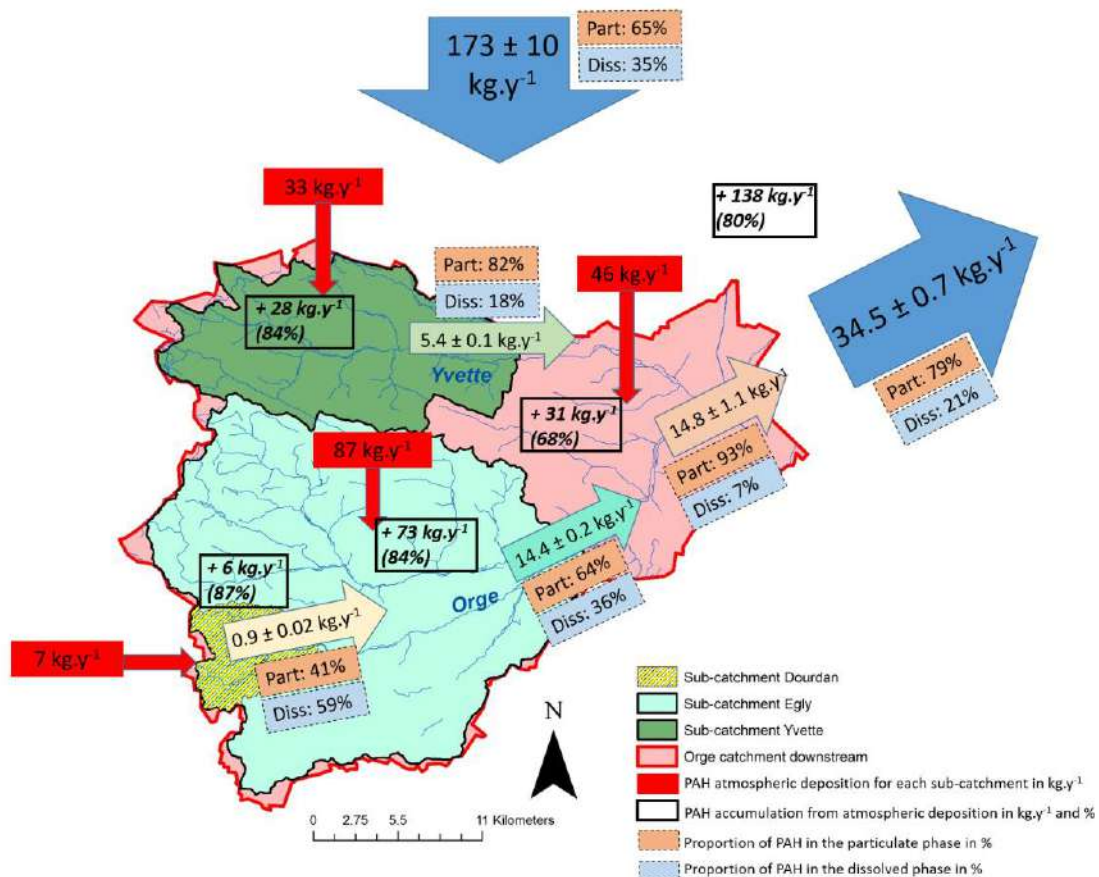


Figure 2 : Bilan de flux pour chaque sous-bassin de l'Orge avec les retombées atmosphériques, les exports par la rivière avec les partitions dissous/particulaire et l'accumulation dans les sols ( $kg.an^{-1}$ ).

De manière générale, à l'échelle du bassin, on constate une accumulation significative des HAP puisque les flux exportés pour l'ensemble du bassin de  $34.5 \pm 0.7 \text{ kg.an}^{-1}$  sont bien inférieurs aux apports atmosphériques qui sont eux de  $173 \text{ kg.an}^{-1}$ , ce qui correspond à une accumulation de  $138 \text{ kg.an}^{-1}$  soit 80 % des apports atmosphériques. A l'échelle de chaque sous-bassin, un constat similaire est fait avec une accumulation de  $28 \text{ kg.an}^{-1}$  pour le sous-bassin de l'Yvette (i.e. 84% des RA),  $6 \text{ kg.an}^{-1}$  pour celui de Dourdan (87%),  $73 \text{ kg.an}^{-1}$  pour le sous-bassin d'Egly (84%) et  $31 \text{ kg.an}^{-1}$  pour celui de Viry (68%). Concernant le flux atmosphérique annuel de  $182 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ , il est du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le bassin de la Seine, que ce soit en zone péri-urbaine (i.e.  $153 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à Créteil ; (Azimi et al. 2005) ou dans des zones plus rurales (i.e.  $157 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour le bassin de l'Orgeval ; (Gateuille et al. 2014a). Des retombées similaires ont également été mesurées en Allemagne ( $200 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  ; (Gocht et al. 2007). Cela démontre ainsi la stabilité des flux de HAP atmosphériques aussi bien dans l'espace qu'au cours du temps, les études citées pour le bassin de la Seine correspondant respectivement aux années 2003 et 2013.

Que ce soit dans les retombées atmosphériques ou les exports par la rivière, les HAP sont principalement associés à la phase particulaire, avec 82% et 93% des HAP contenus dans la fraction particulaire dans les sous-bassin de l'Yvette et de Viry<sub>sub</sub>, respectivement. Sur l'ensemble du bassin, les HAP exportés à l'exutoire (i.e. Viry) sont pour 79% portés par la phase particulaire.

Les flux spécifiques de HAP particuliers pour chaque sous-bassin de l'Orge, reflétant ainsi l'export de HAP dans le bassin ont été évalués et comparés à ceux de la littérature (Tableau 1). La comparaison des flux spécifiques entre les sous-bassins de l'Orge montre une augmentation des flux spécifiques d'amont en aval, allant de  $10 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour le sous-bassin de Dourdan à  $47 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour le sous-bassin de Viry<sub>sub</sub> en passant par  $19 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour Egly et  $25 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour l'Yvette, reflétant ainsi les apports croissants de HAP particuliers liés à l'urbanisation. Pour l'ensemble du bassin, ce flux spécifique est de  $28,7 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  ce qui est supérieur au flux observé pour la Moselle ( $13,1 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) mais comparable au flux de l'Orgeval ( $30,4 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) ou encore à ceux mesurés sur des rivières plus importantes comme l'Elbe (Allemagne,  $28,5 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) ou le Mackenzie (Canada,  $27 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ). Néanmoins, il est nécessaire de regarder en parallèle de ces flux spécifiques de HAP, les flux spécifiques de MES exportés (Tableau 1). Ainsi, pour l'Orgeval et la rivière Mackenzie, les quantités de MES exportées de  $18,9$  et  $29 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  respectivement sont trois fois supérieures à celles mesurées pour l'Orge, la Moselle ou l'Elbe ( $4,4$ ,  $2,9$  et  $5,3 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ). Cela signifie donc que ces trois bassins exportent un flux significatif de HAP malgré un flux de MES faible démontrant ainsi la contamination importante de ces bassins.

Tableau 1 : Flux spécifiques de HAP pour les sous-bassins de l'Orge et quelques bassins de la littérature

Location	Type	Flux spé. ( $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )	Flux sédi. ( $\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )	Ratio ( $\text{g.t}^{-1}$ )	Reference
<b>Orge (France)</b>	Dourdan	Rural	$10,3 \pm 1,1$	7,4	1,4
	Egly	Rural/péri-urbain	$19,1 \pm 1,0$	4,2	4,5
	Yvette	Rural/péri-urbain	$24,8 \pm 0,7$	7,1	3,5
	Viry <sub>sub</sub>	Urbain	$46,7 \pm 2,5$	3,1	15,1
	Viry	Urbain	$28,7 \pm 0,1$	4,4	6,5
<b>Sucy (France)</b>	Urbain	1 200	70	17	(Hannouche et al. 2017)
<b>Orgeval (France)</b>	Rural	0.2-30.4	18,9	1,6	(Gateuille et al. 2014b)
<b>Seine (France)</b>	Urbain	70	12*	5,8	(Delmas et al. 2012b)
<b>Moselle (France)</b>	Urbain/industriel	13.1	2,9	4,5	(Le Meur et al. 2017)
<b>Rhône (France)</b>	Mixte	170	76	2,2	(Sicre et al. 2008)
<b>Körsh (Allemagne)</b>	Urbain	161	35	4,6	(Schwientek et al. 2013)
<b>Elbe Allemagne)</b>	Urbain	28,5	5,3	5,4	(Heemken et al. 2000)
<b>Mackenzie (Canada)</b>	Rural	27	29	0,7	(Yunker et al. 1991)

On peut alors calculer le rapport des flux spécifiques de HAP particuliers ( $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) sur les flux spécifiques de MES ( $\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) pour chaque bassin afin de comparer les exports de HAP au regard des taux de MES exportés. Ce rapport, exprimé en  $\text{g.t}^{-1}$ , correspond à une concentration théorique en HAP des MES de la rivière intégrant l'impact anthropique et le potentiel de dilution par la quantité de MES transportées. Il est similaire à l'indicateur présenté par (Schwientek et al. 2017). Ce rapport nous permet ainsi de voir qu'indépendamment de la surface drainée, les bassins urbanisés (i.e., Orge, Moselle, Seine, Körsh et Elbe)

présentent des rapports supérieurs à 4 tandis que les bassins plus ruraux comme l'Orgeval (agricole) ou le Mackenzie (forestier) présentent des rapports inférieurs à 2. Le bassin du Rhône, correspond, lui, à un bassin mixte, avec une large proportion de terres forestières et agricoles mais aussi avec l'influence d'une métropole importante qui est celle de Lyon expliquant son ratio de  $2,2 \text{ g.t}^{-1}$ . Dans le bassin de l'Orge, l'influence urbaine s'observe nettement avec une augmentation du ratio d'amont en aval, passant de  $1,4 \text{ g.t}^{-1}$  à Dourdan à  $15,1 \text{ g.t}^{-1}$  pour le sous-bassin de Viry<sub>sub</sub>.

## 2. Flux de HAP à l'échelle du bassin de la Seine

### 2.1. Introduction

L'objectif de cette section est d'établir un bilan des flux de HAP à l'échelle du bassin de la Seine. Ce travail est d'autant plus innovant qu'un tel bilan n'a jamais été tenté à une si grande échelle spatiale. Ce travail a été possible grâce à l'aggrégation et l'intégration de l'ensemble des connaissances acquises sur les HAP en vue d'établir des bilans de flux à l'échelle du bassin de la Seine et également à l'échelle de l'agglomération parisienne. Structurant pour la phase VII du PIREN-Seine (2015-2019), ce projet a été très fédérateur en associant toutes les équipes de recherche du PIREN-Seine travaillant sur les micropolluants (LEESU, UMR Metis) tout en collaborant avec le programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains) pour les flux urbains de polluants et l'INERIS pour les émissions industrielles et émissions polluantes liées à l'usage des produits de con-sommations.

### 2.2. Matériels et méthodes

#### 2.2.1. Zones étudiées

Cette étude s'appuie sur les approches intégratives précédemment développées pour étudier la contamination en métaux lourds dans le bassin de la Seine (Meybeck et al. 2007; Thévenot et al. 2007). Pour étudier le devenir des HAP dans ce bassin, des données sur la contamination dans divers compartiments environnementaux ont été rassemblées à partir d'études antérieures, et le bilan massique a été établi à deux échelles spatiales, à savoir celle de l'agglomération parisienne et celle de l'ensemble du bassin. La méthodologie d'évaluation des flux individuels, présentée très brièvement ci-après, est détaillée par Gateuille et al., (2019). Pour appréhender la robustesse du calcul du bilan massique, chaque flux est associé à une incertitude et à une note évaluant sa représentativité et la qualité de la base de données utilisée pour estimer ces flux.

Tous les paramètres concernant le système d'assainissement de l'agglomération parisienne ont été transmis par le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement Parisien (SIAAP). Les données et informations hydrologiques sur les opérations de dragage ont été fournies par l'Agence de l'Eau de Seine-Normandie (AESN), Voies Navigables de France (VNF) ou la Direction Régionale et Interdépartementale de l'Équipement et de l'Aménagement d'Île-de-France (DRIEA IF). Les paramètres météorologiques proviennent des études citées dans ce document ou de Météo-France. L'occupation des sols a été déterminée à l'aide d'ArcMap (version 10.5) avec la base de données Corine Land Cover 2012. Les informations sur le réseau routier ont été obtenues à partir de la base de données Route500® publiée par l'Institut Géographique National (IGN).

L'agglomération parisienne couvre plus de  $1\,830 \text{ km}^2$ , et présente les plus fortes densités de population du bassin de la Seine. Selon les informations communiquées par le SIAAP, l'agglomération parisienne est drainée par des réseaux d'assainissement unitaires (30% de la surface), séparatifs (56%) ou mixtes (14%). A l'échelle du bassin de la Seine, la zone étudiée – de l'amont du bassin jusqu'à Triel-sur-Seine - couvre une superficie de  $61\,300 \text{ km}^2$  (78% du bassin et 82% de la population), principalement couverte de terres agricoles (66%), de forêts (27%) et de zones urbaines (7%). Les bilans de masse ont été établis en utilisant les paramètres météorologiques et hydrologiques (débit de la Seine, concentrations de MES, etc.) mesurés en 2014, année sélectionnée pour cette étude en raison de sa représentativité en termes de météorologie et d'hydrologie. La pluviométrie moyenne annuelle était de  $743 \text{ mm}$  et le débit moyen de la Seine à Paris était de  $325 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ . Une période de forts débits a été observée de décembre à fin mars et le reste de l'année a été caractérisé par un faible débit. Les flux annuels d'eau et de sédiments à Triel-sur-Seine ont été estimés à  $1,4 \times 10^{10} \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$  et  $3,1 \times 10^5 \text{ t.an}^{-1}$ . Une analyse du bilan massique du flux de sédiments prenant en compte le



taux d'érosion, le taux de dépôt dans les plaines alluviales et dans les lacs réservoirs, et le flux de sédiments à l'exutoire du bassin a permis d'estimer la quantité de sédiments stockée dans le lit de la rivière à  $2,3 \times 10^5$  t.an<sup>-1</sup>.

### 2.2.2. Méthodologie de calcul des flux de HAP

Pour quantifier les flux à l'échelle de l'agglomération parisienne et à l'ensemble du bassin de la Seine, une méthode en deux étapes a été appliquée. Premièrement, tous les flux urbains ont été estimés pour l'agglomération parisienne, qui constitue une zone bien définie et densément urbanisée. Ainsi, les flux urbains à l'échelle du bassin – et en dehors de l'agglomération parisienne – ont été évalués soit i) en utilisant la même méthode de calcul que pour l'agglomération parisienne mais avec une base de données adaptée incluant toutes les données disponibles pour la zone étudiée ou ii) en pondérant la population de 10 à 14 millions d'habitants. Cette double approche a été développée car elle permet de réduire le nombre de rétroactions complexes, facilitant ainsi la prise en compte d'un niveau élevé de détails dans les diagrammes de flux. Dans ce qui suit, les flux sont nommés en fonction de leur méthode d'estimation, à savoir une mesure directe (F), des données économiques (E) ou une combinaison d'autres flux (D).

Les flux urbains incluent les émissions dans l'atmosphère (E5a, E5b, E6), les dépôts atmosphériques (F12) et les flux liés au ruissellement (F12e, F12f). Les rejets domestiques et industriels dans le réseau d'assainissement (F22a, E22h) ou dans la Seine (E22g) ont également été pris en compte. Les rejets du système d'assainissement dans le système fluvial par temps sec (F22d) ou par temps de pluie (F22c) et le curage des réseaux et les flux associés ont été également considérés (F22i). Une attention particulière a été accordée aux flux liés à la station d'épuration, notamment l'affluent (F22e), le débit sortant vers la Seine (F22f) et les boues urbaines (F13a, F13b, F13c, E13d). Les flux ruraux incluent les retombées atmosphériques sur les terres agricoles (F10), l'épandage de boues urbaines (F13) ou de sédiments dragués (F25b). De plus, les apports aux sols forestiers par les dépôts atmosphériques (F11a) et l'effet de filtre forestier (F11b) (Terzaghi et al. 2013) ont été estimés. Les flux liés aux ruissellements routiers en dehors de l'agglomération parisienne (E14) ont également été évalués. Les stocks dans les sols agricoles et forestiers ont été quantifiés (S10, S11). Les flux d'érosion des terres agricoles, forestières, urbaines et industrielles ont été estimés (F15, F16, F17 et F18) et combinés pour quantifier les apports en Seine (F19). En outre, les stocks dans les réservoirs (F23a), sur le lit de la rivière (F23b) et dans les plaines alluviales (F24) ont été estimés, de même que les prélèvements liés aux opérations de dragage (F25a). Enfin, le flux à l'exutoire de la zone considérée a été estimé (F21).

### 2.2.3. Sélection des données et exploitation des résultats

Une quarantaine d'études antérieures ont été utilisées pour constituer la base de données HAP portant sur l'ensemble des sources urbaines et des compartiments environnementaux. Dans la mesure du possible, seules les données se référant à la zone étudiée ont été prises en compte. Les données environnementales proviennent essentiellement des travaux des équipes de chercheurs du PIREN-Seine et englobent plus de 15 ans de recherche. L'expertise sur les flux urbains de micropolluants résulte d'une collaboration forte avec le programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains). A l'instar du PIREN-Seine, OPUR s'intéresse depuis maintenant 25 ans aux flux urbains de nombreux micropolluants organiques rejetés par l'assainissement ou les réseaux pluviaux. D'autres données ont pu être également recueillies auprès de différents gestionnaires. En complément et lorsque les données étaient insuffisantes, des bases de données provenant d'autres études réalisées en France ou en Europe occidentale ont été utilisées, ce qui fragilise l'estimation du niveau de qualité. Au maximum, la duplication des données en recoupant les sites et les dates d'échantillonnage dans les différentes études a été évitée. Lorsque seules des données compilées étaient disponibles, les données ont été reconstruites en supposant une distribution log-normale. Les flux de HAP ont été estimés pour la somme de 15 composés, cad les 16 HAP considérés par l'US-EPA moins le naphthalène. À l'exception des flux estimés à partir de données économiques, les calculs ont été effectués en multipliant le flux du compartiment considéré (par exemple, pour le ruissellement, un volume d'eau en m<sup>3</sup>) par des valeurs des concentrations ou des teneurs en HAP tirées de manière aléatoire dans la base de données du compartiment considéré. L'estimation repose sur un nombre de tirage égal au nombre d'échantillons dans la base de données et la même probabilité d'occurrence pour chaque échantillon. Pour assurer une valeur représentative du flux et quantifier les incertitudes, le calcul a été répété 10 000 fois. Ensuite, la valeur du

flux et son incertitude « mathématique » associée ont été estimées sous forme de la valeur moyenne et de l'écart-type sur les 10 000 calculs après avoir s'être assurés de la convergence et la cohérence des résultats.

#### 2.2.4. Robustesse dans l'estimation des flux

Les incertitudes mathématiques estimées selon la méthode précédemment décrite ne reflètent pas nécessairement la qualité de la base de données, en termes par exemple de sa représentativité spatiale et temporelle, et de l'influence des facteurs environnementaux. Afin de tenir compte de la représentativité des données, des notes ont été attribuées selon cinq paramètres, notamment la taille de la base de données, le nombre d'études, la date de l'échantillonnage par rapport à 2014, la représentativité spatiale et temporelle des échantillons et la qualité des paramètres utilisés dans les estimations (par exemple, les surfaces imperméabilisées ou le pourcentage de réseau séparatif dans le cas du ruissellement). Chaque paramètre a été noté de 0 à 4 (d'une très faible représentativité à un niveau élevé). A l'image de l'ancien système de qualité des eaux (SEQ Eau), la note la plus basse est retenue pour la note globale. Les flux évalués à partir d'un modèle numérique ou de données économiques ont une note de qualité de 0 car aucune mesure *in situ* ne permettent de vérifier ces résultats.

### 2.1. Résultats et discussions

Les flux de HAP à l'échelle du bassin de la Seine sont illustrés à la Figure 3. Les flux urbains et ruraux sont décrits plus en détails dans le chapitre HEC du PIREN-Seine dédié aux HAP (Gateuille et al., 2019).

Au regard des émissions vers l'atmosphère et des apports par les retombées atmosphériques, une disparité très importante, et qui était inattendue, est observée. En effet, les émissions de HAP depuis les sources urbaines avoisinent les 120 t.an<sup>-1</sup> alors que les retombées atmosphériques n'excèdent pas 8 t.an<sup>-1</sup>, soit environ 6,5% des émissions. Cet écart important résulte probablement pour partie des différentes méthodes de calcul. Pour rappel, les émissions sont évaluées à partir de données d'économiques et des facteurs d'émissions qu'il serait nécessaire de préciser. Cet écart pourrait aussi résulter d'une sous-estimation des échanges gazeux dans l'évaluation des apports atmosphériques et/ou des processus de dégradation de HAP dans l'atmosphère suite à leur transfert sur des longues distances (Ringuet et al. 2012a, b).

De façon assez surprenante, le flux lié au ruissellement urbain à l'échelle du bassin de la Seine (F12e) apparaît du même ordre de grandeur que les flux apportés par les dépôts atmosphériques. A l'échelle des surfaces imperméables, les apports atmosphériques ne représentent que 22% des flux de HAP liés au ruissellement, ce qui confirme la production de HAP sur les surfaces imperméables et le lessivage des HAP au cours des événements pluvieux. Cette observation confirme les résultats publiés antérieurement, dans lesquels le flux de ruissellement était quatre fois supérieur au flux de dépôt dans un petit bassin versant résidentiel (Gasperi et al. 2014).

Le bilan massique des HAP à l'échelle du système d'assainissement de l'agglomération parisienne apparaît très cohérent. En effet, la somme des flux de HAP entrants (F22a + F12e + F12f + E22h) dans le système d'assainissement est égale à 1 350 ± 310 kg.an<sup>-1</sup>, tandis que les sorties (F22c + F22d + F22i + F22e) s'élèvent à 1 360 ± 20 kg.an<sup>-1</sup>. Cette approche a été rendue possible par la connaissance approfondie du SIAAP des volumes d'eaux usées collectées et traitées dans l'agglomération parisienne. Les résultats ont montré que les trois principales sources de HAP, à savoir les eaux usées domestiques et industrielles et le ruissellement sur les surfaces imperméables, contribuaient de manière équivalente aux flux de HAP entrants dans le réseau. Dans l'analyse du bilan de masse pour les zones urbaines, les flux de HAP rejetés par les industries constituaient la principale incertitude. Pour affiner ces résultats, des études complémentaires sur les concentrations de HAP dans les effluents industriels sont nécessaires. Au regard des flux entrants, les apports provenant de réseaux séparatifs ne représentaient que 9% de la charge annuelle de HAP, tandis que les apports unitaires atteignent respectivement 15% et 76% par temps sec et par temps de pluie. La très forte contribution des apports par temps de pluie s'explique par la remobilisation des sédiments dans le réseau (Gasperi et al. 2010).

En sortie de STEP, les flux associés aux boues et aux effluents s'élevaient respectivement à 55% et 2% des flux entrants, suggérant qu'une partie significative des HAP sont dégradés ou volatilisés au cours du processus de traitement. L'estimation pour les boues est en accord avec la littérature (Qiao et al. 2014), mais la quantité de HAP rejetée avec les effluents est de manière assez surprenante environ 15 fois inférieure. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que la base de données a été en partie constituée avec des données

issues de la station de traitement de Seine-Centre qui se caractérise par une élimination plus importante des MES, comparativement aux autres stations.

Les rejets globaux de HAP dans le réseau hydrographique de la Seine, y compris les effluents des STEP et les surverses des réseaux d'assainissement (F22c + F22d + F22f + E22g) dans l'agglomération parisienne, ont été estimés à  $410 \pm 110 \text{ kg.an}^{-1}$ . Les principales incertitudes sur cette estimation de flux résident dans les données relatives à la caractérisation des effluents industriels et des effluents de STEP. À l'échelle de l'ensemble du bassin, la qualité de cette estimation s'est dégradée en raison du manque d'informations sur les volumes d'eaux usées et sur l'efficacité des stations de traitement des eaux usées de petite capacité. Cette observation peut être généralisée pour tous les flux environnementaux car les données sont limitées voir inexistantes pour la partie rurale du bassin. Une étude approfondie serait nécessaire pour rassembler toutes les informations requises et estimer correctement le flux à cette échelle.

A l'échelle du bassin de la Seine, les terres agricoles, les forêts et les zones urbaines ont accumulé respectivement 72%, 19% et 9% des dépôts atmosphériques annuels. L'effet de filtre forestier (F11b) correspond à 20% du flux déposé sur les zones forestières. Les stocks dans les sols sont très largement supérieurs aux flux annuels et, ce, quel que soit le type de sol considéré. A l'échelle du bassin, les stocks de HAP dans les sols se répartissent entre les terres agricoles (89%), les zones urbaines (7%) et les forêts (4%). L'écart très important entre les stocks dans les sols et les apports atmosphériques annuels confirme ce qui a été observé à l'échelle du bassin de l'Orge et sous-entend que l'accumulation de HAP s'est produite sur une longue durée et que les processus de biodégradation sont très limités. Ces stocks dans les sols apparaissent également très supérieurs aux flux piégés au niveau du réseau hydrographique, i.e.  $760 \pm 70 \text{ kg.an}^{-1}$ .

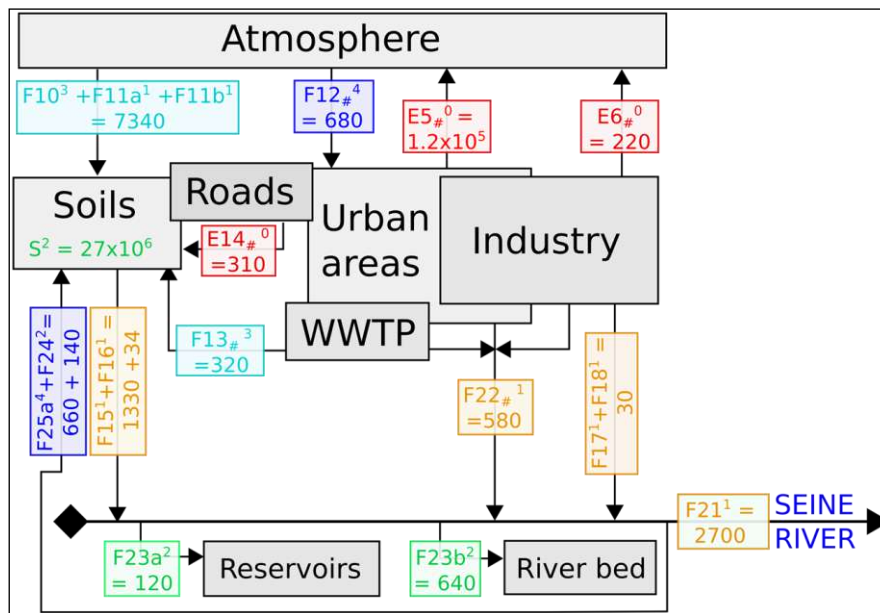


Figure 3 : Flux de HAP à l'échelle du bassin de la Seine ( $\text{kg.an}^{-1}$ ).  $F$  : calculé à partir de données environnementales dans l'agglomération parisienne ;  $E$  : basé sur des données économiques ou une quantification de polluants dans un environnement similaire, et  $F \#$  ou  $E \#$  : flux basé sur une estimation à l'échelle de l'urbanisation parisienne. Note de qualité en exposant de 0 à 4.  $E5$  et  $E6$  : émissions domestiques et industrielles ;  $F10$ ,  $F11a$  et  $F12$  : dépôts atmosphériques sur des terres agricoles, forestières et urbaines ;  $E11b$  : effet de filtre forestier ;  $S$  : stocks (kg) dans les sols ;  $F13$  : épandage des boues urbaines ;  $E14$  : ruissellement routier en dehors des zones urbaines ;  $F15$ ,  $F16$ ,  $F17$  et  $F18$  : érosion des terres agricoles, forestières, urbaines et industrielles ;  $F22$  : rejets liés à l'assainissements vers la Seine ;  $F23a$  et  $F23b$  : stockage dans des réservoirs et sur le lit de la rivière ;  $F24$  : dépôts d'inondation ;  $F25$  : dragage des rivières.

A partir de ces sols, le flux lié à l'érosion a été estimé à  $1\,400 \text{ kg.an}^{-1}$ . Cette estimation pourrait être améliorée en étudiant de façon plus précise la relation entre la teneur en HAP dans le sol et les particules érodées. Sur la base d'une précédente étude démontrant que les teneurs des MES étaient beaucoup plus élevées que dans les sols environnants (Gateuille et al. 2014c), un facteur d'enrichissement des particules érodées pourrait à l'avenir être évalué. L'érosion des sols apparaît comme la principale source de HAP dans

la Seine, alors que les rejets en milieu urbain constituent une source bien plus faible. Les entrées de HAP dans la Seine (F15 + F16 + F17 + F18 + F22 #) sont environ deux fois moins élevées que les flux de HAP acheminés en aval (F21). Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cet écart. Premièrement, les flux de HAP provenant des zones urbaines peuvent être sous-estimés. Plus précisément, le changement d'échelle spatiale constitue une source majeure d'incertitude car la plupart des paramètres de calcul restent mal connus à l'échelle du bassin. Deuxièmement, le processus érosif est sélectif dans la mesure où les particules les plus fines qui fixent les contaminants comme les HAP sont préférentiellement érodées et exportées. Ce processus conduit à un facteur d'enrichissement des teneurs en HAP des particules érodées. Dans cette étude, ce facteur d'enrichissement n'a pu être considéré faute de donnée. Un enrichissement moyen d'un facteur 3 (Zheng et al. 2012) permettrait cependant d'équilibrer les entrées et les sorties d'HAP. Au-delà des critiques émises, les précautions prises tant sur la qualité des données et leur extrapolation permettent de s'assurer d'une cohérence globale du bilan établi à l'échelle du bassin de la Seine. Sur la base de ce bilan, la différence de flux pourrait aussi témoigner de la remobilisation de sédiments anciens et plus contaminés. Ce processus peut expliquer la différence à court terme entre les entrées et les sorties, comme suggéré pour les métaux (Le Gall et al. 2018).

### 3. Conclusions

L'étude des mécanismes de transfert de polluants depuis leur source jusqu'à l'exutoire du bassin est essentielle pour la compréhension des facteurs globaux (érosion des sols, dépôts atmosphériques, usage des sols, etc.) influençant la contamination. Afin d'avancer dans cette compréhension, une double approche, menée à deux échelles spatiales, a été initiée dans le cadre de la phase 7 du PIREN-Seine. Cette notion de changement d'échelle est ainsi essentielle pour mener des politiques globales de protection des cours d'eau et de l'environnement avec la mise en place de plans de gestion qu'il faut décliner à l'échelle locale mais aussi à celle des grands bassins comme celle du bassin de la Seine.

La première approche est celle initiée sur le bassin de la l'Orge. Dans cette étude, nous avons pu démontrer l'impact significatif des zones urbaines sur les exports de HAP à la Seine par la rivière Orge. Ainsi, les apports particuliers d'HAP émis par les zones urbaines contribuent à multiplier par deux les flux mesurés à l'exutoire du bassin. La compréhension du fonctionnement du bassin grâce aux bilans de flux est ainsi améliorée et l'approche permet de quantifier des pollutions diffuses provenant des zones urbaines. Les similitudes de comportements et de flux de contaminants entre des bassins de petites tailles comme l'Orge ou l'Orgeval et d'autres bassins urbains à travers le monde démontrent l'intérêt d'utiliser des sous-bassins pilotes pour comprendre / identifier / hiérarchiser les processus à transposer à l'échelle régionale. En effet, ce n'est qu'à cette échelle que l'interaction fine entre l'usage des sols et l'hydrologie peut être appréhendée. L'établissement d'indicateurs de comparaison des contaminations de bassins de typologies variées sont autant d'outils nécessaires pour une gestion intégrée des contaminants.

La seconde approche a été initiée à la fois à l'échelle de l'agglomération parisienne et à celle du bassin de la Seine. Pour la première fois, un bilan massique à très grande échelle spatiale, à savoir la partie amont du bassin de la Seine, a été tenté pour les HAP. Cette approche nous renseigne à la fois sur le devenir des HAP dans l'environnement, sur les incertitudes liées à l'estimation de certains flux et précise les questions de recherche prioritaires pour parvenir à achever et préciser ce bilan. La différence entre les quantités de HAP émises dans l'atmosphère et celles déposées suggère que des processus physico-chimiques importants de dégradation peuvent avoir lieu dans l'atmosphère. Même si un certain nombre d'études ont été consacrées aux processus responsables de l'oxydation chimique et de la photo-oxydation des HAP atmosphériques, le devenir des HAP à grande échelle spatiale reste mal connu. A l'échelle de l'agglomération parisienne, les flux en entrée et en sortie du réseau d'assainissement sont très cohérents. Ce bilan démontre l'importance de la gestion des eaux de ruissellement et des eaux usées pour gérer les flux de HAP. En particulier, les procédés de traitement mis en place dans les stations d'épuration démontrent une bonne élimination des HAP, limitant ainsi considérablement le flux déversé par les effluents de STEP. Au regard des bilans établis, des incertitudes importantes demeurent sur les rejets industriels, mais également sur la quantité de HAP rejetée par les STEP vers le réseau hydrographique. Des études complémentaires apparaissent nécessaires pour améliorer cette quantification et pourraient être cruciales à l'échelle du bassin de la Seine, car les STEP de petite capacité (< 2 000 équivalent-habitants), nombreuses sur le bassin de la Seine, peuvent présenter des efficacités très contrastées. De manière générale, une amélioration dans l'évaluation des flux pourrait être apportée par l'apport de nouvelles données représentatives de l'ensemble du bassin. Par conséquent, des

recherches sont encore nécessaires pour quantifier avec précision le flux de HAP dans les zones urbaines du bassin en dehors de l'agglomération parisienne. En particulier, les flux liés aux réseaux d'assainissement et aux STEP sont mal connus dans les zones moins densément peuplées. Cette difficulté a été mise en évidence lors de l'estimation des flux de HAP dus au ruissellement sur route, qui comme ce qui a pu être démontré à l'échelle du bassin de l'Orge, peuvent contribuer de manière significative. Pour quantifier correctement ce flux, il convient d'étudier la relation entre les concentrations de HAP dans les eaux de ruissellement, le volume de ruissellement et la circulation quotidienne des véhicules, ce qui implique un retour vers la petite échelle.

Au regard du flux apporté par l'érosion des sols, et de son rôle clé dans la dynamique des HAP à l'échelle du bassin, il convient aujourd'hui de préciser cet apport et de quantifier le processus d'enrichissement observé. En effet, ce paramètre joue un rôle crucial pour confirmer que le bassin de la Seine est actuellement en phase de décontamination.

## Bibliographie

- Azimi S, Rocher V, Muller M, et al (2005) Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Science of the Total Environment* 337:223–239. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.06.020
- Biache C, Mansuy-Huault L, Faure P (2014) Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. *Journal of Hazardous Materials* 267:31–39. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.036
- Cébron A, Faure P, Lorgeoux C, et al (2013) Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environmental Pollution* 177:98–105. doi: 10.1016/j.envpol.2013.01.043
- Delmas M, Cerdan O, Cheviron B, et al (2012a) Sediment export from French rivers to the sea. *Earth Surface Processes and Landforms* 37:754–762. doi: 10.1002/esp.3219
- Delmas M, Cerdan O, Mouchel J-M, Garcin M (2009) A method for developing a large-scale sediment yield index for European river basins. *Journal of Soils and Sediments* 9:613–626. doi: 10.1007/s11368-009-0126-5
- Delmas M, Pak LT, Cerdan O, et al (2012b) Erosion and sediment budget across scale: A case study in a catchment of the European loess belt. *Journal of Hydrology* 420–421:255–263. doi: 10.1016/j.jhydrol.2011.12.008
- Froger C, Ayrault S, Evrard O, et al (2018) Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides. *Environmental Science and Pollution Research* 25:28667–28681. doi: 10.1007/s11356-018-2892-3
- Froger C, Ayrault S, Gasperi J, et al (2019a) Innovative combination of tracing methods to differentiate between legacy and contemporary PAH sources in the atmosphere-soil-river continuum in an urban catchment (Orge River, France). *Sci Total Environ* 669:448–458. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.150
- Froger C, Quantin C, Gasperi J, et al (2019b) Impact of urban pressure on the spatial and temporal dynamics of PAH fluxes in an urban tributary of the Seine River (France). *Chemosphere* 219:1002–1013. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.088
- Froger C, Quantin C, Gasperi J, et al (2019c) Impact of urban pressure on the spatial and temporal dynamics of PAH fluxes in an urban tributary of the Seine River (France). *Chemosphere* 219:1002–1013. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.088
- Gasperi J, Gromaire MC, Kafi M, et al (2010) Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. *Water Research* 44:5875–5886. doi: 10.1016/j.watres.2010.07.008
- Gasperi J, Sebastian C, Ruban V, et al (2014) Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French

- catchments. *Environmental Science and Pollution Research* 21:5267–5281. doi: 10.1007/s11356-013-2396-0
- Gateuille D, Evrard O, Lefevre I, et al (2014a) Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments. *Environmental Pollution* 189:152–160. doi: 10.1016/j.envpol.2014.02.029
- Gateuille D, Evrard O, Lefevre I, et al (2014b) Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Science of The Total Environment* 470–471:608–617. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.009
- Gateuille D, Evrard O, Lefevre I, et al (2014c) Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Science of The Total Environment* 470–471:608–617. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.009
- Gocht T, Klemm O, Grathwohl P (2007) Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany. *Atmospheric Environment* 41:1315–1327. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.09.036
- Hannouche A, Chebbo G, Joannis C, et al (2017) Stochastic evaluation of annual micropollutant loads and their uncertainties in separate storm sewer. *Environmental Science and Pollution Research* 1–15
- Heemken OP, Stachel B, Theobald N, Wenclawiak BW (2000) Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 38:11–31. doi: 10.1007/s002449910003
- Le Gall M, Ayrault S, Evrard O, et al (2018) Investigating the metal contamination of sediment transported by the 2016 Seine River flood (Paris, France). *Environmental Pollution* 240:125–139. doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.082
- Le Meur M, Mansuy-Huault L, Lorgeoux C, et al (2017) Spatial and temporal variations of particulate organic matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation. *Organic Geochemistry* 110:45–56. doi: 10.1016/j.orggeochem.2017.04.003
- Le Pape P, Ayrault S, Michelot J-L, et al (2013) Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chemical Geology* 344:63–72. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.02.018
- Le Pape P, Ayrault S, Quantin C (2012a) Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472–473:99–110. doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.09.042
- Le Pape P, Ayrault S, Quantin C (2012b) Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472–473:99–110. doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.09.042
- Le Pape P, Quantin C, Morin G, et al (2014) Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environmental science & technology* 48:11901–11909. doi: 10.1021/es500680x
- Meybeck M, Lestel L, Bonté P, et al (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of The Total Environment* 375:204–231. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.017
- Qiao M, Qi W, Liu H, Qu J (2014) Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant. *Water Research* 52:11–19. doi: 10.1016/j.watres.2013.12.032
- Ringuet J, Albinet A, Leoz-Garziandia E, et al (2012a) Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). *Science of The Total Environment* 437:297–305. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.07.072
- Ringuet J, Albinet A, Leoz-Garziandia E, et al (2012b) Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. *Atmospheric Environment* 61:15–22. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.025

- SAGE Orge-Yvette (2011) Actualisation de l'état des lieux et du diagnostic
- Schwientek M, Rügner H, Beckingham B, et al (2013) Integrated monitoring of particle associated transport of PAHs in contrasting catchments. *Environmental Pollution* 172:155–162. doi: 10.1016/j.envpol.2012.09.004
- Schwientek M, Rügner H, Scherer U, et al (2017) A parsimonious approach to estimate PAH concentrations in river sediments of anthropogenically impacted watersheds. *Science of The Total Environment* 601–602:636–645. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.208
- Sicre M-A, Fernandes MB, Pont D (2008) Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhône River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle: Impact of floods. *Marine Pollution Bulletin* 56:1935–1942. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.07.015
- Terzaghi E, Wild E, Zacchello G, et al (2013) Forest Filter Effect: Role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs. *Atmospheric Environment* 74:378–384. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.04.013
- Thévenot DR, Moilleron R, Lestel L, et al (2007) Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of The Total Environment* 375:180–203. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.008
- Yunker MB, Macdonald RW, Fowler BR, et al (1991) Geochemistry and fluxes of hydrocarbons to the Beaufort Sea shelf: A multivariate comparison of fluvial inputs and coastal erosion of peat using principal components analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:255–273. doi: 10.1016/0016-7037(91)90416-3
- Zheng Y, Luo X, Zhang W, et al (2012) Enrichment behavior and transport mechanism of soil-bound PAHs during rainfall-runoff events. *Environmental Pollution* 171:85–92. doi: 10.1016/j.envpol.2012.07.030





# Estimation d'émissions de substances chimiques sur le Bassin de la Seine : cas du DEHP et du Déca-BDE

Valentin Chapon<sup>1</sup>\*, Jean-Marc Brignon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ineris, Verneuil-en-Halatte, France

\* valentin.chapon@ineris.fr

## Résumé

Le DEHP est un plastifiant utilisé depuis longtemps pour la production de PVC souple et le Déca-BDE est un retardateur de flamme bromé utilisé depuis le début des années 1970 dans la production de certains plastiques et textiles. Cette étude vise à estimer les émissions de ces produits chimiques vers l'environnement sur le bassin de la Seine, sur une longue période de 1960 à 2040, dans le cadre du projet de recherche PIREN-Seine en prenant en compte l'ensemble du cycle de vie des matériaux. La méthode repose sur l'estimation des quantités de DEHP ou de Déca-BDE contenues dans les articles présents sur le bassin de la Seine. Pour cela les stocks d'articles contenant du DEHP ou du Déca-BDE sont estimés à partir des informations disponibles dans la littérature. Ensuite pour les différentes étapes du cycle de vie du DEHP ou du Déca-BDE, depuis la production jusqu'au traitement des déchets incluant le recyclage, les émissions de DEHP ou de Déca-BDE vers l'environnement sont comptabilisées en utilisant des facteurs d'émissions pour chaque étape du cycle de vie et pour chaque catégorie d'article. Les émissions vers l'environnement se répartissent entre 4 compartiments : le sol, les eaux de surface, les eaux usées et l'air. Enfin l'impact d'une potentielle réglementation sur la production et la mise sur le marché de certains articles contenant du DEHP ou de Déca-BDE est évalué.

Les résultats de cette étude montrent que la mise en place d'une réglementation pour une partie des articles contenant ce produit chimique aurait un impact significatif sur les émissions vers l'environnement, mais seulement sur le long terme, cet effet retard étant dû en partie à l'inertie des stocks de plastiques dans l'économie.

Pour le DEHP, les travaux montrent que sous certaines hypothèses de modélisation, les bénéfices apportés en termes de réduction des émissions suite à la mise en place d'une réglementation pourraient être atténués voir compensés par le développement du recyclage, si le DEHP n'est pas extrait ou traité lors de cette étape.

Ce travail met en évidence les dynamiques temporelles très longues à l'œuvre dans les sphères technico-économiques et environnementales, et qui conduisent à des durées d'émission considérables de ces produits chimiques. Les deux produits chimiques étudiés sont deux exemples caractéristiques de substances de faible coût et très versatiles, ayant été utilisées à très large échelle, dès l'apparition des plastiques. Malgré une mise en évidence de leurs dangers, les sources d'inertie qui se cumulent et expliquent la permanence d'émissions sont multiples : inertie du système de réglementation des risques, des systèmes de production, permanence de stocks dans l'économie, et recyclage, s'il ne prend pas soin d'éliminer ces substances. Ce constat conduit à remettre en cause la distinction opérée en gestion réglementaire des risques entre polluants dits « persistants » (ou PBT) faisant l'objet d'une attention particulière, et les autres. Notre étude a porté sur une substance considérée comme PBT (Deca-BDE) et non-PBT (DEHP), mais il s'avère que pour l'un comme pour l'autre, la persistance globale (depuis le système économique jusqu'à la présence dans l'environnement) est un problème sérieux.

---

Pour citer cet article : Chapon V., Brignon JM. *Estimation d'émissions de substances chimiques sur le Bassin de la Seine : cas du DEHP et du Déca-BDE*, dans *Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer*, Garnier J. & Gasperi J. (eds.), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

## Points clefs

- La méthode utilisée s'appuie sur le cycle de vie du DEHP ou du Déca-BDE, associant à chaque étape une quantité de DEHP ou du Déca-BDE un facteur d'émission vers l'environnement
- Un scénario avec réglementation ou une partie des articles n'est plus mis sur le marché à partir de 2020, estime que les émissions seraient divisées par 3 en 2040 par rapport au pic d'émissions atteint en 1990
- Un scénario « réaliste », estime que des émissions de Déca-BDE vers l'environnement pourraient encore avoir lieu au moins pendant 65 ans après la fin de la mise sur le marché théorique d'articles contenant du Déca-BDE (2019)

Mots-clés : inventaire d'émission, DEHP, déca-BDE, facteur d'émission

## Sommaire

Introduction.....	26
Quels sont les articles contenant du DEHP ? .....	26
Quels sont les articles contenant du Déca-BDE ? .....	26
1. Méthode utilisée pour la modélisation des stocks d'articles contenant du DEHP et du Déca-BDE	27
1.1. Construction des scénarios .....	28
1.2. Modélisation des traitements en fin de vie .....	29
2. Résultats des estimations de substances vers l'environnement .....	30
2.1. Résultats pour le DEHP.....	30
2.2. Résultats pour le Déca-BDE .....	32
3. Conclusion et Discussions .....	33
3.1. Conclusions .....	33
3.2. Limites et pistes d'amélioration .....	34
Bibliographie.....	35

## Introduction

Un des objectifs de la phase Phase VII (2015-2019) du programme de recherche PIREN-Seine est d'estimer les émissions de polluants qui touchent le bassin de la Seine. En termes de micropolluants organiques, cela implique de pouvoir mieux connaître et de prévoir les flux de substances chimiques générés par les activités humaines (notamment urbaines) sur le bassin. C'est dans ce cadre que deux travaux ont été réalisés pour estimer les émissions de DEHP sur la période 1960 à 2040 et de Déca-BDE de 1969 à 2085 en s'appuyant sur la consommation et l'utilisation d'articles les contenant sur le bassin de la Seine. Ces estimations se sont donc appuyées sur des documents réglementaires, des documents d'estimation de flux ou des documents économiques sur les retardateurs de flamme.

Cette méthode permettra notamment de réaliser des inventaires rétrospectifs et prospectifs des émissions, en étudiant l'impact de diverses mesures pour les limiter, comme par exemple la mise en place d'une réglementation sur l'utilisation du DEHP ou le Déca-BDE.

### Quels sont les articles contenant du DEHP ?

Le DEHP est utilisé depuis 1933 au Japon et depuis 1939 aux Etats Unis (IARC, 2011). Ce produit chimique est un plastifiant, qui est utilisé pour les propriétés de souplesse qu'il confère aux matériaux plastiques (presque uniquement le « PVC souple ») auxquels il est ajouté, en proportion à environ 30%. Environ 97% du DEHP est utilisé pour la production de PVC (Norwegian Institute for Air Research, 2007)<sup>1</sup>. On le retrouve dans les matériaux de revêtement (sol et murs), les tissus plastifiés (vêtements, nappes, imitations cuir, matelas gonflables...), fils et câbles, produits moulés (jouets, semelles de chaussures), équipements médicaux (tubes, poches seringues...), papiers d'emballage, rideaux de douches, toitures plastifiées, tuyaux, joints, sous couche de protection<sup>2</sup> pour châssis de voiture... Les 3% restant sont utilisés pour différents types d'articles comme par exemple les adhésifs, la peinture et les laques, certains mastics et encres pour impression...

### Quels sont les articles contenant du Déca-BDE ?

Le Déca-BDE est utilisé comme retardateur de flammes dans des plastiques et des textiles divers depuis les années 1970. Selon le rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé (World Health Organization, 1994) paru en 1994, la production commerciale de Déca-BDE aurait commencé en 1976 aux Etats-Unis. En 2008, la quantité estimée de retardateurs de flammes consommés en France est de plus de 85 000 tonnes, ce qui représentait 17,47% de la consommation européenne. Concernant les retardateurs de flammes bromés, la France en consommerait 7 800 tonnes, soit 9,1% de la consommation européenne, contre près de 16 000 au Royaume Uni (18,6%) (SWEREA 2011). Le *Tableau 1* présente les catégories d'articles pouvant contenir ce retardateur de flamme et leurs secteurs économiques.

---

<sup>1</sup> Il existe deux sortes de PVC, le PVC souple et le PVC rigide. La production de PVC rigide, ne nécessite pas de DEHP, il n'est donc pas concerné par cette étude. Le PVC rigide est utilisé pour la fabrication de tuyaux en grande partie mais aussi pour certains jouets et fenêtres.

<sup>2</sup> Protection à l'usure, la rouille et la corrosion

Tableau 1: Exemple d'articles contenant du Déca-BDE (source : (Earnshaw, Jones, &amp; Sweetman, 2013))

Secteurs économiques	Articles contenant du Déca-BDE
Equipements électroniques	Télévisions, téléphones portables, fax, lecteurs audio, lecteurs vidéo, télécommandes, câbles, disjoncteurs, bobines, photocopieuses, scanner...
Transports (trains, avions et voitures)	Plastiques composant l'intérieur de véhicules, tissus de sièges, airbag, tapis d'avion, câbles et tuyaux, équipements électroniques pour voitures ou avions (compartiments de batteries, connecteur électrique, systèmes informatiques...) ...
Matériaux de construction	Câbles et tuyaux, douille, siège, plastiques renforcés, interrupteur, conduits électriques, conduits d'aération, toiture, colonne électrique, revêtements, matériaux d'isolation ...
Textiles et mobilier	Tapiserie de matelas et de mobiliers divers, mousses synthétiques en latex, rideaux, tapis, tentes, coton, revêtements divers, bandes réfléchissantes, couches adhésives, stores de fenêtre...

## 1. Méthode utilisée pour la modélisation des stocks d'articles contenant du DEHP et du Déca-BDE

Afin de comptabiliser les émissions de polluants émis dans l'environnement, la méthode utilisée s'appuie sur les stocks de substances produites, présentes dans les articles utilisés ou en fin de vie sur le bassin de la Seine. La figure ci-après présente les quatre étapes du cycle de vie, considérées dans l'étude, pour un plastifiant ou un retardateur de flammes.

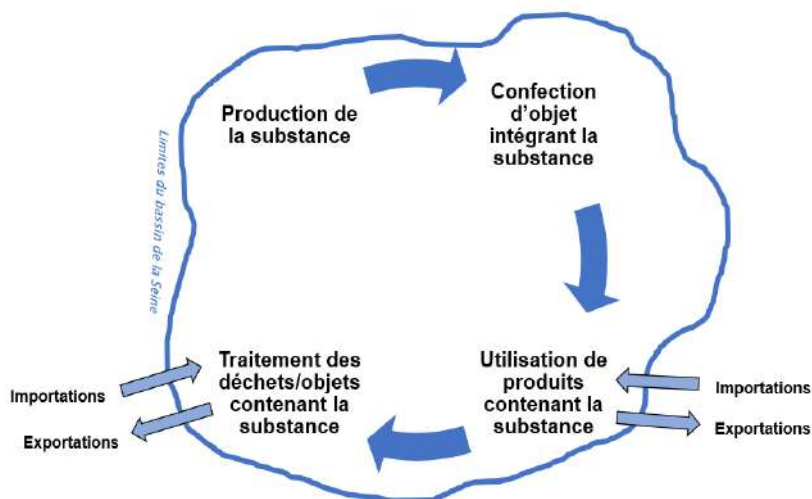


Figure 1 : Cycle de vie d'une substance polluante pouvant être un retardateur de flammes ou un plastifiant : inspiré de (European-Chemicals-Bureau, 2008)

Une source d'émissions n'est pas illustrée dans la figure ci-dessous mais prise en compte dans les estimations : il s'agit de la dislocation des articles lors de leur utilisation et lors de leur traitement en fin de vie. Ces « morceaux » d'objets libérés vont émettre ensuite une quantité non négligeable de substances dans l'environnement. Ce phénomène sera inclus dans l'étude pour les usages extérieurs, et lors de leur traitement en fin de vie.

Puis pour chaque type d'article et chaque étape du cycle de vie considérée, les émissions sont estimées par l'équation ci-après (Gouzy & Brignon, 2012) :

$$Emissions (E) = Facteurs d'émissions(FE) * Quantité utilisée (Q)$$

Les facteurs d'émission sont associés à une étape du cycle de vie et à un type d'article donné. Ils s'expriment en masse émise par quantités unitaires de substances produites ou présentes dans le produit. Les compartiments environnementaux considérés dans cette étude sont : l'air, les eaux usées, les eaux de surfaces et le sol. Ces facteurs d'émissions ont été extraits d'articles estimant les émissions de DEHP ou de Déca-BDE ((Earnshaw, Jones, & Sweetman, 2013) et (Norwegian Institute for Air Research, 2007)...) et de documents européens d'évaluation de risques environnementaux et sanitaires (European-Chemicals-Bureau, 2008) et (European Chemicals Agency, 2014) (European Union, 2002).

L'ensemble des données d'émission mentionnées dans ce rapport et extraites de la littérature correspondent au niveau européen. Dans le but d'obtenir des quantités émises pour le bassin de la Seine, des moyennes pondérées ont été effectuées en estimant que la production, l'utilisation par l'industrie et la consommation d'articles contenant du Déca-BDE ou du DEHP étaient spatialement homogènes au niveau européen. Pour cela le ratio suivant a été utilisé :

$$ratio\ de\ population = \frac{population\ du\ bassin\ de\ la\ Seine}{population\ européenne}$$

Faute de données disponibles pour l'évolution de la population du bassin de la Seine le ratio de populations est constant pour la période étudiée, le ratio utilisé est calculé pour l'année 2015.

Une forte variabilité des FE a été observée pour les estimations de Déca-BDE. N'ayant pas suffisamment d'information à notre disposition nous permettant de sélectionner les facteurs d'émission les plus justes et/ou d'écarter les moins fiables, plusieurs estimations d'émissions ont été réalisées, une pour chaque source de FE. Ce problème ne s'est pas posé pour le travail d'estimation de DEHP car la plupart des FE utilisés proviennent de la même source.

### 1.1. Construction des scénarios

Cette méthode permet d'étudier l'impact de la mise en œuvre de réglementations, ou de la durée de vie des articles, des traitements des articles en fin de vie sur les émissions de substances vers l'environnement. Pour les deux substances et pour chaque étape du cycle du vie les stocks de substances produites, transformées, utilisées, et présentes dans des articles sur le bassin de la Seine ont été estimées à partir de données disponibles dans la littérature.

Nous avons considéré que le DEHP a commencé à être produit après la seconde guerre mondiale, en 1945 (www.pvc.org, s.d.). En s'appuyant sur des rapports, des ouvrages et des articles (David Purser, 2015), (Norwegian Institute for Air Research, 2007), (COWI & Danish Technological Institute, 2013), (ECHA, 2016), (European-Chemicals-Bureau, 2008) ainsi que sur de nombreuses hypothèses sur : la répartition des stocks de DEHP contenus dans les différents types d'articles, les dates d'apparition des articles sur le marché, la durée de vie des articles, la tendance de la croissance de la production de PVC... Les différents stocks de DEHP contenus dans chaque catégorie d'articles et les quantités de DEHP produites ont été modélisés sur la période 1945 à 2020. Une vingtaine de catégories d'articles, en partie présentées dans l'introduction, ont été modélisées. Puis à partir de 2020 deux scénarii ont été modélisés afin d'étudier l'impact de la mise en place de la réglementation REACH qui va interdire dès 2020 en Europe la production et l'importation d'articles contenant du DEHP à usage intérieur et/ou pouvant présenter un contact avec la peau important (ECHA, 2016)<sup>3</sup>. Les deux scénarios sont les suivants :

<sup>3</sup>Cette réglementation ne s'applique pas aux articles à usage industriel ou agricole ainsi qu'aux plastiques à usage médical

- Un scénario de référence dans lequel, à partir de 2020, les quantités de DEHP liées aux articles dans le cadre de la réglementation REACH ne sont pas nulles mais suivent une décroissance faible (utilisation des prédictions de l'ECHA). Les articles en dehors de la réglementation suivent une décroissance de 1% par an.
- Un scénario, appelé scénario avec réglementation où à partir de 2020 les quantités de DEHP liées aux articles produits, importés et exportés dans le cadre de la réglementation REACH sont nulles. Pour les articles en dehors de la réglementation les quantités suivent une décroissance de 1%.

Pour le Déca-BDE nous avons considéré 1970 comme la date de début de consommation du Déca-BDE en se basant sur les documents (World Health Organization, 1994) et (European Union, 2002). Les quantités de Déca-BDE utilisées par l'industrie en Europe varient selon les sources considérées. Les quantités de Déca-BDE utilisées par l'industrie européenne entre 1970 et 1999 correspondent aux données fournies par VECAP (2010) et BSEF (2010) utilisées par (Earnshaw, Jones, & Sweetman, 2013). Puis de 2000 à 2012 les données de Eurostat ont été utilisées (European Chemicals Agency, 2014). A partir de 2019 les quantités de Déca-BDE utilisées par l'industrie européenne sont considérées comme nulles. En effet le règlement de la commission (EU) 2017/227 du 9 février 2017 interdit à compter de 2019 la fabrication, la mise sur le marché ou l'utilisation d'oxyde de bis(pentabromophényle)<sup>4</sup>. Les quantités utilisées entre 2012 et 2019 sont obtenues par projection linéaire. Contrairement au DEHP, faute de données disponibles seulement deux types génériques d'articles ont été estimés : les articles en plastiques et les articles en textile. Ces deux stocks ont été estimés à partir des données de quantités de Déca-BDE utilisées par l'industrie et en s'appuyant sur de nombreuses hypothèses concernant : les quantités de Déca-BDE importées pour l'industrie ou contenues dans des articles, la durée de vie des articles, la répartition des quantités selon les catégories d'articles... Au final 18 scénarios ont été construits en faisant varier ces hypothèses et parfois en utilisant d'autres sources de données que celles mentionnées plus haut pour les quantités de Déca-BDE utilisées par l'industrie. Par souci de clarté seulement deux de ces scénarios sont présentés dans ce chapitre. Un scénario de base et un scénario « réaliste » pour lequel la durée de vie des articles ainsi que leur durée de vie en décharge considérées sont plus importantes : la durée de vie des articles textiles et plastiques augmente d'une valeur comprise entre 5 à 11 en fonction de l'année<sup>5</sup> à 11 ans pour toute la période étudiée, la durée de stockage en décharge a été doublée ; elle passe de 30 à 60 ans.

## 1.2. Modélisation des traitements en fin de vie

Différents modes de traitement des articles en fin de vie ont été modélisés. Dans le cas du DEHP, des scénarios faisant varier les paramètres ont été calculés afin d'estimer leurs influences sur les stocks de substances contenues dans les articles ainsi que sur les émissions. Pour chaque mode de traitement, des facteurs d'émissions ont été utilisés, comme pour les autres étapes du cycle de vie pour estimer les émissions associées à ces traitements. Le *Tableau 2* présente la répartition entre la mise en décharge, l'incinération et le recyclage pour les articles contenant du Déca-BDE en fin de vie.

*Tableau 2: Répartitions des modes de traitement en fonction du type d'article selon (European Chemicals Agency, 2014)*

	Décharge	Incinération	Recyclage
<b>Plastique</b>	44%	37%	19%
<b>Textile</b>	50%	50%	0% <sup>6</sup>

<sup>4</sup>Ne sont autorisées par exemption que la production d'aéronefs et certaines pièces de rechange pour les moteurs de certains véhicules (ces exceptions représentent des volumes très faibles, nous avons estimé qu'elles étaient nulles sur le bassin de la Seine<sup>4</sup>) (Commission Européenne, 2017). Cette restriction limitera donc considérablement la possibilité d'utiliser du Déca-BDE dans l'UE, ou d'importer des articles en contenant.

<sup>5</sup>Nous avons considéré dans l'étude que la durée de vie des articles diminuait avec le temps

<sup>6</sup> Le recyclage de textile devrait être supérieur à 0%. Cependant faute de donnée disponible dans la littérature nous privilégions cette hypothèse (peu réaliste) extraite de (European Chemicals Agency, 2014). Il s'agit là aussi d'un axe d'amélioration pour mieux rendre compte de la rémanence du DécaBDE dans la sphère économique.

Lors du traitement des eaux usées une partie du déca-BDE contenue dans les eaux usées est abattue et se retrouve dans les boues, l'autre partie se retrouve dans les eaux de surface. Le taux d'abattement du déca-BDE considéré est d'environ 68% en se basant sur (Choubert et al. 2011). Cette valeur est une moyenne de valeurs d'abattements relevées sur six stations à boues activées en aération prolongée. Pour ce qui est de la répartition entre incinération et épandage des boues, nous avons considéré que 15% des boues étaient incinérées et 85% effectuaient un retour au sol que ce soit via un épandage direct des boues ou un épandage après compostage et méthanisation en se basant sur le document (AMORCE 2012). Les émissions vers les eaux usées sont donc ensuite finalement réparties dans les émissions vers les eaux de surfaces, le sol et l'air.

Les mêmes types de traitement des articles en fin de vie ont été considérés pour l'étude sur le DEHP que pour l'étude sur le Déca-BDE. Nous avons également étudié l'impact du recyclage sur le stock de DEHP contenu dans les articles et sur les émissions, à travers trois scénarii. Le premier est un scénario de référence où le taux de recyclage est nul sur la période étudiée. Les deux autres scénarii prennent en compte le recyclage d'articles à partir des années 2000 mais avec un développement plus ou moins important. Le scénario présentant un objectif de recyclage « moyen » a un taux de recyclage de 35% en 2030 alors que le scénario présentant un objectif « élevé » a un taux de 60% pour la même année. Pour ces deux derniers scénarii le taux de recyclage est fixe sur la période 2030-2040. Dans chacun de ces scénarii nous avons considéré que le recyclage se substituait à la mise en décharge. Enfin, le traitement des eaux usées n'a pas été pris en compte pour le DEHP.

## 2. Résultats des estimations de substances vers l'environnement

### 2.1. Résultats pour le DEHP

#### 2.1.1. Emissions de DEHP

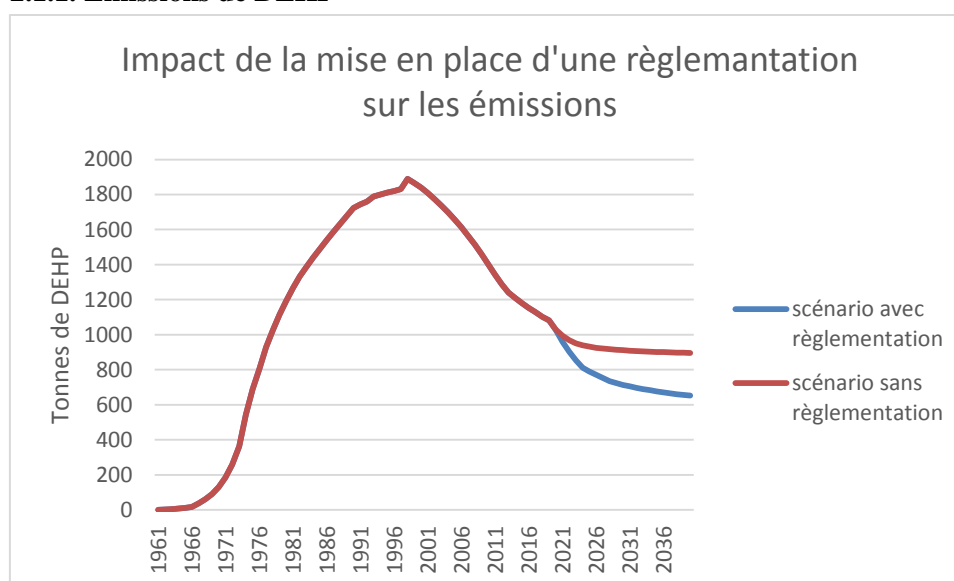


Figure 2 : impact de la mise en place d'une réglementation sur les émissions de DEHP

La Figure 2 illustre l'évolution des émissions de DEHP totales, tous compartiments environnementaux confondus, prenant en compte toutes les étapes du cycle de vie. Avec ou sans réglementation, un pic d'émissions d'environ 1800 tonnes par an est atteint au début des années 2000. Après ce pic, les émissions évoluent de façon contrastée en fonction de la réglementation.

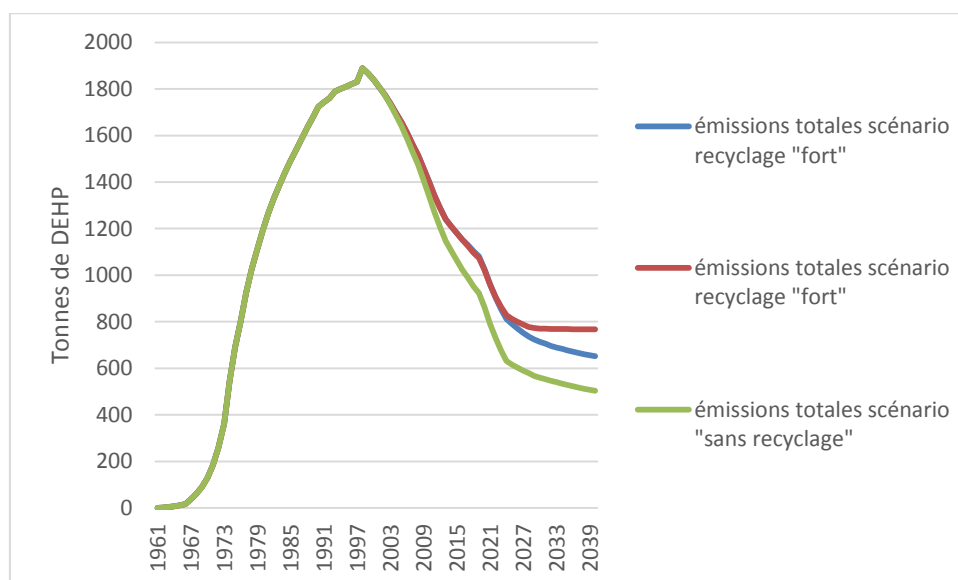


Figure 3 : Emissions totales de DEHP vers l'environnement (scénario avec réglementation) en fonction du développement du recyclage

Comme le montre la Figure 3, le recyclage tend à stabiliser les émissions sur la période 2000-2040. EN effet, Les quantités recyclées s'ajoutent au PVC vierge mises sur le marché, ce qui conduit à l'augmentation de l'inertie des stocks. Nous ne savons pas si les données que nous utilisons sur les quantités de DEHP mises sur le marché prennent déjà en compte le recyclage. Dans ce cas, l'ajout de ces quantités recyclées pourrait conduire à une surestimation du stock.

### 2.1.2. Comparaison des résultats

Nos estimations, présentées dans cette étude, ont été comparées aux résultats de l'étude « bilans de flux de polluants organiques dans le bassin de la Seine » (Gasperi, Mouchel, & et al, 2016). Cette étude réalisée dans le cadre du projet Piren-Seine a estimé des flux de polluants sur le bassin de la Seine et notamment des flux de DEHP. Ces estimations ont été faites à partir de mesures de concentrations dans des compartiments environnementaux et urbains. Elles suivent donc une méthode différente et complémentaire de notre travail qui part des usages du produit chimique. Les quantités de DEHP émises vers les STEP estimées dans cette étude sont de  $59.5 \cdot 10^3 (\pm 27.0 \cdot 10^3)$  kg pour l'année 2014. On peut considérer ce flux de DEHP comme un flux de polluants vers les « eaux usées », selon notre propre terminologie. Il se trouve que cette valeur est du même ordre de grandeur<sup>7</sup>, que la valeur des émissions vers les eaux usées que nous avons estimé dans cette étude, ce qui est cohérent compte-tenu des différences radicales de méthodes.

Cette différence s'explique dans un premier temps par les différences méthodologiques entre ces deux études. Du point de vue de notre travail, on peut expliquer cet écart par l'incertitude liée aux données utilisées pour comptabiliser les quantités de DEHP contenues dans les articles, produites et traitées ainsi qu'aux facteurs d'émissions utilisés. Sur ce point, la question de la transférabilité de ces valeurs établies à l'échelle de l'UE, à celle du bassin de la Seine, est également un élément clef des sources d'erreurs potentielles. Il existe également d'autres facteurs non pris en compte dans notre étude comme par exemple des facteurs de dégradation du DEHP, de ré évaporation, de pertes dans les sédiments et de migration d'un milieu à un autre. Ces facteurs qui sont inconnus de notre évaluation, sont intrinsèquement pris en compte dans (Gasperi, Mouchel, & et al, 2016) car celle-ci se base directement sur des mesures dans les milieux. Malgré ces limites, la bonne concordance des ordres de grandeur est encourageante, et rend envisageable l'utilisation de prospective d'émissions réalisées dans le cadre de ce travail pour des études sur l'évolution à long terme de la contamination par des micropolluants comme le DEHP dans le bassin de la Seine.

<sup>7</sup>  $233 \cdot 10^3$  kg de DEHP pour le scénario sans recyclage



## 2.2. Résultats pour le Déca-BDE

### 2.2.1. Emissions de Déca-BDE

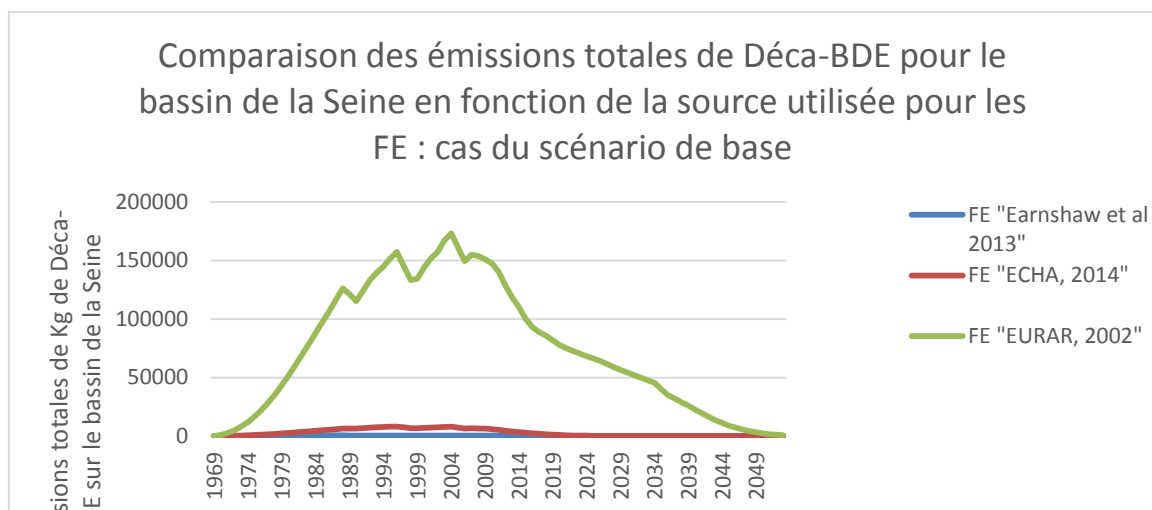


Figure 4 : Comparaison des émissions totales de Déca-BDE sur le bassin de la Seine en fonction des sources utilisées pour les facteurs d'émission

La Figure 4 illustre l'hétérogénéité des résultats induite par la variabilité des FE utilisés. Pour un même scénario, c'est-à-dire à quantité égale de Déca-BDE produit, importé et utilisé, le choix des facteurs d'émissions influe radicalement sur le total des émissions vers l'environnement ainsi que sur la répartition de ces émissions entre compartiments de l'environnement. A quantité de Déca-BDE consommée par l'industrie égale, en fonction de la source utilisée pour les FE pour le scénario de base, les quantités maximales émises par an sont : 0,5 tonnes (Earnshaw, Jones, & Sweetman, 2013), 8 tonnes (European Chemicals Agency, 2014) et 173 tonnes (European Union, 2002).

Les facteurs d'émission extraits du rapport « Summary Risk Assessment Report » (European Union, 2002) sont plus élevés que les facteurs d'émission des deux autres sources notamment pour la phase utilisation des textiles et des plastiques. En effet ce document a été élaboré dans le but de gérer les risques des produits chimiques pour la santé humaine dans le cadre de règlements européens, une approche de précaution a donc été adoptée consistant à prendre des valeurs « pire cas » pour les valeurs d'exposition, et donc en premier lieu pour les facteurs d'émission. En revanche l'article de (Earnshaw, Jones, & Sweetman, 2013) propose une estimation des émissions de Déca-BDE en Europe qui n'est pas réalisée dans un cadre d'évaluation des risques réglementaire, mais dans le but de proposer des estimations les plus « réalistes » possibles. Cet article pourrait donc présenter des FE plus cohérents avec le but de notre étude. Les émissions estimées à partir de cet article sont donc présentées ci-après (cf : Figure 5 et Figure 6) puis seront comparés aux résultats de l'article.

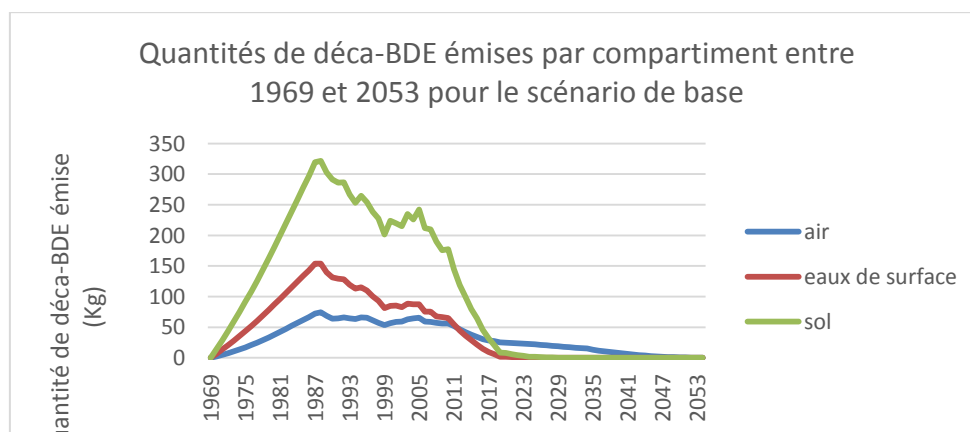


Figure 5 : Emissions de Déca-BDE sur la période 1970-2085 pour le scénario de base en s'appuyant sur les facteurs d'émission de l'article (Earnshaw, Jones, & Sweetman, 2013)

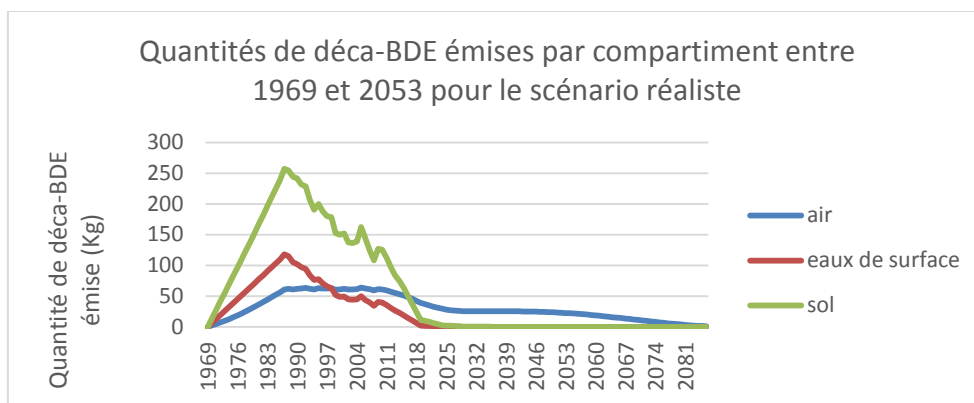


Figure 6 : Emissions de Déca-BDE sur la période 1970-2085 pour le scénario réaliste en se basant sur les facteurs d'émission de l'article (Earnshaw, Jones, & Sweetman, 2013)

Sur la période de 1970 à 2020 les émissions les plus importantes sont émises vers le sol puis vers les eaux de surface et enfin vers l'air. Le pic d'émission est atteint vers 1990 avec une valeur d'environ 450 tonnes (au total) émises pour le scénario de base. Pour le scénario réaliste le pic est atteint en 1990 également. Le scénario réaliste, illustre un phénomène d'émissions vers l'environnement plus long. Pour ce scénario les émissions vers l'air ne commencent à être très négligeables qu'à l'horizon 2080 contrairement au scénario de base où elles le sont vers 2050, ce qui est dû à une augmentation des durées : de stockage en décharge et d'utilisation des articles.

### 2.2.2. Comparaison des résultats

Si l'on compare les résultats notre travail aux émissions estimées par l'article de (Earnshaw, Jones, & Sweetman, 2013). Les résultats de cet article malgré l'utilisation des mêmes paramètres<sup>8</sup> ne sont pas totalement cohérents avec nos résultats pour les années d'atteintes des pics et la hiérarchie des émissions par compartiment environnemental. En effet dans cet article les émissions de Déca-BDE vers l'air sont plus importantes que les émissions vers les milieux aquatiques et les émissions vers le sol.

De plus le pic d'émissions (toutes émissions confondues) semble être atteint vers 2005 contre 1987 pour les estimations du scénario de base. Néanmoins les émissions totales de déca-BDE estimées présentent le même ordre de grandeur, entre 0 et 10 tonnes émises par an sur la période 1970-2020 que les émissions estimées dans ce travail (si on les ramène à l'échelle européenne).

## 3. Conclusion et Discussions

### 3.1. Conclusions

Le Déca-BDE est un retardateur de flamme bromé, utilisé depuis le début des années 1970 dans certains plastiques comme par exemple dans les équipements électroniques et certains textiles. Les émissions annuelles maximales de Déca-BDE ont été atteintes entre 1995 et 2005 (selon les FE utilisés). Ces estimations sont à considérer avec prudence car elles se basent sur un respect total des réglementations, et une durée de vie des articles uniforme sans prendre en compte une utilisation ou un stockage plus long, la possibilité d'une réutilisation des articles en fin de vie hors recyclage, ou encore l'introduction de produits par des consommateurs hors UE (Ineris, 2018).

Le DEHP est un produit chimique qui est utilisé de manière importante depuis la seconde moitié du XXIème siècle. Dans les années 1960, il représentait 80% des phtalates utilisés contre 30% au début des années 2000. Depuis le début du XXIIème le marché du DEHP connaît une tendance à la baisse. En effet il a été classé comme substance de catégorie 2 pour la reproduction et le développement, reconnu comme perturbateur endocrinien pour la santé humaine, et sa substitution par d'autres molécules, mise en œuvre par le secteur des

<sup>8</sup> Hormis l'intégration d'émissions liées à la production de Déca-BDE mais ne constituant pas des sources d'émissions majeurs expliquant les différences de résultats

plastiques, est de plus en plus fréquente (INERIS, 2010) et (<https://substitution-phtalates.ineris.fr/fr>). En intégrant le recyclage mais aussi l'incinération comme étapes de fin de vie du DEHP, les estimations présentées dans cette étude montrent toujours un pic d'émissions à la fin des années 1990, coïncidant avec le moment où le stock de DEHP contenu dans les stocks d'articles était le plus important (Brignon & Chapon, 2017).

L'intensité de la diminution des émissions de DEHP varie selon les scénarios que nous avons étudiés, en fonction de l'importance du recyclage et de la prise en compte du règlement européen REACH interdisant à compter de 2020 la mise sur le marché d'articles contenant du DEHP. Pour le scénario avec un objectif de recyclage élevé (60% en 2030) les émissions de DEHP vers l'environnement augmentent après 2020. Néanmoins lorsque l'effet du règlement REACH est pris en compte, les émissions décroissent quel que soit le scénario de recyclage considéré.

Ces résultats sont à considérer avec précaution, notamment en raison des incertitudes sur ce le traitement du recyclage.

Ce travail met en évidence les dynamiques temporelles très longues à l'œuvre dans les sphères technico-économiques et environnementales, et qui conduisent à des durées d'émission considérables de ces produits chimiques. Les deux produits chimiques étudiés sont deux exemples caractéristiques de substances de faible coût et très versatiles, ayant été utilisées à très large échelle, dès l'apparition des plastiques. Malgré une mise en évidence de leurs dangers, les sources d'inertie qui se cumulent et expliquent la permanence d'émissions sont multiples : inertie du système de réglementation des risques, des systèmes de production, permanence de stocks dans l'économie. Le recyclage, s'il ne prend pas soin d'éliminer ces substances, peut devenir une source d'inertie supplémentaire, et on notera que l'inertie des stocks présents dans l'environnement lui-même n'est pas encore prise en compte dans ce travail. Ce constat conduit à remettre en cause la distinction opérée en gestion réglementaire des risques entre polluants dits « persistants » (ou PBT) faisant l'objet d'une attention particulière. Notre étude a porté sur une substance considérée comme PBT (Deca-BDE) et non-PBT (DEHP), mais il s'avère que pour l'un comme pour l'autre, la persistance globale (depuis le système économique jusqu'à la présence dans l'environnement) est un problème sérieux.

### 3.2. Limites et pistes d'amélioration

Une des premières limites de notre méthode provient de l'appui pris sur des **valeurs européennes** pour calculer des émissions au niveau du bassin de la Seine. Un ratio de population a été utilisé pour passer d'une zone géographique donnée à une autre. En utilisant cette méthode et ces données on suppose que les circuits de la production et la consommation en plastique et en textile, et les pratiques d'utilisation des retardateurs de flamme et de plastifiant dans ces matériaux sont uniformes en Europe, ce qui n'est pas le cas car elles dépendent de pratiques, de réglementations et de préconisations (notamment par les assureurs pour ce qui concerne les retardateurs de flamme), qui peuvent varier d'un pays à l'autre. Il serait donc intéressant de s'appuyer sur des **données spécifiques** au bassin de la Seine, en essayant de cerner les zones de production et de traitement afin de diminuer les incertitudes des estimations.

Bien que l'approche de ce travail, influencée par les données disponibles, se soit détachée des émissions exclusives du bassin de la Seine, ce travail suit d'une certaine façon à ce stade une logique d'empreinte environnementale des objets utilisés à l'intérieur du bassin de la Seine, en comptabilisant les émissions liées à leur production et leur fin de vie, même si celle-ci a lieu en dehors du bassin de la Seine.

Pour estimer les émissions liées à l'utilisation d'articles, une partie importante de ce travail a consisté à **estimer les stocks** de groupes **d'articles** contenant du DEHP ou du Déca-BDE dans le but de les associer ensuite à des facteurs d'émissions spécifiques. Les facteurs les plus influents sont : la date de mise sur le marché de l'article, sa durée de vie et la quantité d'articles mise sur le marché. Il serait intéressant de pouvoir accéder à des informations historiques et spécifiques au Bassin de la Seine.

En ce qui concerne la **fin de vie des articles** :

- Après la mise en décharge, aucune émission n'est prise en compte. Le calcul des émissions liées aux articles en fin de vie pourrait être amélioré en s'appuyant sur des expertises techniques.
- Dans nos estimations tous les articles en fin de vie sont considérés comme collectés et traités, alors que selon une étude du WWF ; 20% de déchets plastiques générés n'étaient pas collectés en 2016 au niveau mondial et 12% ne le seront toujours pas en 2030. De plus parmi les déchets collectés, environ 13% se retrouvent dans des décharges non contrôlées (WWF, 2019).

Concernant la simulation d'impacts de **règlementation**, nous supposons leur application pleine et immédiate et sont pleinement respectées, ce qui est probablement un facteur de sous-estimation des émissions. D'une manière générale disposer de plus de données, et plus fiables, sur les quantités de substances chimiques utilisées par l'industrie Européenne ou sur les articles présents sur le marché Européen pourrait permettre d'améliorer significativement la prise en compte de l'impact d'une réglementation sur les quantités d'articles présents sur le marché.

Concernant les travaux d'estimation de DEHP, l'utilisation des données ECHA sous-estime les quantités de DEHP présentes dans les stocks d'articles à partir de 2011, car la réglementation ECHA ne s'applique pas aux articles utilisés par l'industrie et l'agriculture. Une piste d'amélioration serait de se baser sur les données Eurostat, pour ce qui est des articles à usage industriel et agricole contenant du DEHP.

## Bibliographie

- AMORCE. (2012). *Gestion des boues de stations d'épuration : Etat des lieux de la gestion des boues de STEP en France*.
- BiPRO for Norwegian Environment Agency. (2015). *Literature Study – Déca-BDE in waste streams*.
- Brignon, J.-M., & Chapon, V. (2017). *Estimation des émissions de DEHP sur le bassin de la Seine*.
- Cadogan, & al. (1993). *Assessment of the release, occurrence and possible effects of plasticisers in the environment*.
- Choubert, J., & al. (2011). « *Evaluer les rendements des stations d'épuration* ». *Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières convention*.
- Commission Européenne. (2017). *Proposition de décision du conseil relative à la position à adopter, au nom de l'Union européenne, lors de la huitième conférence des parties à la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, en ce qui co*.
- Contini, M. (1990). *Fashion from ancient Egypt to the present day*.
- COWI, & Danish Technological Institute. (2013). *Hazardous substances in plastic materials*.
- David Purser, R. M. (2015). *Toxicology, Survival and Health Hazards of Combustion Products*. Royal Society of Chemistry. Récupéré sur [https://books.google.fr/books?id=6qHWCgAAQBAJ&pg=PA400&lpg=PA400&dq=%22pvc%22+world+production+1950&source=bl&ots=59K8-N01xx&sig=\\_4d5J2fYBJU\\_d\\_NL90SuhAhrmgk&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwihqPLz8d3UAhUBtxoKHYw3Bo0Q6AEIYzAM#v=onepage&q=%22pvc%22%20world%20productio](https://books.google.fr/books?id=6qHWCgAAQBAJ&pg=PA400&lpg=PA400&dq=%22pvc%22+world+production+1950&source=bl&ots=59K8-N01xx&sig=_4d5J2fYBJU_d_NL90SuhAhrmgk&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwihqPLz8d3UAhUBtxoKHYw3Bo0Q6AEIYzAM#v=onepage&q=%22pvc%22%20world%20productio)
- Earnshaw, M., Jones, K., & Sweetman, A. (2013). Estimating European historical production, consumption and atmospheric emissions of decabromodiphenyl. *Science of the Total Environment*, 447, 133-142.

- ECHA. (2016). *Committee for Risk Assessment and for Socio-economic Analysis : Backgroup document* .
- European Chemicals Agency. (2014). *ANNEX XV RESTRICTION REPORT PROPOSAL FOR A RESTRICTION [Bis(pentabromophenyl) ether]*. Helsinki.
- European Commission. (2000). *The Behaviour of PVC in landfill*.
- European Union. ( 2002). *European Union Risk Assessment Report : bis(pentabromophenyl) ether* .
- European-Chemicals-Bureau. (2008). *European Union Risk Assessment Report : bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)*.
- Gasperi , J., Mouchel , J.-M., & et al. (2016). *Bilans et flux de polluants organiques dans le bassin de la Seine*.
- Gouzy, A., & Brignon , J.-M. (2012). Inventory of emissions of priority Hazardous substances in the surface waters in France. *SETAC World congress 2012/22. SETAC Europe Annual Meeting* . Berlin.
- Ineris. (2006). *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*.
- INERIS. (2010). *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Di(2-ethylhexyl)phtalate*.
- INERIS. (2018). *Avantages et inconvénients du recyclage des matériaux contenant des additifs dangereux : Une approche économique et son illustration avec le cas du PVC souple et du DEHP*.
- Ineris. (2018). *Estimation des émissions de Déca-BDE sur le bassin de la Seine*.
- Kleijn, R., & al. (2000). Dynamic substance flow analysis: the delaying mechanism of stocks, with the case of PVC in Sweden. *Ecological Economics*. 241-254.
- Norwegian Institute for Air Research. (2007). *SOCOPSE Workpackage 3 – D3.1*.
- Purser, D., & al. (2015). *Toxicology, Survival and Health Hazards of Combustion Products* . Royal Society of Chemistry.
- World Health Organization. (1994). *Environmental Health Criteria 162 BROMINATED DIPHENYL*.
- WWF. (2019). *Pollution plastique : à qui la faute ?* Récupéré sur [https://www.wwf.fr/sites/default/files/doc-2019-03/20190305\\_Rapport\\_Pollution-plastique\\_a\\_qui\\_la\\_faute\\_WWF.pdf](https://www.wwf.fr/sites/default/files/doc-2019-03/20190305_Rapport_Pollution-plastique_a_qui_la_faute_WWF.pdf)
- www.pvc.org*. (s.d.). Récupéré sur [http://www.pvc.org/en/search\\_engine/pvc%20world%20production%201950-2000](http://www.pvc.org/en/search_engine/pvc%20world%20production%201950-2000)



# Microplastiques en Seine : premières investigations et estimations des flux à l'échelle du bassin de la Seine

Robin Treilles<sup>1\*</sup>, Johnny Gasperi<sup>1</sup>, Rachid Dris<sup>1</sup>, Romain Tramoy<sup>1</sup>, Bruno Tassin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU)

\* robin.treilles@enpc.fr

## Résumé

Les sources de microplastiques dans les milieux continentaux ainsi que leur transport des rivières jusqu'au milieu marin sont encore peu documentés. Dans le but d'estimer l'évolution de la concentration et des flux de microplastiques dans la Seine sous différentes conditions hydrodynamiques, trois sites de prélèvement, correspondant aux sites ateliers du PIREN, ont été étudiés. Le premier site étant situé à 100 km en amont de Paris (à Marnay-sur-Seine et appelé « Amont ») tandis que les deux autres sites sont à 20 et 45 km en aval (respectivement Bougival et Meulan-en-Yvelines, nommés « Aval 1 » et « Aval 2 »). Trois campagnes de prélèvement ont été effectuées lors de la crue de 2018 et deux campagnes hors période de crue. Un filet de maille 330  $\mu\text{m}$  a été utilisé. Les échantillons ont été tamisés puis une digestion au  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% ainsi qu'une séparation densimétrique au NaI ont permis d'extraire les microplastiques présents. Les microplastiques sont observés et comptés avec un stéréomicroscope et un logiciel d'analyse d'images. Les potentiels microplastiques sont alors distingués selon leur morphologie, à savoir les fibres et les fragments. Les concentrations les plus faibles correspondent aux prélèvements effectués en temps de crue, tandis que les plus importantes correspondent aux prélèvements effectués hors période de crue. De plus, nous observons un gradient croissant de concentration et de flux de particules de l'amont vers l'aval de Paris et ce quelles que soient les conditions hydrodynamiques. A l'aval de Paris, à l'échelle annuelle, un flux proche de  $3,9 \cdot 10^{11}$  particules (fibres et fragments) a été estimé. Ces valeurs sont très proches des valeurs calculées par les précédents travaux de Dris et al., 2018.

## Points clefs

- Pour tous les sites étudiés :  $C_{\text{crue}} < C_{\text{Hors période de crue}}$
- Pour toutes valeurs de débits ou d'hauteur d'eau :  $C_{\text{Amont}} < C_{\text{Aval}}$  et  $\text{Flux}_{\text{Amont}} < \text{Flux}_{\text{Aval}}$
- Pour les calculs de flux annuels en microplastiques :  $\text{Flux}_{\text{Amont}} = 7,0 \cdot 10^9$  particules et  $\text{Flux}_{\text{Amont } 1} \approx \text{Flux}_{\text{Amont } 2} = 3,9 \cdot 10^{11}$  particules

Mots-clés : microplastiques, fibres, fragments, réseau hydrographique

---

Pour citer cet article : Treilles R., Gasperi J., Dris R., Tramoy R., Tassin B. *Microplastiques en Seine : premières investigations et estimations des flux à l'échelle du bassin de la Seine*, dans Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer, Garnier J. & Gasperi J. (eds.), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

## Sommaire

1. Matériel et méthode .....	41
1.1. Sites d'étude .....	41
1.2. Méthode de prélèvement des microplastiques .....	43
2. Résultats et discussions.....	45
2.1. Concentrations en microplastiques sous différentes conditions hydrodynamiques .....	45
2.3. Estimation des flux de fragments et de fibres .....	48
3. Conclusions et perspectives .....	50
Bibliographie.....	51



## Introduction

Les déchets plastiques constituent aujourd'hui un enjeu environnemental important. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques remarquables (légèreté, faible réactivité, etc.), la production de plastiques a connu une augmentation exponentielle, passant de 1,5 million de tonnes produites en 1950 à 348 millions de tonnes en 2017, sans compter les fibres synthétiques (PlasticsEurope, 2018). L'usage massif des plastiques s'accompagne d'un transfert dans l'environnement, en raison des fuites se produisant tout au long de leur cycle de vie et de leur usure. Chaque année entre 1 et 2,5 million de tonnes de déchets plastiques sont rejetés dans les mers par le biais des fleuves (Lebreton et al., 2017). Or, la très grande majorité des plastiques étant non biodégradable, ces matériaux s'accumulent, et sont aujourd'hui présents partout, dans tous les compartiments environnementaux. Cette accumulation est susceptible de perturber les écosystèmes à différentes échelles et de multiples manières. Les déchets plastiques pourraient également présenter un risque pour les populations humaines notamment du fait de leur inhalation ou ingestion. La présence avérée de micropolluants (phtalates, bisphénol A, métalloïdes, polychlorobiphényles...) sous la forme d'additifs ou adsorbés sur les matières plastiques, pourrait accentuer ce risque. D'autre part, les plastiques favorisent la colonisation des milieux par des espèces exogènes et/ou invasives (Barnes, 2002).

Depuis 2009, les déchets plastiques ont été catégorisés selon leur taille en distinguant les macroplastiques (> 5 mm) et les microplastiques (< 5 mm) (Arthur et al., 2009). Les microplastiques (MPs) peuvent être qualifiés de primaires ou secondaires. Les MPs primaires sont des déchets plastiques présentant une taille inférieure à 5 mm dès leur conception et qui sont rejetés dans l'environnement sous leur forme de départ tandis que les MPs secondaires sont issus de la fragmentation ou de l'usure de plastiques de taille supérieure. Du fait de leur taille, les MPs pourraient présenter des risques différents de ceux des macroplastiques. En effet, différents travaux ont révélé de possibles transferts trophiques au sein de la chaîne alimentaire (Farrell et Nelson, 2013). Plusieurs travaux ont révélé que les déchets plastiques retrouvés en mer sont principalement d'origine continentale (Jambeck et al., 2015; Lebreton et al., 2017; Schmidt et al., 2017). Cependant, le transport des MPs des rivières jusqu'aux océans est encore peu documenté.

A ce jour, l'étude de l'influence des variations de conditions hydrodynamiques des rivières sur la concentration des MPs rejetés dans l'environnement reste un domaine lacunaire. Des travaux récents ont montré que les crues pouvaient augmenter la concentration en MPs dans les eaux de rivière, avec une concentration jusqu'à 14 fois plus importante en période de crue (Gündoğdu et al., 2018). Ces travaux présentent cependant certaines limites en termes de nombre de campagnes effectuées (2 campagnes effectuées au total, une avant la crue et une autre trois mois après la crue). D'autres travaux ont observé des augmentations importantes de concentrations en microbilles plastiques au cours de crues (Veerasingam et al., 2016). Hurley et al., 2018 ont révélé des appauvrissements en MPs dans les sédiments après des périodes de crues, qui confirmeraient des phénomènes de remise en suspension de sédiments dans la colonne d'eau. Ces observations ne permettent cependant pas d'établir une relation claire entre le débit et la concentration en MPs. De plus, des travaux viennent contredire l'hypothèse qu'une augmentation de débit implique une augmentation de la concentration en MPs. En effet, en comparant les périodes de temps de pluie et de temps sec, Watkins et al., 2019 ont observé des diminutions de concentration lors des périodes de fort débit par rapport aux périodes de bas débit. Ces observations sont interprétées comme un phénomène de dilution des MPs en période de fort débit. Ainsi, l'influence du débit sur la répartition des MPs reste une question ouverte.

Depuis 2014, des travaux ont été lancés dans le cadre du PIREN afin d'étudier la répartition des MPs dans l'agglomération parisienne (Dris et al., 2018). Dans ce rapport, les premières estimations de flux de MPs à l'échelle du bassin de la Seine, sous différentes conditions hydrodynamiques, sont présentées. D'une surface de 75 000 km<sup>2</sup>, le bassin de la Seine est une zone densément peuplée (~17 millions d'habitants principalement regroupés au sein de la mégalopole parisienne), qui pourrait potentiellement rejeter une quantité importante de MPs dans l'environnement. Cette étude s'appuiera sur les relevés de concentrations en MPs, effectués lors de la crue de janvier 2018 ( $Q_{max\text{Austerlitz}} = 1710 \text{ m}^3/\text{s}$  le 28 janvier 2018), et lors de deux campagnes en période de bas débit et de haut débit.

## 1. Matériel et méthode

### 1.1. Sites d'étude

Trois différents sites de prélèvement ont été choisis selon les sites ateliers du PIREN : (i) un site à 100 km en amont de Paris, à Marnay-sur-Seine et noté "Amont" qui constitue le site de référence, supposé peu contaminé en plastiques; (ii) deux sites situés à 20 et 45 km en aval de Paris, respectivement à Bougival et à Meulan-en-Yvelines (à proximité du point de prélèvement du PIREN Triel-sur-Seine) notés "Aval 1" et "Aval 2". Les différents sites de prélèvement ainsi que les principales stations d'épuration de l'agglomération parisienne et le port de Gennevilliers (deuxième port fluviale européen, qui pourrait potentiellement être une source importante de MPs) sont présentés sur la figure 1.

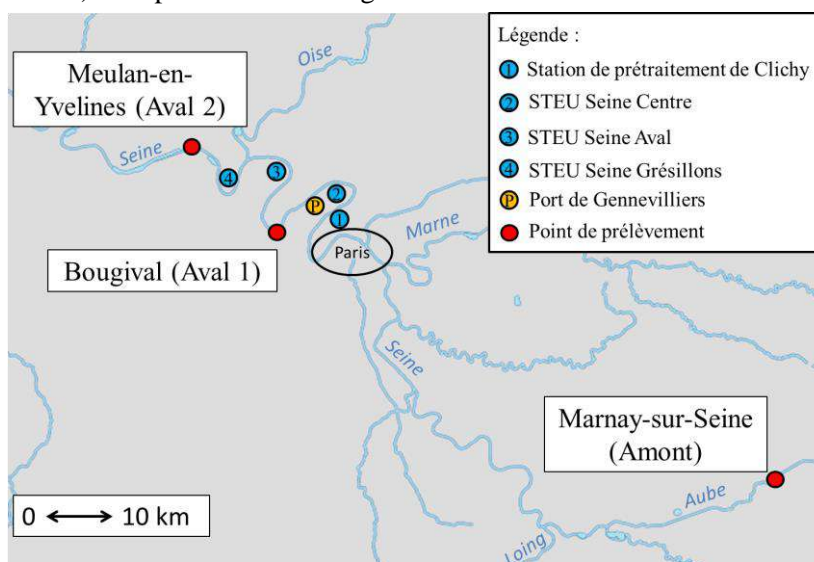


Figure 1 : Différents sites de prélèvements, principales stations d'épuration de l'agglomération parisienne et port de Gennevilliers (fond de carte issu du site Géoportail)

Trois campagnes d'échantillonnage ont été effectuées au cours de la crue : le 26/01/18, le 05/02/18 et le 21/02/18. La première campagne correspond à la montée des eaux (juste avant le pic de crue), tandis que les autres campagnes correspondent à la phase de décrue. La deuxième campagne s'est effectuée quelques jours après le pic de la crue. La dernière campagne s'est déroulée trois semaines après ce pic. Chaque campagne est menée au cours de la même journée durant lequel les sites Amont, Aval 1 et Aval 2 ont été échantillonnés, dans cet ordre. Les hydrogrammes de chacun des sites de prélèvement, ainsi que les dates des différentes campagnes (notées 1, 2 et 3) sont présentés figure 2.

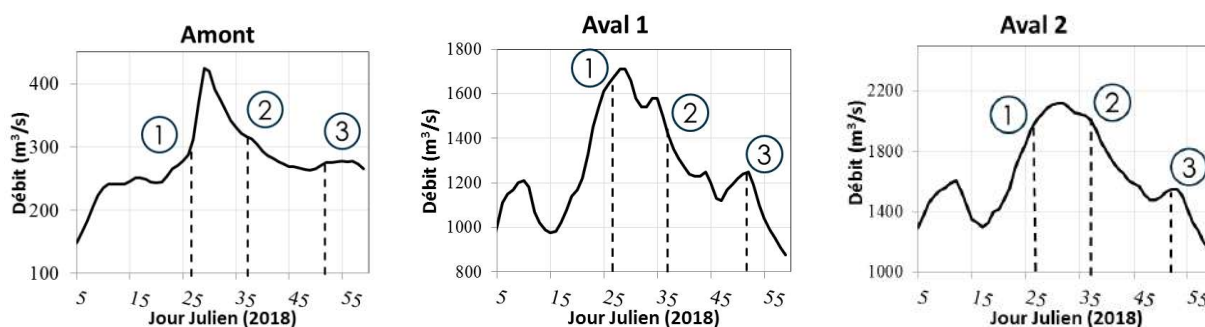


Figure 2 : Hydrogrammes des différents points de prélèvements (Source : Banque Hydro)

En plus de ces campagnes en temps de crue, deux campagnes ont été effectuées aux mêmes sites hors périodes de crue, respectivement le 17/07/18, pendant la période de bas débit, et le 18/02/19, pendant la période de fort débit. Les débits lors de ces deux campagnes sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Débits et hauteurs d'eau journalières des différents sites de prélèvement hors période de crue. Ces débits sont issus de la banque hydro (<http://hydro.eaufrance.fr/>). \*Les valeurs de débits et d'hauteurs d'eau pour les points Amont, Aval 1 et Aval 2 sont respectivement issues des stations de mesure Pont-sur-Seine, Paris Austerlitz et Vernon.

17/07/2018		
Site	Débit* (m <sup>3</sup> /s)	Hauteur d'eau* (m)
Amont	45	4,01
Aval 1	155	0,97
Aval 2	241	3,36

18/02/2019		
Site	Débit* (m <sup>3</sup> /s)	Hauteur d'eau* (m)
Amont	63	4,39
Aval 1	325	1,15
Aval 2	548	3,43

Les prélèvements ont été replacés dans les hydrogrammes des différentes stations de mesure de débit (figure 3). Le prélèvement du 18/02/19 a été effectué lors d'une phase de diminution du débit.

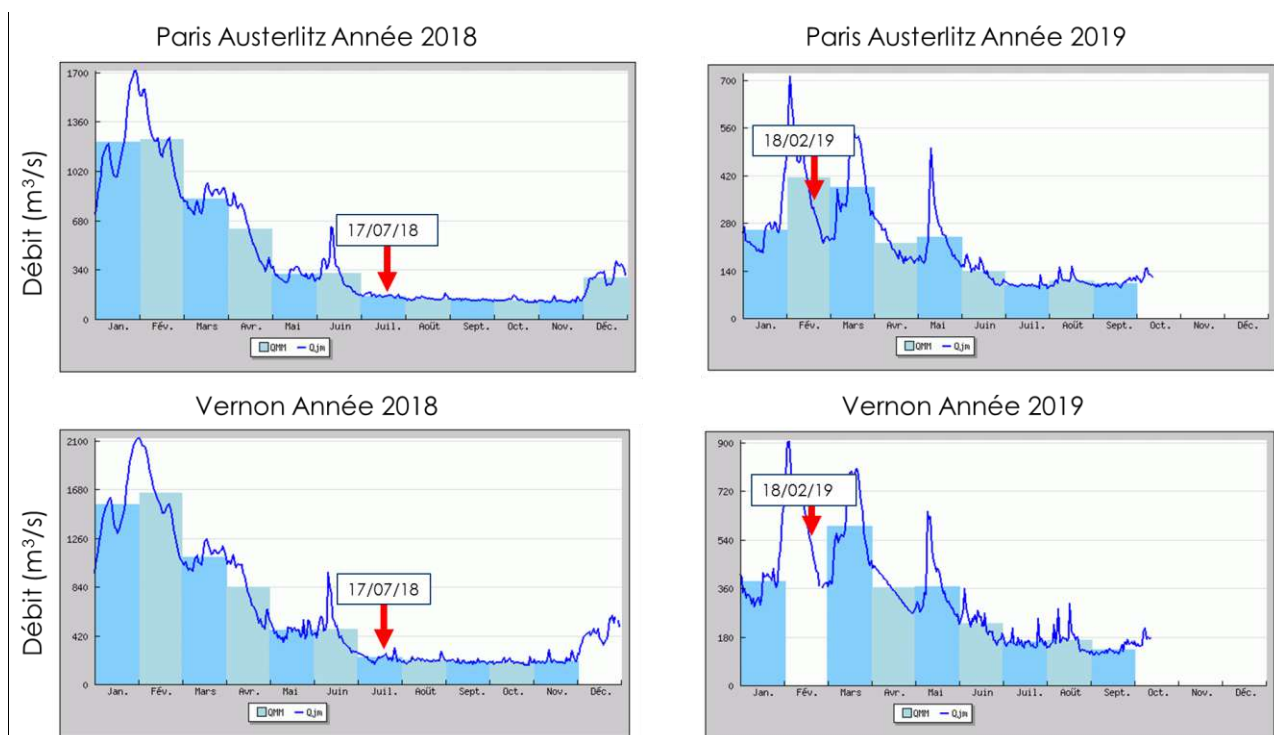


Figure 3 : Hydrogrammes des stations Paris Austerlitz et Vernon pour les années 2018 et 2019. La courbe bleu foncé correspond aux débits journaliers (Qjm) tandis que les débits moyens mensuels (QMM) sont représentés sous la forme d'un histogramme (données issues de la banque hydro : <http://hydro.eaufrance.fr>). Le QMM du mois de février ne figure pas sur le site. Les dates de prélèvement sont indiquées par une flèche rouge. Les échelles ne sont pas les mêmes sur les différents graphiques.

Cette diminution du débit pour le mois de février s'explique par de très faibles précipitations pour cette période (figure 4).

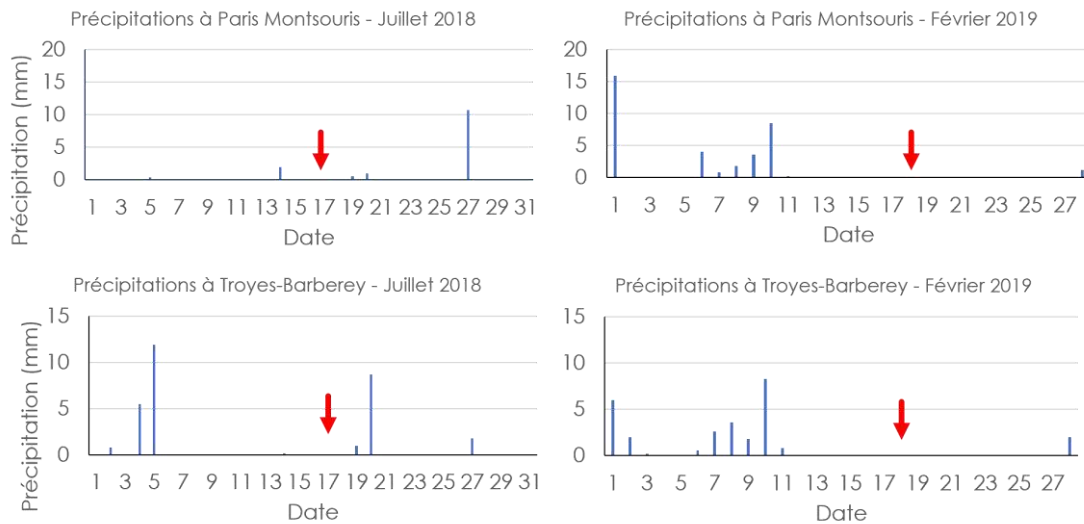


Figure 4 : Hyéogrammes des stations Paris Montsouris (station de mesure la plus proche des sites Aval 1 et Aval 2) et Troyes-Barbèrey (station de mesure la plus proche du point Amont) pour les mois de juillet 2018 et février 2019 (données issues du site : <https://www.prevision-meteo.ch>). Les dates de prélèvement sont indiquées par une flèche rouge.

## 1.2. Méthode de prélèvement des microplastiques

Les prélèvements de MPs ont été effectués à l'aide d'un filet de maille 330  $\mu\text{m}$  et un filet 80  $\mu\text{m}$ . Dans ce rapport nous nous focalisons uniquement sur les prélèvements effectués au filet 330  $\mu\text{m}$ , les prélèvements au filet 80  $\mu\text{m}$  étant en cours d'analyse. Le filet 330  $\mu\text{m}$  est présenté dans la figure 5.

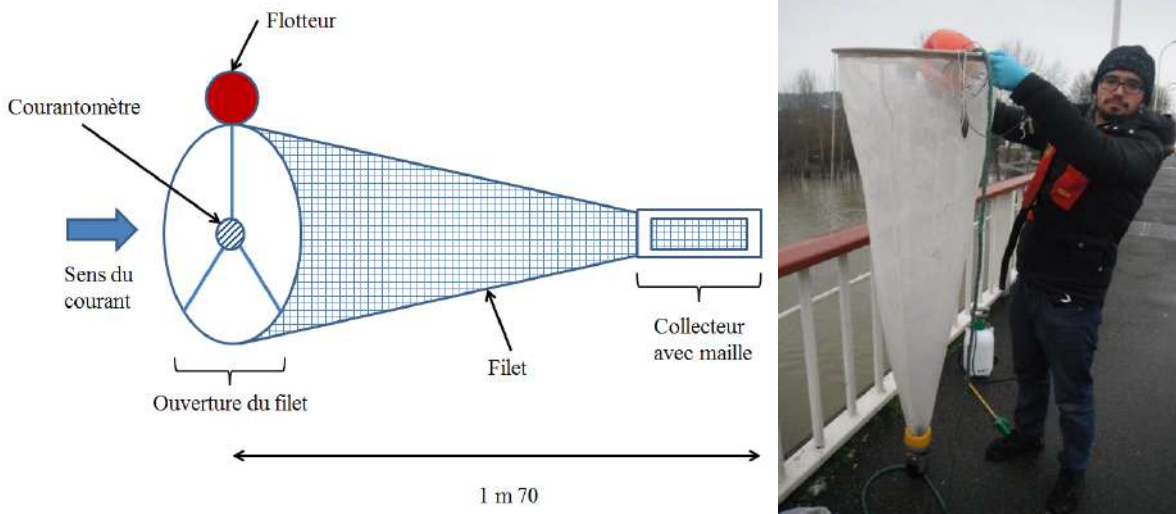


Figure 5 : Schéma et photographie du filet 330  $\mu\text{m}$  (Photographie prise par R. Tramoy)

Pour permettre des prélèvements d'eau de surface et de subsurface, le filet 330  $\mu\text{m}$  est déployé au milieu du cours d'eau pendant 5 minutes. Un courantomètre, fixé à l'ouverture de ce filet permet d'estimer la vitesse du courant et *in fine* le volume prélevé. Les volumes prélevés avec ce filet sont compris entre 12 et 60  $\text{m}^3$ . Pour les échantillons prélevés en période de haut et de bas débit, la même méthode a été appliquée.

L'extraction des MPs présents dans ces échantillons se fait en 3 étapes. (i) Tout d'abord les échantillons sont tamisés (5 mm et 1 mm) afin d'extraire à la loupe binoculaire les MPs 1-5 mm. Cette fraction, la plus grossière, peut être triée relativement facilement contrairement à la fraction < 1 mm, qui nécessite un traitement plus approfondi. La fraction 1-5 mm est analysée par un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode réflectance totale atténuée (RTA). (ii) Pour la fraction < 1 mm, une digestion chimique utilisant du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) de concentration 30% pendant 48 heures

permet d'oxyder la matière organique présente. (iii) Si nécessaire, une phase de séparation densimétrique à l'iodure de sodium (NaI) permet enfin de retirer une grande partie de la matière minérale présente dans l'échantillon. Les échantillons sont filtrés sur des filtres en fibre de verre de porosité 1,6 µm puis observés au stéréomicroscope. Pour les échantillons hors période de temps sec, la filtration a été réalisée sur filtres métalliques de porosité 10 µm dans le but d'accélérer cette étape de filtration. Les MPs sont comptés grâce à un logiciel d'analyse d'image (Histolab®). Pour certains échantillons, les comptages ne sont réalisés que sur une partie du filtre (au minimum 60% de la surface des filtres), puis une extrapolation de ces comptages a été effectuée. Les MPs sont fréquemment classés selon leur morphologie. Les catégories les plus fréquemment utilisées sont les fibres (particules dont le diamètre est négligeable par rapport à la longueur,  $L \gg D$ ) et les fragments (particules autres que les fibres). Les fragments et une partie des fibres (30 %) sont analysés à l'aide d'un microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (µIRTF), sur filtres en alumine de 25 mm de diamètre. Les caractérisations ne seront pas présentées dans ce rapport car une partie des analyses est en cours d'acquisition. La figure 6 présente l'ensemble des étapes d'extraction et d'analyse des échantillons.

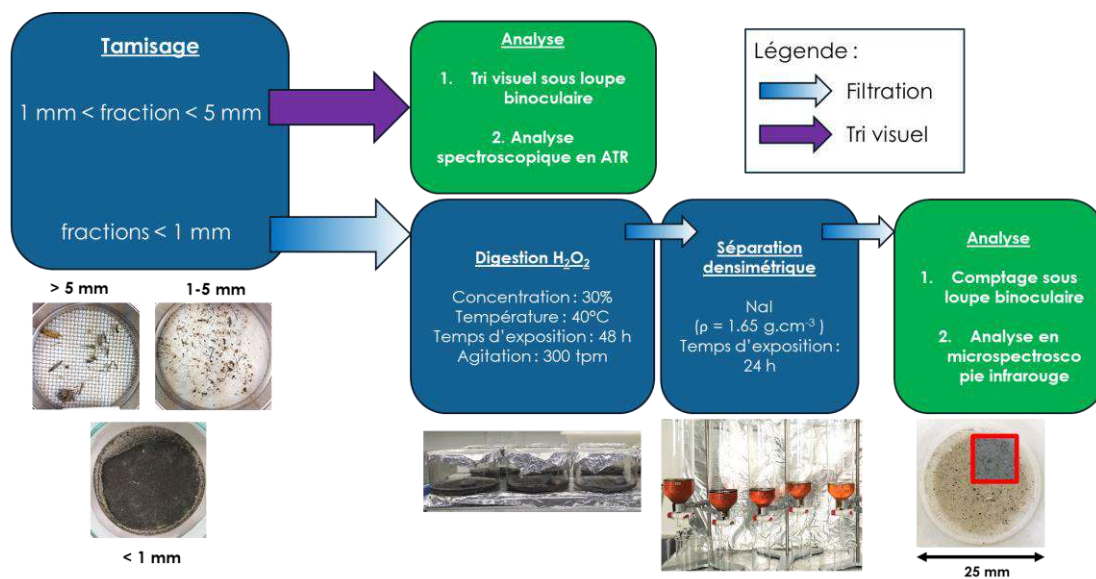


Figure 6 : Méthode d'extraction et d'analyse des microplastiques

Au cours de ces différentes étapes, les fibres textiles peuvent causer des contaminations aériennes et modifier les concentrations initiales des différents échantillons. Différentes précautions sont prises dans le but de limiter au maximum cette contamination :

- La verrerie utilisée est grillée à 500 °C pendant 2 h, puis rincée à l'eau et à l'éthanol 50% filtré, avant et après utilisation.
- Toutes les solutions utilisées sont filtrées sur filtre GF/D de porosité 1,6 µm.
- Le tamisage est effectué sous un poste de sécurité microbiologique qui permet de limiter la contamination aérienne (Wesch et al., 2017).
- Lors de chaque étape, la verrerie est recouverte d'aluminium. Les manipulations sont effectuées en blouse 100% coton.

En plus de ces précautions, la contamination est suivie par le biais de blancs qui subissent les mêmes étapes d'extraction que les échantillons. Les concentrations finales sont corrigées par la contamination relevée sur les blancs. Cette contamination ne concerne que les fibres et pas les fragments, car nous ne retrouvons jamais de fragments dans la contamination. Ainsi il n'y a pas de corrections pour les fragments. Pour limiter les risques de contamination, les échantillons du 18/02/19 qui étaient relativement peu chargés en matière minérale, n'ont pas subi de séparation densimétrique. Nous avons pu constater une diminution de la contamination pour ces échantillons.



Dans la suite de ce rapport, le terme fibre fera référence à l'ensemble des fibres comptées lors de l'analyse des filtres après traitement (pas de distinction entre les fibres synthétiques ou cellulosiques). La limite de détection des fibres et fragments est de 50 µm.

## 2. Résultats et discussions

### 2.1. Concentrations en microplastiques sous différentes conditions hydrodynamiques

#### 2.1.1. Concentrations en temps de crue

L'ensemble des concentrations relevées en fragments < 5 mm et en fibres, exprimés en particules/m<sup>3</sup>, est présenté sur la figure 7.

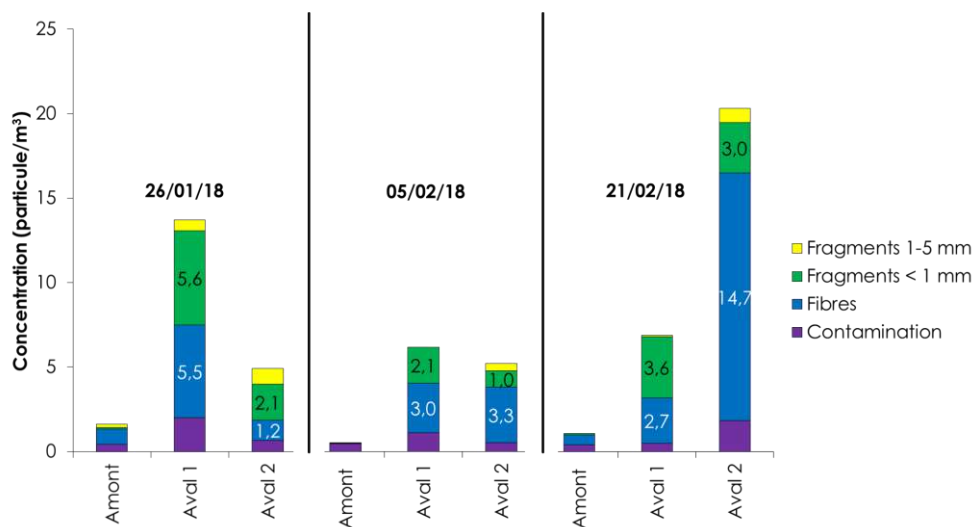


Figure 7 : Concentrations en fragments (< 5 mm) et en fibres en particules/m<sup>3</sup> en fonction du jour et du site de prélèvement. Les concentrations en fibres sont calculées en prenant en compte la contamination aérienne.

Pour le site Amont, peu de variations de concentration ont été observées entre chaque campagne. Le même constat peut être fait pour les sites Aval 1 et 2, à l'exception notable du dernier prélèvement du point Aval 2 qui présente une concentration de 14,7 fibres/m<sup>3</sup>.

Les résultats montrent une augmentation d'un ordre de grandeur entre l'amont et l'aval pour chaque date de prélèvement. Le site Amont constitue un site de référence peu contaminé par rapport aux sites Aval 1 et 2, comme supposé au départ. Il y aurait potentiellement un gradient de concentration en MPs (fragments et fibres confondus) de l'amont vers l'aval, probablement lié au gradient d'urbanisation croissant de l'amont de la Seine jusqu'à l'agglomération parisienne, puis décroissant après l'agglomération. Des travaux effectués sur le Rhin ont aussi observé une corrélation entre les concentrations en MPs et la densité urbaine (Mani et al., 2015). Au sein même des hydrogrammes Aval 1 et Aval 2, les valeurs de concentration en fibres et en fragments sont relativement similaires.

Dans les eaux de Seine parcourant l'agglomération parisienne, Dris et al., 2018 ont relevé des concentrations moyennes de 0,54 fragments/m<sup>3</sup> et 45 fibres/m<sup>3</sup> en période de temps sec, pour des volumes de prélèvement compris entre 0,2 et 4 m<sup>3</sup>. Pour les fragments, Les échantillons de crue de l'aval de l'agglomération parisienne peuvent être 11 fois plus concentrés en fragments que ceux mesurés par Dris et al., 2018.

Contrairement aux fragments, les fibres sont en plus faibles concentrations que celles relevées par de précédents travaux, hors période de crue. Cette observation est liée à l'utilisation d'un filet 330 µm pour notre étude là où Dris et al., 2018 ont utilisé un filet 80 µm retenant davantage de fibres. Les travaux de Dris et al., 2018 ont montré que 4 à 25% des fibres collectées par le biais d'un filet 80 µm ont une taille inférieure

à 330  $\mu\text{m}$ . Si l'on considère uniquement les fibres > 330  $\mu\text{m}$ , la concentration mesurée par Dris et al., 2018 serait comprise entre 33,8 et 43,2 fibres/m<sup>3</sup>. Ces valeurs sont relativement proches des valeurs au point de la dernière campagne Aval 2.

### 2.1.2. Concentrations hors périodes de crue

Les concentrations ainsi que la morphologie des MPs retrouvés dans les échantillons correspondant aux campagnes hors périodes de crue sont répertoriés dans la figure 8.

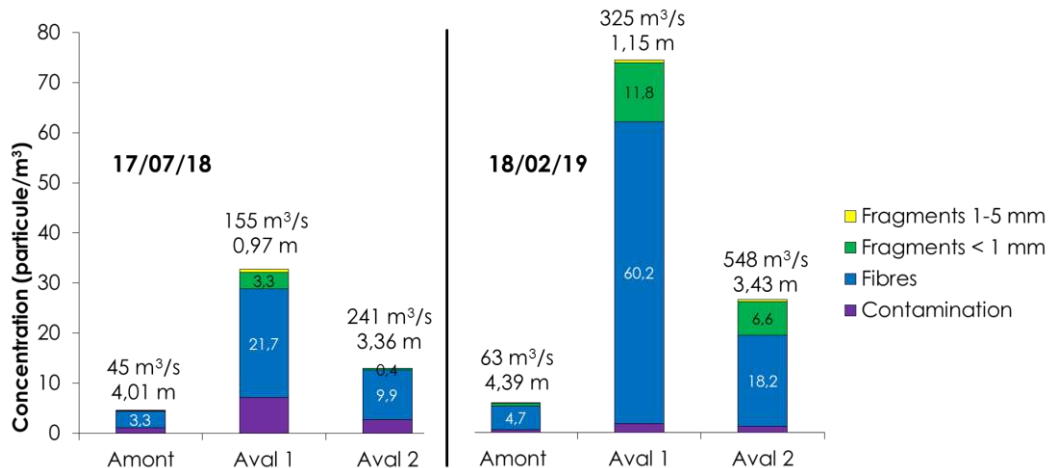


Figure 8 : Concentrations en fragments et en fibres pour les différentes campagnes hors période de crue. Les valeurs de débit et d'hauteur d'eau sont précisées pour chaque prélèvement. Les valeurs de concentration pour 18/02/19 Aval 1 et 2 sont issues de comptages partiels (> 60% du filtre)

Les fragments constituent la fraction mineure en particules retrouvés, particulièrement les fragments compris entre 1 et 5 mm. Les fragments < 1 mm peuvent cependant être retrouvés en concentrations importantes, notamment sur les sites Aval 1 et 2 lors de la campagne du 18/02/19. La figure 8 met en exergue l'importance des fibres dans la contamination des eaux de la Seine. Les fibres constituent pour ces échantillons la majeure partie des particules retrouvées, ce qui n'était pas toujours le cas pour les échantillons de crue. La proportion de fibres synthétiques n'a cependant pas encore été évaluée. Des analyses sont en cours pour estimer cette proportion. Les concentrations en fibres relevées sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées pour le dernier échantillon prélevé au site Aval 2 lors de la crue, pour lequel une concentration de 14,7 fibres/m<sup>3</sup> avait été mesurée.

Tout comme lors de la crue, le site Amont correspond au site le moins pollué en MPs. Nous retrouvons ainsi le gradient de concentration de l'amont vers l'aval du bassin de la Seine. Cependant, les concentrations en fibres et fragments observées pour chaque site hors période de crue sont généralement très supérieures aux concentrations relevées en périodes de crue.

Les valeurs maximales en concentration de fragments trouvées sur les sites Aval 1 sont plus de 20 fois supérieures aux valeurs de concentrations moyennes relevées par Dris et al., 2018 (0,54 fragment/m<sup>3</sup>) et presque deux fois supérieures aux valeurs maximales retrouvées en période de crue. Cette différence importante de concentration pourrait s'expliquer par différents facteurs :

- Les volumes prélevés par Dris et al., 2018 sont généralement plus faibles que nos prélèvements (entre 0,2 et 4 m<sup>3</sup>), ce qui pourrait jouer sur l'estimation des concentrations ;
- Le processus de digestion a été optimisé dans notre étude, ce qui tend à mieux visualiser et donc de compter les MPs présents.

Il est important de noter que l'évaluation de la contamination des échantillons par les blancs a permis de rendre compte d'une contamination relativement importante de l'échantillon Aval 1 du 17/07/18. Cette contamination pourrait être liée à la phase de séparation densimétrique qui s'avère être la plus délicate.

Les échantillons prélevés le 17/07/18 lors de la période de bas débit présentent des concentrations inférieures aux concentrations relevées pour les échantillons du 18/02/19, prélevés en période de haut débit. Il est cependant difficile de conclure clairement sur l'impact de l'augmentation de débit sur les concentrations en MPs. Cette différence de concentration pourrait être davantage liée à des variations saisonnières d'apport en MPs.

Il est important de rappeler que les prélèvements du 18/02/19 ont été effectués lors d'une phase de sécheresse importante ce qui est aussi le cas pour les échantillons prélevés le 17/07/2018 (figure 4). Ainsi, les différences de concentration entre les deux campagnes ne peuvent a priori pas être imputées aux précipitations.

## 2.2. Discussion et interprétation

### 2.2.1. Impacts des conditions hydrodynamiques sur les concentrations en microplastiques

Au vu des différents résultats, les concentrations les plus importantes ont été mesurées hors des périodes de temps de crue, c'est-à-dire lors des campagnes du 17/07/18 et du 18/02/19 (figure 9).

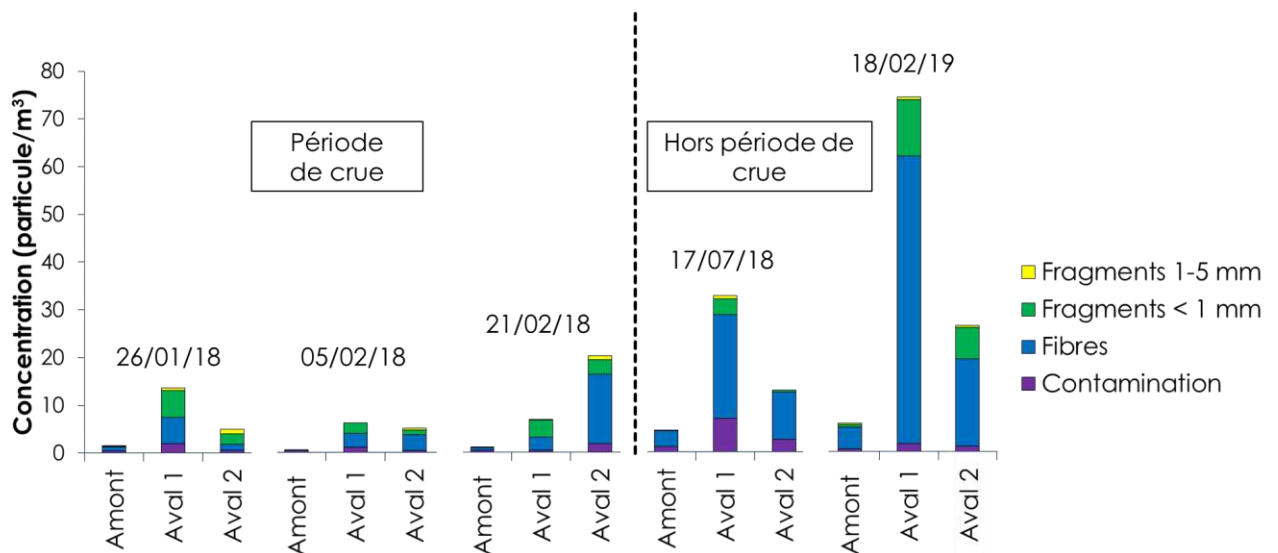


Figure 9 : Concentrations en fibres et en fragments des différentes campagnes effectuées

Contrairement à nos observations, Gündoğdu et al., 2018 ont mesuré dans la baie de Mersin, au niveau de l'estuaire de la rivière Seyhan (Turquie), une augmentation de la concentration en MPs après le pic d'une crue qui s'est déroulée en 2016. Il est cependant important de noter la différence de zone de prélèvement, car une zone estuarienne peut présenter un fonctionnement hydrologique très différent d'une rivière, ce qui empêche une comparaison directe de ces résultats.

Watkins et al., 2019 ont observé des concentrations en MPs plus importantes lors des périodes de bas débits (1,8 particules/m<sup>3</sup>) et des diminutions de concentrations lors des périodes de fort débit (0,5 particules/m<sup>3</sup>) pour deux affluents du lac Cayuga (Etats-Unis). Il est important de noter que la comparaison directe entre la Seine et cette étude n'est pas simple étant donné les faibles débits des affluents étudiés (qui varient entre 7,6 et 0,17 m<sup>3</sup>/s). Les travaux sur les MPs lors de phénomènes majeurs telles que les crues étant lacunaires, il serait intéressant de comparer ces variations de concentration avec des débits similaires à la Seine sur d'autres bassins versants.

La figure 9 permet cependant de confirmer un gradient de concentration entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne, indépendamment du fait que le prélèvement s'effectue en crue ou hors période



de crue. Par ailleurs, le point Aval 1 présente généralement des concentrations supérieures au point Aval 2. Ce constat pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs :

- Tout d'abord par le fait que le point de prélèvement Aval 1 se situe en aval de différentes installations telles que le port de Gennevilliers, la station de prétraitement de Clichy, constituée de l'un des plus importants déversoirs d'orage de l'agglomération parisienne ainsi que la station d'épuration Seine Centre du SIAAP (Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne) qui pourraient être des sources importantes de MPs.
- Bien que le point Aval 2 se situe en aval de deux stations d'épuration (figure 1), ce point de prélèvement se situe après la confluence entre la Seine et l'Oise. L'Oise pourrait avoir un effet de dilution et ainsi diminuer les concentrations en MPs.
- Enfin, un phénomène de sédimentation entre ces deux points pourrait potentiellement expliquer cette différence.

L'ensemble de ces observations apporte des éléments de compréhension de la répartition des MPs sous différentes conditions hydrodynamiques à l'échelle du bassin de la Seine. En premier lieu, la crue semble avoir un effet de dilution sur les concentrations en MPs retrouvés à la surface, alors que les concentrations les plus importantes sont mesurées hors des périodes de temps de crue.

### 2.3. Estimation des flux de fragments et de fibres

En utilisant les données de concentrations ainsi que les débits moyens journaliers, il est possible de calculer le flux journalier de fragments et de fibres pour chaque prélèvement (figure 10). Ces estimations serviront de base au calcul de flux pour l'année 2018.

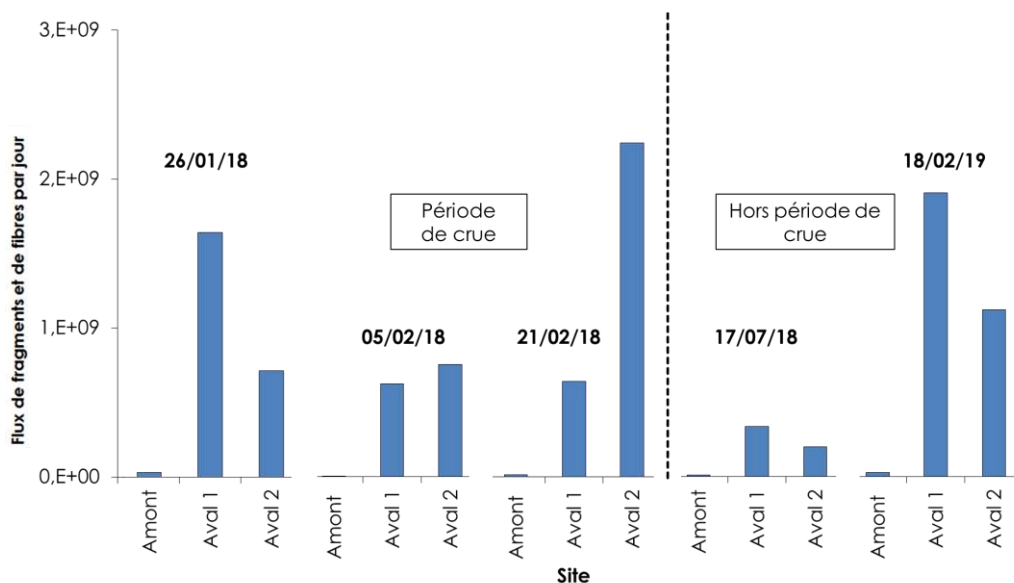


Figure 10 : Estimation du flux journalier de fibres et de fragments transitant sur chaque site échantillonné

Les valeurs de fibres et de fragments transitant en un jour sur les sites d'Aval 1 et Aval 2 sont globalement du même ordre de grandeur, avec des variations entre  $0,5$  et  $3 \cdot 10^9$ . Il est important de noter que nous considérons toutes les fibres comptées. D'après Dris et al., 2018, La crue ne semble pas réellement influencer le nombre de MPs transitant sur chaque site. Le flux de MPs sur ces deux sites semble globalement constant, comme l'avaient observé Dris et al., 2018 pour les fibres de l'aval proche de l'agglomération parisienne. Le nombre de MPs transitant sur le site Amont est beaucoup plus faible (variant entre  $5 \cdot 10^6$  et  $3 \cdot 10^7$ ), du fait des faibles concentrations et de la faible valeur de débit journalier.

Ces interprétations sont toutefois à nuancer pour plusieurs raisons. Il est tout d'abord important de noter que ces concentrations ne correspondent qu'aux potentiels MPs en surface. En effet, la crue pourrait avoir un effet sur la répartition des MPs dans la colonne d'eau. De plus les échantillons de crue étant très chargés en matières en suspension, les comptages s'avèrent plus complexes que les échantillons en temps sec. Cette difficulté supplémentaire pourrait avoir pour conséquence une sous-estimation des concentrations pour les échantillons de crue. De plus les variations temporelles des concentrations en MPs doivent être très importantes au cours d'une crue.

Des caractérisations au spectroscope infrarouge sont en cours pour analyser la nature chimique de ces plastiques. Des travaux supplémentaires viendront ainsi compléter ces données.

En utilisant les valeurs calculées précédemment il est possible de faire une première estimation globale du flux de MPs qui a transité au cours de l'année 2018 sur les 3 sites d'études Amont, Aval 1 et Aval 2. Les valeurs moyennes du flux annuel de MPs ( $F_{Annuel}$ ) ainsi que les flux de fibres calculés par Dris et al., 2018 ( $F_{Dris}$ ), calculés pour des sites proches des points Aval 1 et Aval 2, sont présentées dans la figure 11. De plus, le point de prélèvement « Choisy » présenté dans les travaux de Dris et al., 2018, a été ajouté pour permettre une meilleure comparaison des résultats.

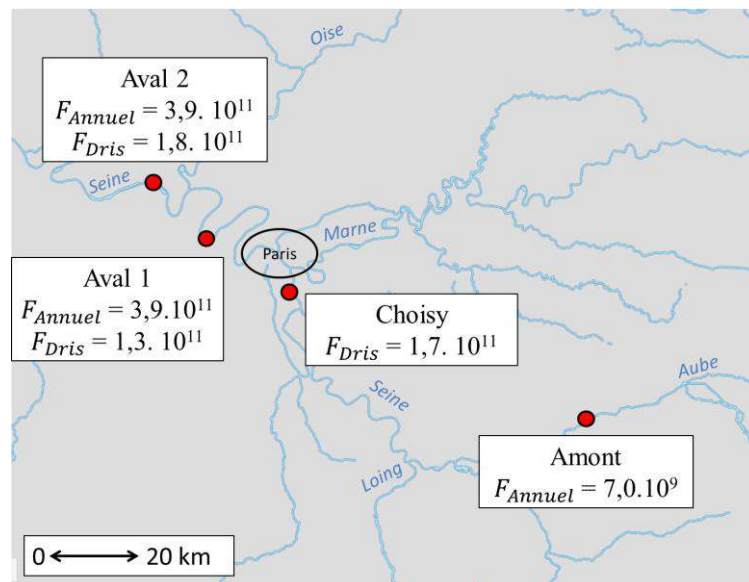


Figure 11 : Bilan des flux de microplastiques (fragments et fibres confondus) pour les sites Amont, Aval 1 et Aval 2. Les valeurs de flux calculées par Dris et al., 2018 correspondent à des flux de fibres sur des sites à proximité des points échantillonnés dans cette étude. Le point « Choisy » correspond à un point de prélèvement de l'étude de Dris et al., 2018

Ces valeurs révèlent l'importance de la contamination en MPs par l'agglomération parisienne. En effet, nous observons une différence de deux ordres de grandeur entre le site amont et les sites Aval 1 et 2. Entre les deux sites aval nous n'observons pas de différence de flux.

Les valeurs calculées par Dris et al., 2018 pour les flux de fibres en aval et en amont proches de l'agglomération parisienne sont exactement du même ordre de grandeur que celles estimées dans cette étude. En dépit des différences soulevées précédemment, cette observation pourrait s'expliquer par le fait que les fibres et les fragments sont tous deux considérés dans le calcul du flux annuel de MPs ( $F_{Annuel}$ ), ce qui nuance les écarts de concentrations.

### 3. Conclusions et perspectives

Cette étude rend compte des variations de concentrations en fragments microplastiques et fibres sous différentes conditions hydrodynamiques, à la fois en période de bas débit, de haut débit, et en période de crue. Les concentrations les plus faibles ont été relevées au cours de la crue tandis que les concentrations les plus importantes correspondent aux autres périodes. De plus, un gradient croissant de concentration est observé entre l'amont du bassin de la Seine et l'aval proche de l'agglomération parisienne (< 50 km du centre de Paris) et ce quelles que soient les conditions hydrodynamiques.

Malgré ces différences de concentrations entre les points Aval 1 et Aval 2, il n'existe pas de différences majeures en termes de flux de particules entre ces deux points. Ainsi le nombre de MPs rejetés dans les eaux de Seine de l'agglomération parisienne semble être globalement identique aux différents points de prélèvement en aval proche, avec une valeur de  $3,9 \cdot 10^{11}$  fragments et fibres (synthétiques et cellulosiques) rejetés par an. Cette observation corrobore les résultats trouvés Dris et al., 2018. Nous observons cependant des flux bien inférieurs en amont, quand le point de prélèvement est suffisamment éloigné de la mégapole parisienne (> 100 km de distance). Pour ce point de prélèvement Amont, le calcul des flux a révélé un nombre de particules de  $7,0 \cdot 10^9$  MPs rejetées par an.

Dans une perspective future, nous envisageons de comparer ces résultats avec des échantillons collectés au filet 80  $\mu\text{m}$ . L'utilisation de cette maille plus fine permettrait de mieux estimer la contamination de la Seine pour les MPs les plus fins, telles que les fibres. De plus, des caractérisations des différents types de MPs sont en cours pour permettre une meilleure compréhension de la nature précise de ces MPs.

## Bibliographie

- Arthur, C., Baker, J., Holly, B., 2009. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris.
- Barnes, D.K.A., 2002. Biodiversity: invasions by marine life on plastic debris. *Nature* 416, 808–809. <https://doi.org/10.1038/416808a>
- Dris, R., Gasperi, J., Tassin, B., 2018. Sources and Fate of Microplastics in Urban Areas: A Focus on Paris Megacity. *Freshw. Microplastics* 69–83. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_4)
- Farrell, P., Nelson, K., 2013. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environ. Pollut.* 177, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.046>
- Gündoğdu, S., Çevik, C., Ayat, B., Aydoğan, B., Karaca, S., 2018. How microplastics quantities increase with flood events? An example from Mersin Bay NE Levantine coast of Turkey. *Environ. Pollut.* 239, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.042>
- Hurley, R., Woodward, J., Rothwell, J., 2018. Microplastic contamination of river beds significantly reduced by catchment-wide flooding. *Nat. Geosci.* <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0080-1>
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
- Lebreton, L.C.M., Zwet, J. van der, Damsteeg, J.-W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J., 2017. River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.* 8, ncomms15611. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>
- Mani, T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P., 2015. Microplastics profile along the Rhine River. *Sci. Rep.* 5, 17988. <https://doi.org/10.1038/srep17988>
- Schmidt, C., Krauth, T., Wagner, S., 2017. Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368>
- Veerasingam, S., Mugilarasan, M., Venkatachalapathy, R., Vethamony, P., 2016. Influence of 2015 flood on the distribution and occurrence of microplastic pellets along the Chennai coast, India. *Mar. Pollut. Bull.* 109, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.082>
- Watkins, L., Sullivan, P.J., Walter, M.T., 2019. A case study investigating temporal factors that influence microplastic concentration in streams under different treatment regimes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 21797–21807. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04663-8>
- Wesch, C., Elert, A.M., Wörner, M., Braun, U., Klein, R., Paulus, M., 2017. Assuring quality in microplastic monitoring: About the value of clean-air devices as essentials for verified data. *Sci. Rep.* 7, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05838-4>

## Modélisation rétrospective et perspectives tendancielle spatialisées appliquées à l'atrazine et ses métabolites

Nicolas Gallois<sup>1\*</sup>, Alexandra Mattei<sup>1\*</sup>, Thomas Puech<sup>2</sup>, Pascal Viennot<sup>1</sup>, Fulvia Baratelli<sup>1</sup>, Nils Fauchon<sup>3</sup>, Jean-Marie Mouchel<sup>4</sup>, Hélène Blanchoud<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Centre de Géosciences, MINES ParisTech - PSL Université, Fontainebleau

<sup>2</sup> INRA Aster, Mirecourt

<sup>3</sup> VEDIF, VEOLIA Eau Île-de-France, Nanterre

<sup>4</sup> UMR METIS, SU-CNRS-EPHE, Paris

\*nicolas.gallois@mines-paristech.fr, \*alexandra.mattei@mines-paristech.fr

### Résumé

L'évolution des concentrations en pesticides à l'échelle du bassin de la Seine a été appréhendée selon deux approches distinctes. La première, fondée sur une approche par modélisation physique, reprend la démarche développée dans le PIREN Seine pour les nitrates à partir de la plateforme STICS-MODCOU, alimentée par la base de données ARSEINE, laquelle décrit les pratiques de désherbage à base d'atrazine depuis 1970 sur le bassin de la Vesle (Marne). La confrontation entre concentrations aquifères calculées et mesurées permet d'observer que les ordres de grandeur simulés aux points de mesure sont cohérents, mais montre également les limites d'utilisation d'un tel modèle sur un bassin versant de taille moyenne, notamment pour ce qui est de la représentation des dynamiques associées. La seconde approche a consisté en l'analyse statistique des tendances d'évolution de la contamination observée dans les eaux souterraines. Là encore, seule l'atrazine et son produit de dégradation (la dééthylatrazine) a été étudiée. Les tendances d'évolution ont permis de montrer que la récurrence de la contamination serait encore observable en 2030 dans certains horizons aquifères vulnérables comme les Calcaires de Brie et du Champigny, certains forages montrant encore des tendances à la hausse après 10 ans d'interdiction de l'atrazine. Ces deux approches mettent en exergue, à différentes échelles, l'inertie du bassin de la Seine face aux contaminations passées. Ces résultats démontrent l'intérêt d'étudier les pesticides émergents avant qu'ils ne deviennent préoccupants pour la préservation de l'état chimique des masses d'eau.

### Points clefs

- Deux approches de modélisation de la contamination des eaux souterraines ont été appliquées au cas de l'atrazine et ses métabolites.
- Les résultats montrent la grande inertie des aquifères du bassin de la Seine face aux contaminations liées aux usages passés de pesticides comme l'atrazine.
- Dans les deux cas, les données d'usage et le suivi des masses d'eau restent indispensables pour définir les tendances d'évolution de la contamination sur le long terme.

**Mots-clés :** pesticides ; contamination des eaux souterraines ; analyses statistiques ; modélisation ; couplage de modèles ; scénarios rétrospectifs et prospectifs

---

Pour citer cet article : Nicolas Gallois et al., *Modélisation rétrospective et perspectives tendancielle spatialisées appliquées à l'atrazine et ses métabolites*, dans Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer, Garnier J. & Gasperi J. (eds.), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

## Sommaire

Introduction.....	54
1. Modélisation rétrospective spatialisée du transfert d’herbicides en milieu aquifère : le cas de l’atrazine et de ses métabolites à l’échelle du bassin versant de la Vesle.....	55
1.1. Principales caractéristiques du site d’étude.....	55
1.2. Méthodologie de caractérisation de l’évolution locale des systèmes de culture.....	56
1.3. La plateforme de modélisation ARSEINE/PeSTICS/MODCOU .....	58
1.4. Paramétrage de simulation et résultats .....	61
1.5. Conclusions et limites de la modélisation spatialisée .....	64
2. Eléments de prospective de la contamination des cours d’eau par la DEA sur le bassin versant de la Seine en amont de Paris .....	65
2.1. Relation entre les composantes de la contamination et les composantes de l’écoulement ....	66
2.2. Caractérisation de la contamination des ressources .....	67
2.3. Tendances d’évolution .....	67
2.4. Quantification des échanges nappe-rivière à l’échelle du sous bassin versant .....	69
3. Conclusion et perspectives.....	70
4. Remerciements.....	71
Bibliographie.....	72

## Introduction

D'usage majoritairement agricole, la molécule d'atrazine fut utilisée à partir de 1960 dans la lutte contre les graminées en culture de maïs, et, dans une moindre mesure, sur les cultures de sorgho, de vignes et vergers. Depuis quelques années maintenant, la dégradation de la qualité des eaux souterraines associée à la présence de pesticides, et dont celle de l'atrazine, est désormais bien identifiée. Cette pollution, issue de la lixiviation des matières actives de la surface du sol vers les systèmes aquifères résulte d'un long transfert, intégrateur de nombreux paramètres et processus bio-physico-chimiques. En effet, une fois épandue, l'atrazine est sujette à une multiplicité de phénomènes de dégradation (photolyse, hydrolyse, action de flores bactériennes, etc.), permettant, en partie, sa transformation en métabolites (DEA, DIA, DEDIA et HA<sup>9</sup>).

De fait, ces interactions entre processus et leurs dépendances respectives à de perpétuelles variations des paramètres régissant l'entrée de l'hydrosystème (*i.e.* climat, conditions pédologiques et hydrologiques, systèmes de culture, etc. - cf. Figure ) rendent la question de la caractérisation de l'impact des apports en atrazine - et des produits phytosanitaires en règle générale - sur la ressource en eau particulièrement complexe. Même si l'atrazine et ses métabolites constituent des molécules très documentées dans la littérature, les études permettant, *in fine*, d'élucider les mécanismes régissant leur transfert vers le domaine aquifère ainsi que les tendances d'évolution potentielles associées à leurs teneurs au sein des différents compartiments d'un hydrosystème, restent assez peu nombreuses<sup>10</sup>.

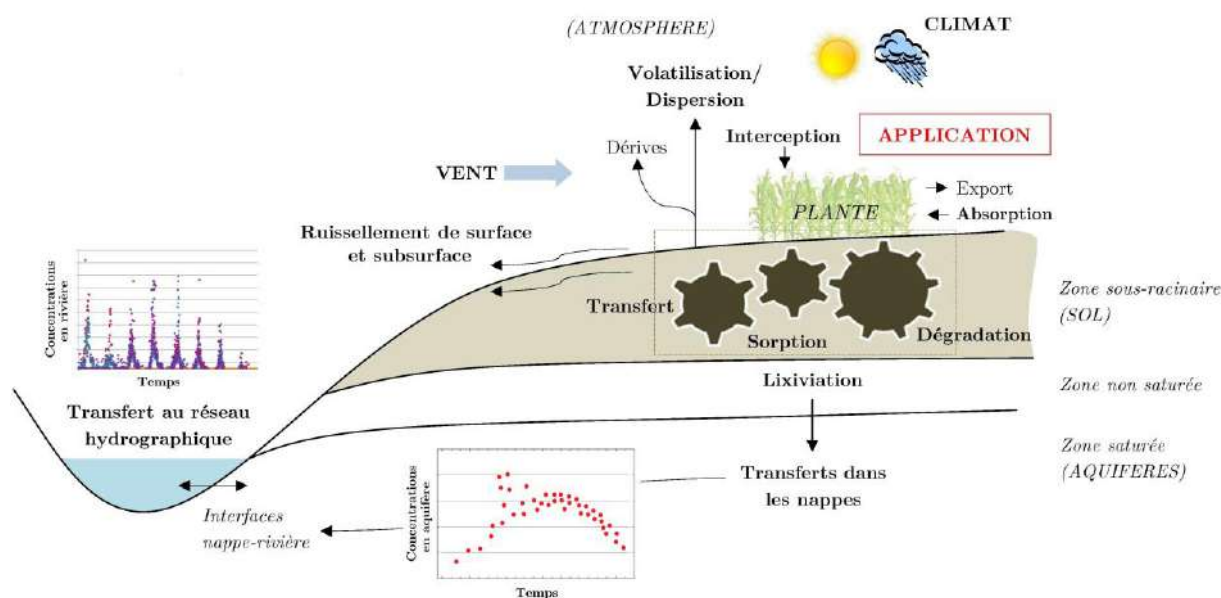


Figure 1. Vue d'ensemble des mécanismes pouvant affecter le devenir des pesticides dans l'environnement

Ainsi, dans le cadre de cette problématique, ce document présente, dans un premier temps, une tentative de reconstitution des niveaux et dynamiques passés de pollution en atrazine en domaine aquifère sur le long terme (1971-2016), *via* une utilisation de la plateforme de modélisation ARSEINE/PeSTICS/MODCOU (Gallois, Puech et Viennot, 2018; Gallois *et al.*, 2019) sur un bassin versant à dominante agricole : la Vesle (Marne).

Complémentaire à cette modélisation des mécanismes de contamination d'un hydrosystème, il est également proposé ici, dans une seconde partie, une méthodologie prospective visant à caractériser les tendances d'évolutions possibles de teneurs en dééthylatrazine (DEA, principal produit de dégradation de l'atrazine) selon une approche couplant analyse statistique des chroniques de concentrations disponibles aux points de mesures en rivière et résultats de modélisation hydrologique (Mattei, 2016). Un exemple appliqué, cette fois-ci à l'échelle macro-régionale (bassin de la Seine en amont de Paris) est détaillé ci-après, et vise à estimer les évolutions potentielles en DEA, et ce, à l'horizon 2030.

<sup>9</sup> DEA = dééthyl-atrazine, DIA = déisopropyl-atrazine, DEDIA = dééthyl-déisopropyl-atrazine et HA = hydroxyatrazine.

<sup>10</sup> Faible effectif, qui plus est, si l'on se restreint, aux études visant à une compréhension et une quantification de ces processus sur la base d'une approche continue en temps, en espace et à l'échelle du bassin versant dans son intégralité.







souvent en contact direct avec la roche mère, par ailleurs souvent altérée (Ballif, Guérin et Muller, 1995). Sur cette zone, l'épaisseur totale considérée *via* les données descriptives des sols est d'environ 1 mètre.

- *les sols alluviaux* : Il s'agit également de rendzines développées sur un matériau crayeux. Ces sols sont marqués d'une hétérogénéité spatiale par intercalations de lits sableux et de limons calcaires. Ils peuvent aussi montrer localement des indicateurs d'hydromorphie, notamment dans les points les plus bas des vallées lorsqu'ils sont soumis, soit temporairement, aux fluctuations de la nappe alluviale.
- *les sols bruns calcaires sur formations tertiaires* : Localisés en aval de bassin, ils présentent une nature de substrat changeante ainsi que des épaisseurs variables. Les caractéristiques communes à ces types de sol sont une charge importante en cailloux et graviers ainsi qu'une texture argilo-limoneuse.

D'un point de vue géologique, ce bassin correspond pour majeure partie au revers de la cuesta de Champagne. L'amont du bassin est exclusivement associé à la Craie du Campanien (Crétacé supérieur - Secondaire) tandis que l'aval est constitué d'un promontoire d'âge tertiaire fait de formations meubles, peu perméables, lesquelles sont en contact direct avec la Craie. Sur l'extension du bassin, l'aquifère régional y est libre et alimente majoritairement le réseau hydrographique par drainage. L'étude de l'hydrogéologie locale a permis d'identifier une « grande homogénéité de vidange » de la nappe vers la rivière, le débit de cette dernière étant assuré à hauteur d'environ 80% par drainage de la nappe (Devos et al., 2005).

## 1.2. Méthodologie de caractérisation de l'évolution locale des systèmes de culture

L'agriculture du bassin s'y caractérise principalement par une dominance d'étendues en grandes cultures et une prépondérance viticole uniquement concentrée sur le flanc septentrional de la Montagne de Reims.

Les évolutions de ces systèmes ont été formalisées au sein de la base de données ARSEINE (Puech, Schott et Mignolet, 2018), résultant d'une méthodologie de caractérisation fine et robuste, développée depuis près de 20 ans par l'unité Aster de l'INRA Mirecourt. Fondée sur le croisement de multiples sources de données, variées en nature et en résolution<sup>11</sup>, cette base permet la déclinaison des tendances de l'agriculture locale sur ces objets très fins que sont les systèmes de culture, tout en assurant parallèlement une cohérence agronomique sur les dynamiques matérialisées aux niveaux des exploitations. Initialement conçue dans l'objectif de renseigner la simulation des pollutions diffuses azotées d'origine agricole par interfaçage avec la plateforme STICS-MODCOU (Gallois, 2018; Gallois *et al.*, 2019) sur l'ensemble du territoire de Seine-Normandie, le mode de description a été ici localement complété, pour les besoins de cette étude, en intégrant les modalités d'application en atrazine sur le bassin de la Vesle. Cette complétion a pu être réalisée par des enquêtes compilées *via* la base de données ASPR'EAU<sup>12</sup> (Schott, Mignolet et Benoît, 2004; Schott, Mignolet et Benoit, 2005) et initialement exploitées par (Rat, 2006) dans ce même cas d'étude.

Sur le bassin, les informations ainsi synthétisées reconstituent les pratiques phytosanitaires de désherbage pour le maïs (grain et ensilage) et la vigne, le tout avec un recul temporel notable d'une trentaine d'année (1970-2003). Les enquêtes nécessaires à l'élaboration de ces données ont été menées auprès de coopératives agricoles et viticoles, de chambres d'agriculture et d'instituts techniques. Ces éléments ont, par suite, été complétés sur la période récente 2006-2014 et reformatés selon la nomenclature ARSEINE (Puech, Schott et Mignolet, 2015) afin d'en permettre l'interfaçage (Gallois, 2018; Gallois *et al.*, 2019) avec les outils de modélisation spatialisée (cf. §. 1.3.).

*In fine*, sur la période rétrospective couverte, les évolutions de pratiques culturelles du bassin se traduisent par près de 250 systèmes de culture, chacun d'entre eux, composés, à la fois, d'une succession culturelle, en tant que suite ordonnée de cultures et d'inter-cultures, et, pour chaque cycle culturel, d'un itinéraire de conduite, composé de séquences d'opérations réalisées sur le couvert végétal, toutes ordonnées, datées et quantifiées. Ces itinéraires se déclinent en particulier en une myriade d'informations ayant trait aux opérations de travail du sol, aux différents types d'apports d'azote et d'atrazine, à l'irrigation, à la gestion des résidus de culture, etc.

<sup>11</sup> Recensements agricoles, données d'enquêtes *Ter-Uti*, *Ter-Uti Lucas*, enquête *pratiques culturelles*, statistiques agricoles annuelles, dires d'experts locaux, etc.

<sup>12</sup> Base élaborée dans le cadre des programmes de recherche PIREN Seine et OBSERVOX (programme AQUAL).

Spatialement, cette base subdivise le bassin en 4 Unités de Modélisation Agricole (UMA) (cf. Figure 3b), délimitées sur un critère de relative homogénéité des typologies de productions agricoles (Puech, Schott et Mignolet, 2015) au sein desquelles les proportions surfaciques des différents systèmes recensés évoluent au cours du temps.

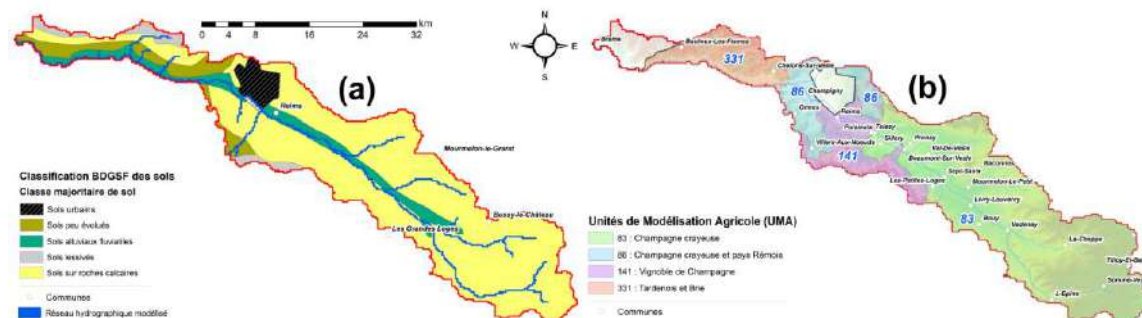


Figure 3. (a) Classification simplifiée (BDGSF) des grands ensembles pédologiques du bassin. (b) Maillage des Unités de Modélisation Agricole (UMA – ARSEINE) sur le bassin de la Vesle

Ces enquêtes ont permis l'accès à des chiffres annuels de vente et des grandeurs en surfaces cultivées en maïs, lesquelles permettent d'estimer les doses appliquées à l'hectare. Le résultat est directement fourni ici via la Figure 4a, indiquant, à titre d'exemple sur l'UMA n°83<sup>13</sup> (amont de bassin - cf. Figure 3b), l'évolution annuelle des doses d'atrazine appliquées. Il s'agit de dynamiques de grammage recalculées *a posteriori* d'après les données d'itinéraires techniques synthétisés et non de données brutes d'enquêtes.

La Figure 4b précise, pour cette même UMA, les évolutions annuelles en pourcentage de Surface Agricole Utile (SAU) des surfaces cultivées en maïs. Il s'agit, à la fois, des surfaces totales cultivées en maïs mais aussi des surfaces traitées par atrazine. En ce qui concerne les assolements, sur l'ensemble des 4 UMA, les SAU occupées par le maïs grain varient entre 4 et 10 %. Les proportions en maïs ensilage sont plus faibles et ne représentent que 1,5% de la SAU en moyenne sur les UMA 331 et 141 (type de culture absent sur l'amont du bassin (UMA 83 et 86)).

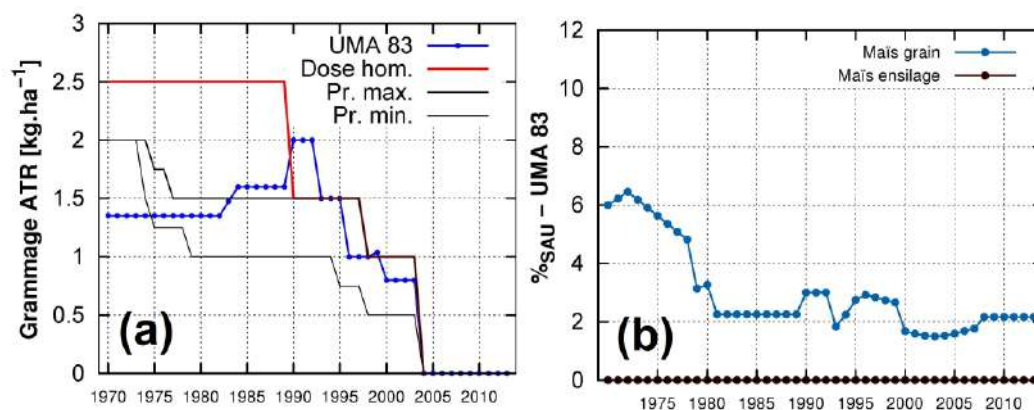


Figure 4. Evolutions temporelles annuelles (base ARSEINE – 1971-2013) pour l'UMA 83 : (a) du grammage en atrazine sur maïs [“Dose hom.” = dose homologuée, “Pr.min. (max.)” = Prescription minimale (maximale)] et (b) de la proportion en SAU en maïs ensilage et maïs grain.

Dans les limites de la zone investiguée, la localisation de la vigne se situe, pour sa quasi-totalité au niveau de l'UMA 141 (flanc nord de la Montagne de Reims) où sa proportion en SAU s'est vu doubler, passant de 20 à 40 % environ entre 1970 et 2013 (cf. Figure 5a). L'historique des pratiques de désherbage de la vigne a été

<sup>13</sup> Même si au total, près de 50 itinéraires techniques de désherbage différents du maïs ont été identifiés sur le bassin, ceux-ci ne sont initialement pas spatialisés. Par conséquent, il est considéré qu'à une période donnée, il n'existe pas de différences régionalisées de pratiques et que la spatialisation des pressions est faite à travers la quantification des surfaces par les assolements. Ainsi, seuls les résultats pour l'UMA n°83 sont ici explicités, les courbes de grammage obtenues sur les 3 autres UMA étant similaires.

réalisé par dépouillement de la revue technique “*le Vigneron Champenois*” diffusant auprès de la profession viticole les prescriptions techniques du Comité Interprofessionnel des Vins de Champagne (CIVC). L'analyse de ces informations a mis en évidence, entre autres, un démarrage tardif du désherbage chimique sur la vigne, les viticulteurs préférant, dans les années 1970, le désherbage mécanique à l'usage d'herbicides. Ainsi, à cette date, 10% seulement des surfaces en vignes étaient traitées chimiquement (cf. Figure 5b). De plus, bien que l'emploi des triazines ait été privilégié durant cette décennie, cette substance n'a été homologuée que jusqu'à la fin des années 1970 avant d'être abandonnée au profit d'autres molécules (diuron et simazine par exemple) afin de traiter l'émergence de nouvelles espèces d'adventices plus résistantes et envahissantes. Ainsi, de par une extension effectivement traitée à l'atrazine très réduite (< 2 % de la SAU totale de l'UMA correspondante), les pratiques appliquées aux rares îlots de vignobles situés en aval de Reims seront volontairement négligés dans l'exercice de modélisation suivant.

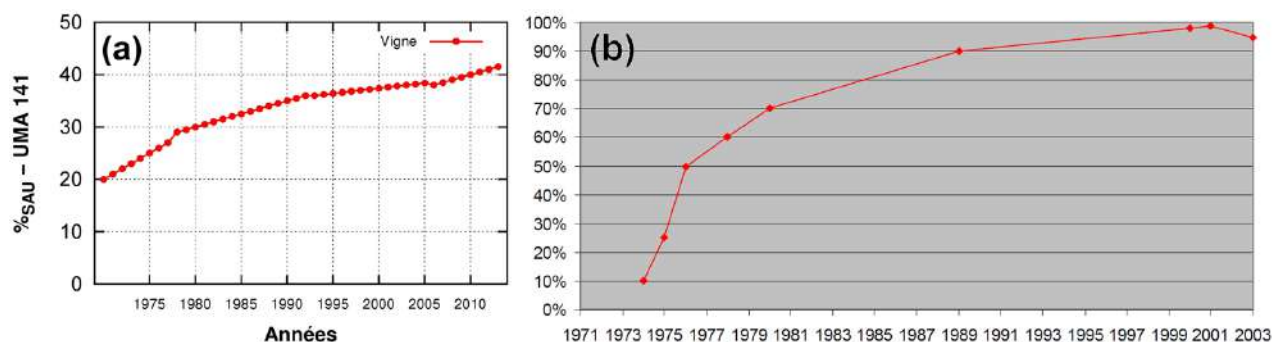


Figure 5. (a) Evolution temporelle annuelle (base ARSEINE - période 1971-2013) de la proportion en SAU totale en vigne sur l'UMA 141. (b) Evolution temporelle du pourcentage de surfaces en vignes traitées chimiquement - extrait de (Schott, Mignolet et Benoît, 2004).

### 1.3. La plateforme de modélisation ARSEINE/PeSTICS/MODCOU

Dans le processus de caractérisation de l'impact d'apports en produits phytosanitaires sur le compartiment aquifère d'un bassin versant, la variabilité spatio-temporelle associée aux apports en matières actives et aux précipitations est généralement incriminée (Baran, Mouvet et Negrel, 2004; Mouvet *et al.*, 2004), laquelle favorise une hétérogénéité des dilutions ou concentrations des eaux en pesticides percolant vers le domaine aquifère sous-jacent. La structure de l'hydrosystème, dont en particulier, la stratification des sols, du réservoir aquifère, l'épaisseur variable de la zone non saturée ou encore la présence potentielle d'écoulements préférentiels (Baran, Mouvet et Négre, 2007; Guetierrez et Baran, 2009), perturbe le régime hydraulique local et limite la possibilité de prélever des échantillons avec un niveau de contamination représentatif d'une plus grande zone.

Ainsi, dans l'objectif ici poursuivi, ces difficultés requièrent, *a minima*, de disposer d'un outil multidisciplinaire de modélisation intégrée, capable de prendre en compte (i) des éléments tels que l'hétérogénéité spatiale inhérente aux paramètres régissant les entrées en eau et en matière dans l'hydrosystème, (ii) des éléments descriptifs, sur le long terme, des pratiques agricoles de la zone étudiée, (iii) une description structurale des différents compartiments de l'hydrosystème et de leurs comportements hydrodynamiques respectifs ainsi qu'une discrétisation spatiale fine des processus de transferts intervenant en entrée ainsi qu'au sein de l'agro-hydro-système (distribution de la recharge, spatialisation des concentrations sous-racinaires via un maillage fin).

#### 1.3.1. Structure de la plateforme

La base ARSEINE a été spécifiquement interfacée pour la rendre compatible avec la plateforme de modélisation STICS-MODCOU développée au centre de Géosciences de MINES-ParisTech, dans le cadre du programme PIREN Seine.

Cet outil est fondé sur une méthodologie de couplage entre la suite hydrogéologique MODCOU-NEWSAM (Ledoux, Girard et Villeneuve, 1984) et le modèle agronomique STICS (Brisson *et al.*, 1998, 2009), développé à l'INRA, auquel a été adjoint le module PeSTICS (Queyrel *et al.*, 2016). Dans son ensemble, les

interactions permises entre ces modules (cf. Figure 6) ont pour objectif de simuler, de manière continue dans le temps et l'espace :

- le comportement du système sol-plante-atmosphère, ainsi que l'impact des variations de ce milieu et des systèmes de culture sur la production d'une parcelle agricole et/ou sur l'environnement *via* le modèle STICS sous version spatialisée (Gallois et Viennot, 2018; Gallois, Puech et Viennot, 2018; Gallois *et al.*, 2019). Cette simulation couplée, contrainte par des bases SAFRAN, BDGSF et ARSEINE (cf. Figure 6) est menée à un pas de temps journalier et à une résolution spatiale d'environ 10 km<sup>2</sup>. Elle permet d'accéder, outre à des indicateurs agronomiques d'évolution de l'agrosystème (biomasse végétale, rendements, etc.), à des multiples variables environnementales dont, en particulier les flux d'eau drainée et de matière lixiviée (dont les pesticides *via* le module PeSTICS) en base de zone sous-racinaire,
- l'ensemble des transferts de flux transitant au sein de l'hydrosystème *via* la suite hydrogéologique MODCOU-NEWSAM (pas de temps décadaire). Cette partie de la plateforme simule conjointement **(i)** les flux d'eau transitant dans le réseau hydrographique, en domaine de surface, sub-surface, zone non saturée et aquifère ainsi qu'au travers des échanges nappe/rivière et **(ii)** les flux de matière en zones non saturée et saturée uniquement<sup>14</sup>. Les évolutions des débits, de la piézométrie et des concentrations en aquifère sont alors calculées sur l'ensemble de la zone d'étude.

Le fonctionnement des différents modèles ne seront pas détaillés ici mais le sont largement dans (Gallois et Viennot, 2018; Gallois, Puech et Viennot, 2018). En pratique, l'interfaçage entre ARSEINE et la suite agronomique PeSTICS/STICS permet de générer, pour chaque maille de simulation (cf. Figure 6) les flux journaliers de drainage (eau) et lixiviation (matière) (azote, atrazine, DEA et DIA) en base de zone sous-racinaire, lesquelles transitent ensuite dans l'hydrosystème, par le biais des relations entre les différents modules hydrologiques et hydrogéologiques.

L'application MODCOU (cf. Figure 2b) utilisée ici, initialement développée dans le cadre de modélisations de la pollution diffuse d'origine agricole à l'échelle du territoire de Seine-Normandie (Viennot et Abasq, 2013), décrit le domaine de surface de la zone d'intérêt selon près de 5 000 mailles, d'une résolution variant entre 250 et 2000 m et comprend la discrétisation de deux horizons aquifères : la Craie ainsi que les formations tertiaires en aval de bassin. Tel qu'illustré, il est important de noter que la simulation de l'hydrodynamisme *via* cette application n'est pas restreinte à l'extension du bassin de la Vesle mais porte sur l'intégralité du modèle. Cette approche plus globale permet de tenir compte d'éventuelles conditions limites hydrauliques portant au-delà de l'emprise du bassin hydrographique tel que ce fut observé par (Rat, 2006) notant une exportation importante de l'écoulement souterrain du bassin de la Vesle vers la Marne.

### 1.3.2. Calibrations et validations préalables à la simulation du transfert de pesticides

La modélisation du transfert de pesticides dans l'hydrosystème *via* la plateforme nécessite deux prérequis essentiels, à savoir **(i)** la représentation de l'hydrodynamisme général du bassin (*i.e.* reproduction des dynamiques piézométriques mesurées aux ouvrages et des débits aux stations hydrométriques), **(ii)** une reproduction satisfaisante des niveaux moyens actuels de pollutions en nitrates et de leurs dynamiques associées. Ces deux étapes sont fondamentales, dans la mesure où elles permettent respectivement le calage des paramètres régissant l'hydrodynamisme global (ajustement des paramètres du bilan de surface, transmissivités, emmagasinement) ainsi que le transport de matière (porosité efficace principalement). Une fois ces paramètres calibrés et une comparaison des résultats de simulation à des observations aux ouvrages de contrôle effectuée, aucune modification ultérieure n'est apportée à l'application hydrogéologique lors du calcul du transfert des pesticides. La capacité de la plateforme à reproduire les gammes de valeurs et les dynamiques des principales variables d'intérêt est vérifiée auprès de l'ensemble des points de mesures accessibles sur le bassin soit 4 piézomètres, 4 stations et près de 40 qualitomètres disposant de données d'observations en nitrates, atrazine, DEA et/ou DIA. Ce dernier réseau de comparaison a été complété par

<sup>14</sup> Les formalismes implémentés au sein du module régissant le transport de matière font l'hypothèse d'un élément transporté passif, conservatif et chimiquement inerte vis-à-vis de la matrice solide et de la phase liquide adsorbée. Cette hypothèse est acceptable dans la mesure où une grande partie des processus physico-chimiques conditionnant le devenir des pesticides sont localisés dans le sol. La présence dans ce compartiment de matière organique et de bactéries rend les mécanismes d'adsorption et de dégradation prédominants dans le premier mètre seulement (Blanchoud *et al.*, 2010). De fait, les zones non saturées et saturées sont généralement associées à des potentiels de dégradation très limités.

des suivis sur la période de novembre 2003 à février 2005 aux niveaux de 11 ouvrages<sup>15</sup>, lors de campagnes complémentaires de mesures réalisées dans le cadre de la thèse de (Rat, 2006) et financées par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie.

Outre les résultats obtenus à l'issue de la modélisation des transferts de pesticides présentés ci-après, les résultats des modélisations préliminaires (*i.e.* hydrodynamique et transfert de nitrates) ne seront pas repris ici mais sont largement détaillés dans (Gallois, Puech et Viennot, 2018). Cependant, précisons tout de même, que les calibrations réalisées permettent une reproduction satisfaisante des dynamiques en eau et nitrates. En effet, aux 4 piézomètres du domaine, les biais moyens calculés sur la période 1995-2013, entre chroniques simulées et observées, sont inférieurs à 2 m, les RMSE, elles, se situent en deçà de 3 m. Ces valeurs sont acceptables au regard de l'utilisation du modèle faite ici. Concernant les dynamiques en nitrates aux qualitomètres pour lesquels ces critères statistiques sont possibles (densité minimale de mesures requise), les biais sont généralement inférieurs à  $5 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$ .

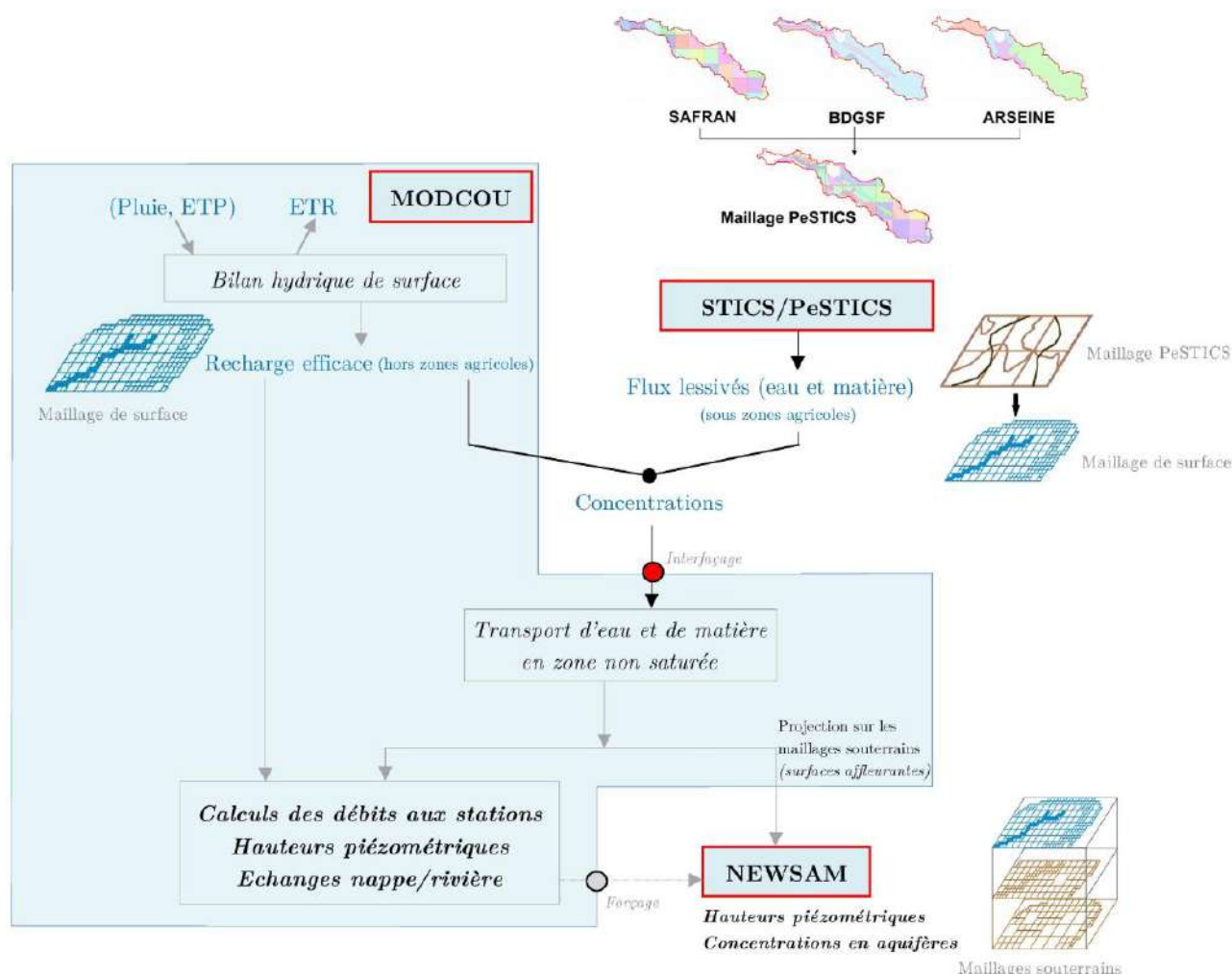


Figure 6. Schéma bilan simplifié illustrant les différents éléments constitutifs de la plateforme de modélisation STICS-PeSTICS/MODCOU-NEWSAM

<sup>15</sup> Sélection d'ouvrages ciblés dans l'optique de balayer les différents modes d'occupations du sol et contextes hydrogéologiques rencontrés, tout en intégrant une répartition géographique homogène.



## 1.4. Paramétrage de simulation et résultats

Outre l'interfaçage avec les différentes bases de données spatialisées (cf. Figure 6), la première étape de simulation consiste au paramétrage physico-chimique de PeSTICS afin de simuler le drainage et les flux de lixiviation. Le Tableau 1 liste les valeurs des paramètres retenus et les références bibliographiques<sup>16</sup> éventuelles associées. Cette paramétrisation a été élaborée en deux temps : **(i)** une simulation initiale utilisant, pour les trois molécules d'intérêt, les paramètres utilisés par (Queyrel, 2014) lors du développement du module, **(ii)** un processus itératif portant sur 2 paramètres : le temps de demi-vie ( $DT_{50}$ ) ainsi que le coefficient de partition entre phases liquide et solide ( $K_{oc}$ ). Les analyses de sensibilité du module vis-à-vis des pertes par lixiviation pour les triazines réalisées par (Queyrel, 2014) et préalablement répétées ici ont pu mettre en exergue, outre l'impact des propriétés physico-chimiques du sol (épaisseurs, teneurs en eau caractéristiques, etc.), une sensibilité prédominante de ces paramètres sur le comportement de ces molécules à long terme. Il a ainsi été choisi de cibler en priorité ces deux paramètres. Lors des calculs, le jeu de paramètres retenu est imposé de façon homogène sur l'ensemble du domaine modélisé.

Tableau 1. Paramétrage physico-chimique du module de transfert de pesticides PeSTICS

Paramètre (unité)	Atrazine	DEA	DIA
Solubilité (mg.L <sup>-1</sup> )	35 <sup>(a)</sup>	2700 <sup>(a)</sup>	980 <sup>(a)</sup>
Coefficient de partition liquide/solide $K_{oc}$ (L.kg <sup>-1</sup> )	60	45	75
Energie d'activation $\Delta H$ (J.mol <sup>-1</sup> )	45400 <sup>(c)</sup>	45400 <sup>(c)</sup>	45400 <sup>(c)</sup>
Constante cinétique d'adsorption $K_{ads}$ (j <sup>-1</sup> )	0.149 <sup>(d)</sup>	0.9 <sup>(b)</sup>	0.9 <sup>(b)</sup>
Constante cinétique de désorption $K_{des}$ (j <sup>-1</sup> )	0.0149 <sup>(d)</sup>	0.6 <sup>(b)</sup>	0.6 <sup>(b)</sup>
Demi-vie (phase dissoute) $DT_{50\_diss}$ (j)	50	80	55
Demi-vie (phase adsorbée) $DT_{50\_ads}$ (j)	50	80	55
Coefficient de partition $F_{conv}$ en métabolites (-)	0.21 <sup>(a)</sup> (DEA) 0.33 <sup>(a)</sup> (DIA)	0 (DEA) 0 (DIA)	0 (DEA) 0 (DIA)

De plus, une quantification spatialisée des teneurs en carbone organique par horizon de sol est également nécessaire. Cependant, il est très difficile de caractériser la variabilité spatiale de cette fraction à l'échelle d'un bassin, ce paramètre pouvant varier au sein même d'une parcelle agricole. Il a été choisi de s'appuyer, dans un premier temps, sur une caractérisation spatiale de la valeur moyenne du ratio entre stocks de carbone et d'azote du sol<sup>17</sup> *via* les résultats de modélisation STICS. Dans ce cas d'étude, il est possible d'accéder à des ordres de grandeurs de ce ratio pour chaque type de sol utilisé par la spatialisation, en s'appuyant **(i)** sur les données du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (RMQS) (Arrouays *et al.*, 2003) fournissant les valeurs des stocks en azote organique, disponibles pour chaque type de sol et utilisées dans le cadre des modélisations du transfert de nitrates à l'échelle du bassin Seine-Normandie (Gallois et Viennot, 2018), **(ii)** sur les résultats de simulations STICS quantifiant l'évolution temporelle des pools de matière organique.

Ainsi, l'application spatialisée du modèle permet de calculer une valeur moyenne du ratio pour chaque type de sol et ainsi d'en déduire la teneur en carbone organique de l'horizon de surface. Une extrapolation de cette teneur à l'ensemble du profil de sol est réalisée sur la base d'une relation empirique de décroissance en profondeur établie pour un sol de rendzine calcaire sur craie (Robert, Venet et Beaudoin, 2016; Ouvrard *et al.*, 2017).

<sup>16</sup> Références bibliographiques respectives : <sup>(a)</sup> (PPDB, 2013), <sup>(b)</sup> (Rat, 2006), <sup>(c)</sup> (EFSA, 2007), <sup>(d)</sup> (Suarez *et al.*, 2013).

<sup>17</sup> Ce ratio, appliqué aux matières organiques contenues dans le sol (engrais organiques, composts, apports en résidus de culture, etc.) constitue un indicateur de dynamique d'assimilation de la matière organique et, *a fortiori*, de la restitution aux cultures des éléments contenus. Ce quotient, dans un contexte de sol agricole cultivé en grandes cultures admet, de façon générale, une valeur stable compris entre 8 et 11 (Osman, 2013).

Intégrées sur tout le domaine modélisé, la Figure 7 traduit en termes de masse, les évolutions des quantités annuelles apportées en atrazine (cf. Figure 7a) et lixiviées pour les trois molécules (cf. Figure 7b).

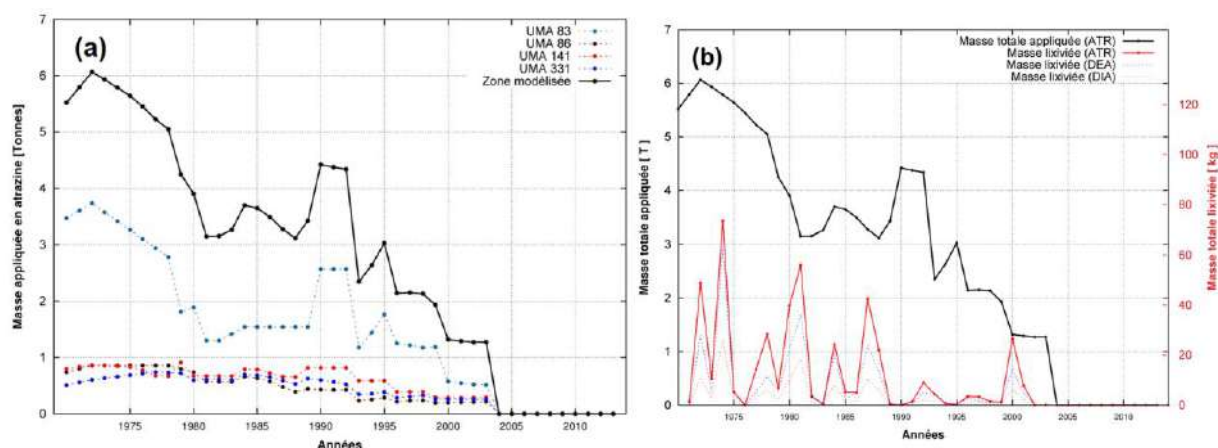


Figure 7. (a) Evolution de la masse totale annuelle en atrazine appliquée par UMA et au bassin sur la période 1971-2013. (b) Evolutions comparées des masses annuelles appliquées (courbe noire – ordonnées à gauche) et lixiviées (en couleurs – ordonnées à droite) en atrazine, DEA et DIA sur l'ensemble de la zone modélisée avec PeSTICS-STICS spatialisé

Ces flux d'eau et de pesticides sont alors interfacés avec le module hydrologique de surface (cf. Figure 6) afin de les faire transiter dans les différents compartiments de l'hydrosystème. Le calcul du transfert souterrain requiert une phase d'initialisation du modèle préalablement au calcul effectif réalisé à partir des flux journaliers, calculés depuis les données agricoles, depuis 1971. La durée d'initialisation maximale possible est ici dictée par la date d'homologation de l'atrazine (1959) contraignant à ne pas injecter des concentrations en pesticides dans l'hydrosystème avant cette date. Ainsi, une durée de 10 ans a été retenue. Durant cette période, un flux d'eau moyen calculé à partir des flux des années 1970 est imposé, associé à un flux moyen en pesticides calculé de façon analogue, pondéré linéairement au cours de cette phase afin de traduire une installation progressive de la pollution<sup>18</sup>.

Compte tenu des biais précités, inhérents à certains points de méthodologie (caractérisation des entrées, paramétrages des différents modules, etc.) et de la très forte variabilité spatio-temporelle de l'agro-hydro-système modélisé, la plateforme s'efforce principalement à reproduire une dynamique générale d'évolution des concentrations dans la nappe plutôt que la variabilité saisonnière observée.

Dans le cas de l'atrazine, une comparaison des masses totales appliquées et lessivées sur l'ensemble du bassin et sur la durée totale de simulation permet de quantifier un ratio moyen de 0.39 %, valeur à la fois très proche de celle déterminée par (Queyrel, 2014) par modélisation sur le bassin de l'Orgeval mais aussi, plus généralement, des ordres de grandeurs identifiés à l'échelle du bassin versant dans la littérature (Hall, Mumma et Watts, 1991; Clement *et al.*, 1999; Louchart, 1999) par exemple.

Même s'il est particulièrement difficile de finement corrélérer les évolutions annuelles entre quantités lixiviées en sortie du logiciel de spatialisation et quantités globalement appliquées à l'échelle du bassin, ce dernier intégrant de façon pondérée à la fois (i) les dynamiques élémentaires de flux dues à l'ensemble des occurrences des permutations cycliques des différentes successions culturales, (ii) à l'évolution annuelle en SAU de chaque succession ou encore (iii) aux proportions relatives des surfaces occupées par chaque UTS au sein des différentes mailles de simulation, les évolutions entre ces deux paramètres (cf. Figure 7b) sont cohérentes entre elles, faisant apparaître une décroissance globale sur la période d'utilisation de l'atrazine.

La Figure 8 synthétise les évolutions (i) spatiales, sous forme de cartographies des teneurs pour l'horizon aquifère de la Craie aux dates de fin 2001 (interdiction de l'atrazine) et fin 2013 (fin de simulation), et (ii) temporelles, par comparaison des concentrations calculées et mesurées aux niveaux de quelques

<sup>18</sup> Le module PeSTICS ne simulant que la lixiviation associée aux terres arables, aucun flux en pesticides n'a été imposé sous zonages forestiers et urbains dans la procédure d'interfaçage des modèles. Les dynamiques et niveaux de concentrations calculés par le module de transport souterrain sont alors uniquement dictés par ceux des flux de surface.

qualitomètres. Sur ces graphiques, les figurés ponctuels colorés permettent d'associer à chaque mesure, un critère de validité. Les couleurs (vert, orange, rouge) indiquent respectivement des valeurs mesurées, strictement supérieures à la limite de quantification, inférieures ou égales à la limite de détection ou inférieures ou égales à la limite de quantification à la date de la mesure.

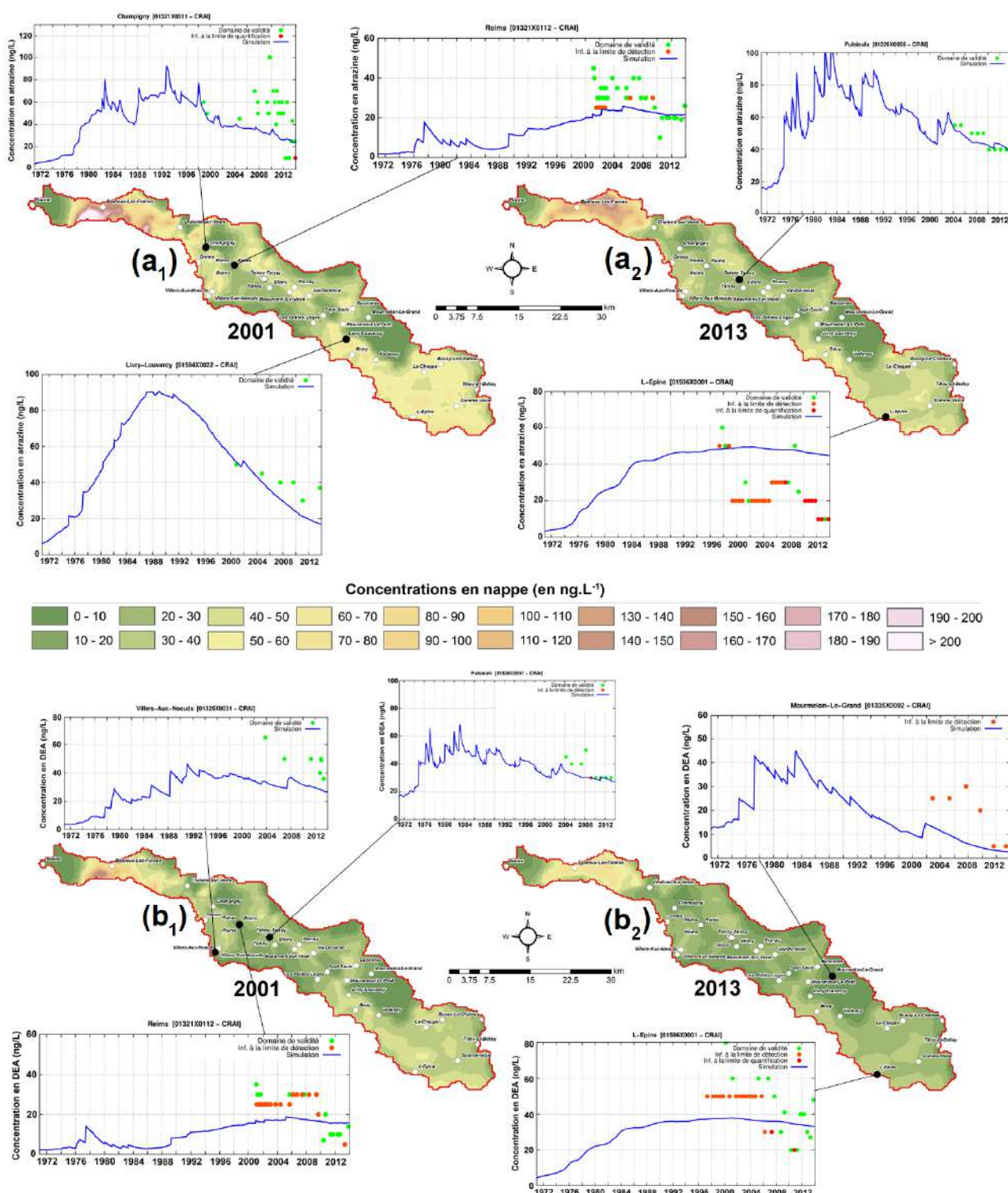


Figure 8. Concentrations simulées (a) en atrazine et (b) en DEA pour l'horizon aquifère de la Craie à la fin des années 2001 (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>) et 2013 (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>). Exemples de dynamiques simulées aux niveaux de quelques qualitomètres.

Concernant les concentrations calculées dans le domaine souterrain, les ordres de grandeurs de pollution récents, par comparaison aux données mesurées, apparaissent cohérents dans le cas de l'atrazine et de la



DEA. Une réserve doit être émise dans le cas de la DIA (non présenté ici - (Gallois, Puech et Viennot, 2018)), les données observées étant en certains points extrêmement peu nombreuses pour prétendre conférer au signal simulé une quelconque représentativité.

Quelle que soit la molécule, une difficulté persiste en aval de bassin. En effet, des zones de concentrations élevées sont identifiées (à proximité de Baslieux-les-Fismes - cf. Figure 8). Celles-ci s'expliquent par de fortes quantités en pesticides lixiviées sur les zones associées aux UCS de sols peu évolués et de sols fluviaux. Cette observation est accentuée en aval de bassin, ce phénomène étant accru par des zones où les sols sont peu épais.

### 1.5. Conclusions et limites de la modélisation spatialisée

Outre les difficultés de caractérisation des entrées de la plateforme précitées plus haut, quelques limites de modélisation sont à mentionner ici :

- Dans le cas d'un bassin versant suffisamment grand pour intégrer les zones urbaines, comme c'est le cas ici, il aurait été intéressant de pouvoir considérer que l'atrazine a été largement utilisé pour le désherbage des voiries jusqu'en 1997. Les études menées dans le PIREN Seine sur les usages urbains n'ont commencé qu'en 1996 et se sont orientées sur les herbicides de substitution à l'atrazine : le diuron et le glyphosate. Cependant, les usages urbains en herbicides sont largement minoritaires (environ 5% des quantités appliquées) et les processus de transfert depuis les surfaces imperméables représentent un risque pour les eaux de surface et non pour les eaux souterraines (Blanchoud, 2001),
- Si la reproduction des niveaux moyens de pollution est cohérente, le modèle peine à reproduire la dynamique des concentrations (lorsque observable) sur de plus courtes durées : certaines configurations sont quasiment impossibles à simuler (groupement très localisé de plusieurs qualitomètres - à proximité des communes de Taissy/Puisieux par exemple – tous associés à une même maille souterraine) mais présentant des niveaux et dynamiques de concentrations différentes. Cette variabilité de concentration sur une très faible extension spatiale peut s'expliquer par des profondeurs différentes de mesure. En effet, pour rappel, une des limites de l'outil de modélisation hydrogéologique est de ne considérer qu'une concentration homogène sur la hauteur de la maille (épaisseur de l'horizon mouillé) alors qu'un gradient de concentration peut s'établir du toit jusqu'au mur de la nappe. Le rôle de l'épaisseur de la zone non saturée, de la nature des sols et l'état de fracturation de la craie a particulièrement été mis en évidence dans une carrière située dans la nappe de la craie à Saint Martin le Nœud (Oise, France), (Chen et al., 2019). Ainsi, les fluctuations spatiales des concentrations en atrazine dans l'eau de percolation varient de moins de 10 ng L<sup>-1</sup> à 10 µg L<sup>-1</sup> entre des sites distants de moins de 1 km et des fluctuations saisonnières marquées sont encore observées en 2019, malgré l'interdiction de l'atrazine en 2003. Si le module PeSTICS peut simuler la percolation journalière, le modèle STICS-PeSTICS/MODCOU-NEWSAM ne permet pas d'identifier un effet saisonnier, conséquence du non-mélange des eaux souterraines. Aussi, la modélisation lisse fortement le signal simulé, du fait d'une répartition des quantités apportées sur la profondeur de l'aquifère (effet de dilution).

Dans un contexte agronomique homogène, une configuration hydrogéologique relativement simple et des évolutions descriptives des systèmes de culture bien documentées dans le temps et l'espace comme sur le bassin de la Vesle, les résultats de restitution des concentrations témoignent d'une certaine difficulté à représenter correctement l'hétérogénéité constatée dans les dynamiques en pesticides (même en termes de dynamique globale pour certains points de mesure), même si, globalement, une reproduction cohérente à l'échelle de l'ensemble du territoire des récents niveaux de pollution mesurés en aquifères est observée.

Un raffinement des sorties du modèle nécessiterait de renseigner au mieux le calendrier d'application des traitements, la localisation des parcelles traitées et les caractéristiques du sol et du sous-sol. Une telle approche ne peut se faire que pour des unités géographiques de petite taille pour lesquels un grand nombre de données sont recueillies. Le modèle couplé n'a pas été conçu pour cela et d'autres modèles sont certainement plus adaptés à cette échelle de travail. L'objectif reste donc de modéliser le bassin de la Seine.

Malgré les efforts soutenus pour le maintien du suivi pesticide au niveau des qualitomètres, il est difficile de confronter les observations avec les simulations du modèle STICS-PeSTICS/MODCOU-NEWSAM. L'hétérogénéité des mesures, tant en terme de suivi (abandon de forages, fréquence du suivi, période d'échantillonnage) que de techniques d'analyse (limites de quantification variables au cours du temps ou en fonction des prestataires d'analyse), induit également un biais considérable. Les tendances d'évolution de la qualité des nappes ne sont mises en évidence que par l'étude d'un suivi régulier et inscrit dans le temps. Plusieurs solutions sont alors possibles : soit par la réalisation d'un focus sur quelques puits particulièrement bien suivis et pérennes, mais l'information géographique sera alors amoindrie, soit toutes les données sont traitées mais il faudra alors s'assurer de la cohérence statistique des données entre elles.

Cela nécessite un jeu de données le plus grand possible et seule l'approche à l'échelle du bassin versant de la Seine est envisagée. De même, le choix des molécules doit permettre d'assurer une continuité temporelle. La seule molécule dont l'occurrence et l'antériorité sont assurées dans les réseaux de mesure est le produit de dégradation de l'atrazine, la DEA. De plus, l'interdiction de l'atrazine étant effective depuis 2003, les exportations *via* la Seine sont principalement issues de la contribution des nappes. Il est donc possible vérifier si le bilan réalisé au sein de chaque aquifère peut être validé par les exportations à l'échelle du bassin. Cette étape présentée ci-après est cruciale pour la confrontation des données d'observation et de simulation.

## **2. Eléments de prospective de la contamination des cours d'eau par la DEA sur le bassin versant de la Seine en amont de Paris**

La méthodologie prospective visant à caractériser les tendances d'évolution possibles de teneurs en DEA sur le bassin versant de la Seine en amont de Paris est présentée dans cette partie. L'objectif principal étant de relier les concentrations observées dans les cours d'eau aux concentrations que l'on pourrait considérer comme représentatives des différents compartiments de l'hydrosystème et aux contributions hydrologiques de ces compartiments au débit de la rivière. Cette méthode est originale dans la mesure où aucune référence bibliographique n'aborde frontalement la question de la pollution diffuse dans une démarche « ascendante » (dite *bottom-up*).

En effet, il existe un grand nombre de travaux à l'échelle d'un bassin versant incluant les pratiques agricoles, les relations entre les aquifères et les eaux de surface, soit une démarche « descendante » (dite *top-down*) (Flipo et al., 2004; Ledoux et al., 2007; Baran et al., 2008; Bellier, 2013); toutefois, les travaux s'intéressant à l'origine de la pollution diffuse par rapport à une station de référence en prenant en compte l'origine de l'eau sont rares, même si les apports de polluants des aquifères vers les cours d'eau en période de drainage sont évoqués de longue date (Czernichowski-Lauriol et al., 1999).

La démarche repose sur une hypothèse selon laquelle la contamination résiduelle des cours d'eau par la DEA provient prioritairement du drainage des aquifères et nécessite de pouvoir établir un bilan quantitatif des apports des aquifères et donc une connaissance des échanges nappes-rivières à l'échelle du bassin versant de la Seine (cf. Figure 9). Pour cela, les données de contamination des cours d'eau proviennent du suivi réalisé par VEDIF pour la surveillance de la ressource en eau en amont des trois usines de traitement d'eau potable du SEDIF sur la Marne, l'Oise et la Seine en amont de Paris.

Les données de contamination des aquifères proviennent de la base de données ADES, pour laquelle la profondeur de prélèvement permet d'identifier l'aquifère échantillonné. La seule inconnue provient de la contribution des aquifères au début des rivières. Pour cela, nous utiliserons un bilan hydrologique quantitatif des échanges nappes-rivières établi via la modélisation sur l'ensemble du bassin de la Seine dans le cadre du PIREN-Seine (Flipo et al., 2013).

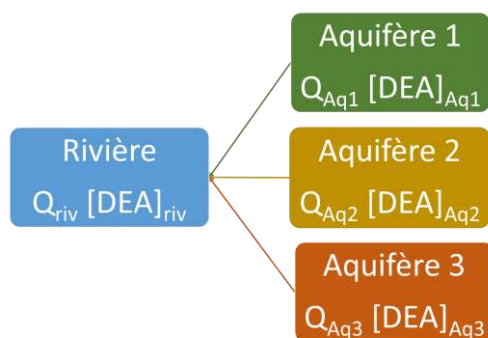


Figure 9 : Schéma du bilan hydrologique ( $Q$ ) et de contamination [DEA] appliqué pour valider l'origine de la DEA au niveau des stations de mesure de l'Oise, la Marne et la Seine.

## 2.1. Relation entre les composantes de la contamination et les composantes de l'écoulement

Mettre en évidence une relation éventuelle entre la contamination des eaux de surface et la composante des écoulements revient à exprimer les concentrations des composés d'intérêt en fonction de la contribution de chacun des différents écoulements au débit total. La DEA dans les eaux de surface devrait relever de la contamination par les eaux souterraines avec, soit un apport unique par des eaux souterraines chargées en contaminant, soit un transport prépondérant de polluants par les écoulements lents avec une contribution des écoulements rapides à la contamination. Un grand nombre de méthodes sont proposées dans la littérature pour décomposer les hydrogrammes afin d'exprimer la contribution des eaux souterraines au débit en rivière en un point donné du réseau hydrographique. Dans la présente étude deux méthodes ont été retenues et reposent sur des principes différents : l'utilisation d'un filtre passe bas (Chapman, 1999) et la conservation de la masse de la conductivité.

Le suivi de la contamination réalisé en routine par le VEDIF a permis de calculer les moyennes pour chaque classe de contribution de l'écoulement de base. Lors du calcul des moyennes, lorsque le résultat de l'analyse est inférieur à la limite de quantification (LQ), la valeur de concentration prise en compte est la moitié de la limite de quantification indiquée. La LQ a évolué depuis 2003, passant de  $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$  en 2003 à  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  en 2014.

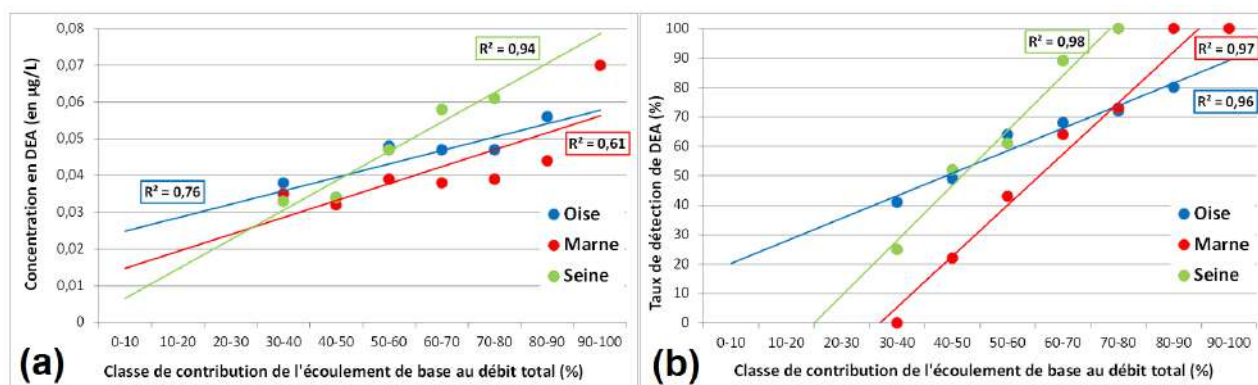


Figure 10 : Concentrations moyennes en DEA (a) et taux de détection de la DEA (b) pour chaque classe de contribution de l'écoulement de base au débit total pour les 3 cours d'eau

Pour la période 2003-2014, la relation entre le pourcentage de contribution du débit d'écoulements lents au débit total et la concentration moyenne n'est pas claire (cf. Figure 10a). Si une relation croissante apparaît, ce qui confirme l'origine souterraine de la DEA, la pente de la droite est très dépendante des concentrations moyennes pour les faibles contributions de l'écoulement de base. Ces concentrations moyennes, très proches pour les trois cours d'eau pour une contribution de 30-40% du débit de base, sont calculées sur la base de 4 échantillons pour la Seine, 2 pour la Marne et 17 pour l'Oise. Ces mesures sont majoritairement inférieures à

la LQ (35 % de détection) et la méthode de calcul engendre donc un biais qui ne permet pas de considérer cette valeur. Les résultats ont donc été présentés en fonction du pourcentage de détection (*i.e.* du pourcentage de mesures supérieures à la limite de quantification - cf. Figure 10b).

Par cette approche, il apparaît que plus la part des écoulements souterrains augmente, plus le pourcentage de détection de la DEA augmente. Il est important de noter également que lorsque la contribution des écoulements rapides est majoritaire (en période de crue notamment), le pourcentage de détection de la DEA est, certes faible, mais non nul pour la Seine et l'Oise. Ceci signifierait la présence de la molécule à de faibles concentrations dans le ruissellement et le débit de sub-surface (si l'on admet que la contribution du ruissellement strict de surface issu de la pluie sans interaction forte avec le sol aurait une concentration presque nulle en DEA). Cette relation met bien en évidence l'origine souterraine de pics de contamination actuels en DEA dans les cours d'eau.

## 2.2. Caractérisation de la contamination des ressources

L'atrazine ayant été interdite en 2003, la contamination actuelle des aquifères a été calculée, par sous bassins versant, comme étant la moyenne des concentrations, sur la période 2003-2014, des piézomètres identifiés comme contaminés appartenant à chaque aquifère. Les concentrations inférieures à la limite de quantification ont été remplacées par la moitié de cette valeur. Au préalable, pour vérifier la pertinence de cette approche, pour chaque aquifère, deux sous-échantillons séparant la période totale en deux parties égales ont été créés et la méthode ANOVA, consistant à vérifier l'égalité des moyennes des populations dont sont extraits les échantillons, a été appliquée. Les moyennes se sont révélées homogènes. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 suivant.

Tableau 2 : Concentrations moyennes et écart type en DEA dans les horizons aquifères ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en fonction des sous-bassins versants

	Bassin versant de l'Oise		Bassin versant de la Marne		Bassin versant de la Seine	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
<b>Beauce</b>					0,069	0,085
<b>Brie</b>			0,199	0,116	0,13	0,123
<b>Champigny</b>			0,117	0,095	0,135	0,097
<b>Lutétien</b>	0,051	0,057	0,057	0,043	0,166	0,061
<b>Thanétien</b>	0,043	0,021				
<b>Craie</b>	0,051	0,057	0,032	0,021	0,07	0,054

Du fait du très faible nombre de piézomètres renseignés comme étant dans la nappe du Thanétien, il n'a pas été possible d'en estimer la contamination moyenne sur le bassin de la Marne et de la Seine. On observe de nettes différences entre les aquifères récents comme le Brie et le Champigny comparés au Thanétien et à la Craie.

## 2.3. Tendances d'évolution

Les outils statistiques permettant de réaliser l'évaluation des tendances d'évolution des concentrations en polluants dans les eaux souterraines ont été largement documentés ces dernières années (Hirsch et al., 1982; Batlle-Aguilar et al., 2007; Lopez et Leynet, 2011). Les travaux d'évaluation et de quantification des tendances d'évolution des concentrations dans les eaux souterraines sont mis en œuvre depuis très peu de temps en France de sorte qu'aucune méthode harmonisée n'est disponible. Le choix des méthodes statistiques retenues dans cette étude et à appliquer sur les chroniques d'évolution de la qualité des eaux souterraines est résumé par le biais de la Figure 11.

Sur la zone d'étude, 1436 piézomètres possèdent au moins une mesure de DEA entre 2003 et 2014 mais seulement 270 ont fait l'objet d'un suivi d'au moins 10 mesures. Parmi ces 270 points, 47 peuvent être considérés comme non contaminés et 137 ne présentent pas de rupture de moyenne selon le test de Pettitt (Pettitt, 1979) entre 2003 et 2014. Pour les 86 piézomètres restant, l'essentiel des dates de ruptures détectées

se situe au cours de l'année hydrologique 2005-2006 (53 piézomètres) et au cours de l'année hydrologique 2008-2009 (17 piézomètres). En outre d'être l'année la plus sèche de la période d'étude, l'année 2005 intervient 2 ans après l'interdiction de la molécule mère. L'année 2008-2009 correspond quant à elle à l'abaissement de la limite de quantification. Ainsi, les ruptures détectées semblent correspondre à des effets anthropiques.

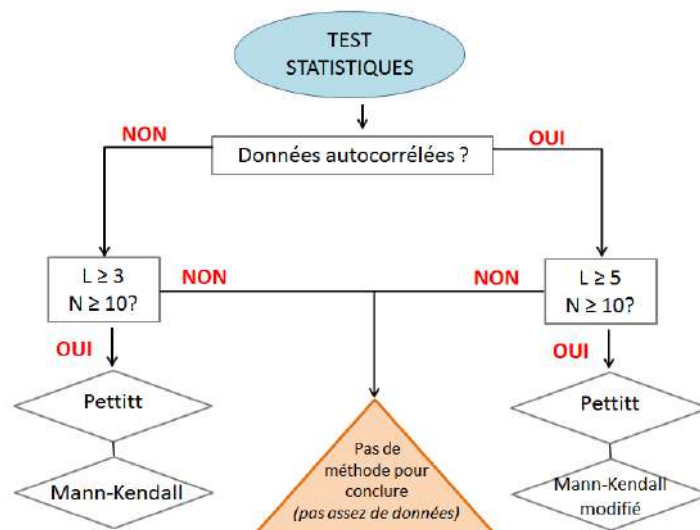


Figure 11 : Arbre décisionnel établi dans la présente étude pour le choix des méthodes statistiques à appliquer sur les chroniques d'évolution de la qualité des eaux souterraines. « L » représente la longueur de la chronique (en années) et « N » le nombre de mesures

Le test de Mann-Kendall (modifié ou non) (Hamed et Rao, 1997) a été appliqué sur les 270 points cités ci-dessus afin de déterminer des tendances d'évolution des concentrations en DEA, soit, sur toute la chronique si aucune rupture n'a été détectée par le test de Pettitt, soit sur la partie post-rupture de façon à déterminer la dernière tendance d'évolution. Les tendances d'évolution obtenues sont présentées sur la Figure 12.

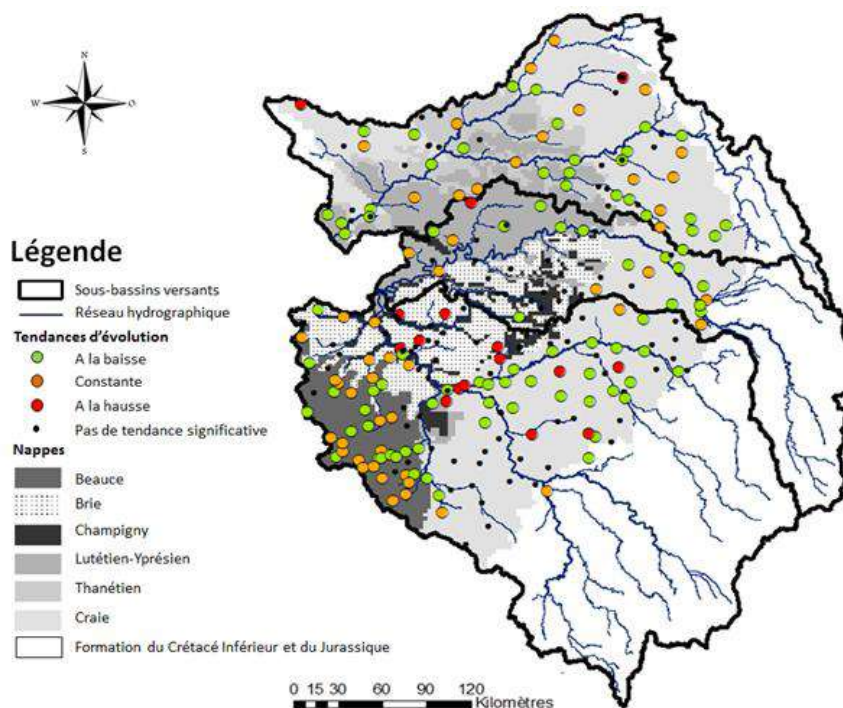


Figure 12 : Tendances d'évolution des concentrations en DEA sur la période 2003-2014

Une certaine structuration apparaît à l'échelle de quelques zones du bassin même si localement peuvent se côtoyer des points indiquant des tendances différentes. Ainsi, la région de la Brie et de la Champagne crayeuse montrent des tendances d'évolution à la hausse alors que les concentrations y sont déjà élevées. Le

reste du bassin montre plutôt une stabilité des teneurs en DEA, les tendances d'évolution identifiées à la baisse ayant une pente de décroissance très proche de 0.

Un modèle de prévision de la fin de contamination des eaux souterraines par la DEA a été recherché dans cette étude. Différentes formes de régression ont été testées comme la régression exponentielle ou la régression polynomiale mais les ajustements obtenus n'étaient pas meilleurs que ceux de la régression linéaire. Les résultats du modèle linéaire de prévision montrent qu'il faudra encore près de 30 ans pour que l'on ne détecte plus de DEA dans la majorité des points de mesure actuels. D'ici moins de 20 ans, le problème de contamination par la DEA semblerait résolu sur le bassin versant de l'Oise. Cependant, l'absence de tendance d'évolution au niveau des masses d'eau les plus anciennes ne permet pas de dire si le maximum de la contamination est passé. Les mesures actuelles sur l'aquifère de la craie montrent que la contamination pourrait augmenter dans les prochaines années (Chen et al., 2019). En revanche, certains points de mesures, notamment sur le bassin de la Seine, risquent d'être contaminés au-delà de 2100.

#### 2.4. Quantification des échanges nappe-rivière à l'échelle du sous bassin versant

La quantification des relations entre les aquifères et les eaux de surface permet de reconstituer l'origine de l'eau composant le débit observé en un point du réseau hydrographique. Elle permettra éventuellement de reconstituer les causes d'une contamination excessive des eaux de surface. La méthode proposée repose sur l'exploitation des travaux réalisés par MINES ParisTech pour le compte de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, visant à caractériser les échanges des masses d'eau à l'échelle du bassin de la Seine (Flipo et al., 2013).

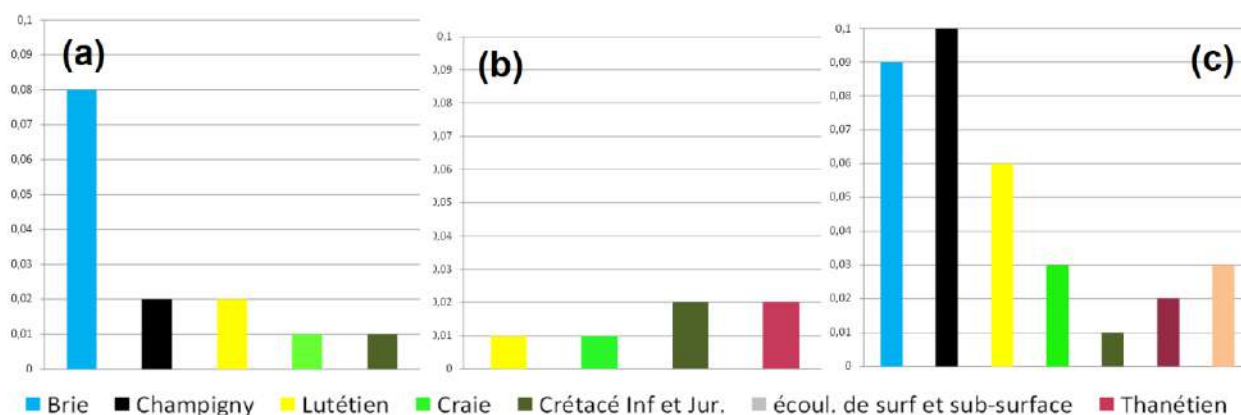


Figure 13 : Concentration en DEA (en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) estimée pour chaque aquifère à l'horizon 2030 dans les bassins de (a) la Marne, (b) de l'Oise et (c) de la Seine.

Les résultats précédents ont permis de mettre en évidence que les aquifères représentaient actuellement la principale source de contamination des rivières en DEA. Des tendances d'évolution de la contamination de ces aquifères ont également été tracées (cf. Figure 13). Ainsi, en estimant la contribution de chacun des aquifères de la Seine, la Marne et l'Oise *via* le modèle MODCOU (Labarthe 2016; Flipo et al., 2013), il est alors possible de calculer la concentration moyenne en DEA à l'horizon 2030 dans ces cours d'eau (cf. Figure 14).

En 2030, sur le bassin versant de l'Oise, d'après le modèle linéaire de prévision, la concentration moyenne des nappes du Lutétien et de la Craie serait inférieure à  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  et celle de la nappe du Thanétien environ égale à  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ainsi, si l'on attribue une concentration moyenne en DEA de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  aux écoulements de surface et aux aquifères du crétacé inférieur et jurassique, on obtiendrait dans le cas d'une année hydrologique moyenne, une concentration en DEA de l'ordre de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ .



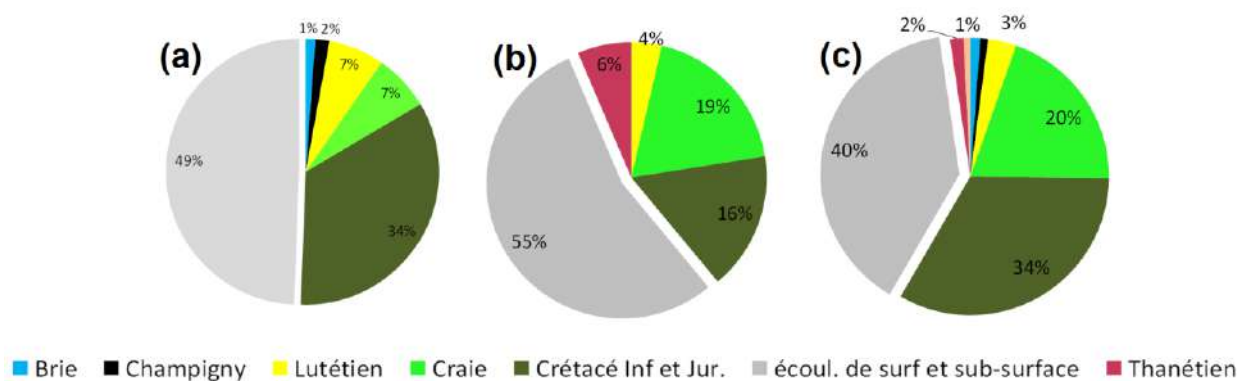


Figure 14 : Contribution moyenne des principaux aquifères et de l'écoulement de surface et sub-surface au débit de (a) la Marne, (b) de l'Oise et (c) de la Seine pour la période 1993-2010

De même, sur le bassin versant de la Marne, en 2030, seule la nappe de la Craie aurait une concentration moyenne en DEA inférieure à  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ . La nappe de la Brie serait quant à elle la plus contaminée avec une concentration moyenne en DEA de l'ordre de  $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ . Dans les nappes du Champigny et du Lutétien la concentration moyenne en DEA avoisinerait les  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ainsi, la concentration moyenne en DEA sur la Marne serait de l'ordre de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Enfin, sur le bassin de la Seine, les concentrations moyennes en DEA estimée pour 2030 resteraient élevées :  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$  pour la nappe de la Brie,  $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$  pour la nappe du Champigny,  $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$  pour la nappe du Lutétien et  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$  pour la nappe de la Craie et de la Beauce. Le faible nombre de piézomètres renseignés dans la nappe du Thanétien ne permet pas d'estimer une concentration moyenne pour 2030, on la supposera égale à  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  comme sur le bassin versant de l'Oise. La concentration moyenne en DEA mesurée sur la Seine à Choisy-le-Roi devrait être de l'ordre de  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 3. Conclusion et perspectives

Les tendances d'évolution de la contamination des masses d'eau en pesticides n'est pas facile à appréhender. D'une part, le suivi des pesticides est coûteux, lâche et hétérogène et, d'autre part, la réglementation et les autorisations de mise sur le marché évoluent constamment, entraînant un remplacement des molécules utilisées. Les concentrations mesurées dans les eaux souterraines restent généralement faibles au regard des applications, voire inférieures aux limites de quantification possibles des appareils chromatographiques. Cependant, quelques molécules sont à l'origine de dépassements de seuils de potabilisation de l'eau, parfois par celles dont l'utilisation est interdite depuis plus de 10 ans. Au regard de l'ensemble des données disponibles mais fragmentaires, il faut identifier les éléments nécessaires pour répondre à la question posée. Dans le cadre du PIREN Seine, l'objectif est d'étudier le bassin de la Seine dans son ensemble et regrouper les données acquises depuis 30 ans pour représenter au mieux son fonctionnement : dynamique des pratiques agricoles, évaluation de la contamination, processus de transfert et de transformation et enfin connaissance des aquifères sont autant d'éléments compilés ici. Dans le cas particulier des pesticides, le travail considérable pour définir les pratiques passées n'était possible qu'en faisant un focus sur une pratique particulière. Le choix s'est naturellement fait sur l'atrazine (et son produit de dégradation la DEA), car les données d'usage et de contamination étaient les plus anciennes. Cette molécule « modèle » regroupe l'avantage d'avoir été utilisée longtemps (de 1960 à 2003), à forte dose (plus de  $1 \text{ kg ha}^{-1}$ ), sur des cultures bien identifiées (surtout maïs et vigne) et suffisamment persistante pour être encore détectée dans de nombreuses masses d'eau.

Les deux approches présentées ici permettent d'avoir une vision globale des tendances d'évolution de la contamination par l'atrazine :

La modélisation physique des apports et des processus permet de vérifier s'il est possible de représenter le fonctionnement de l'hydrosystème. Au regard des connaissances acquises et de la calibration des principaux paramètres d'écoulement, les résultats de simulation montrent comment les applications passées peuvent impacter le milieu dans le temps. Ces simulations sont confrontées aux observations, quand elles existent,

tout en gardant à l'esprit que la simplification des compartiments dans le modèle donnera une image lissée de l'état du milieu. La variabilité saisonnière ne pourra pas être représentée par cette approche, alors que le calendrier d'application des agriculteurs est très dépendant de la météorologie. Malgré cela, le choix d'un modèle agronomique comme STICS pour la simulation du transfert des pesticides dans les sols via PeSTICS est un outil qui permettra de représenter les effets de méthodes alternatives tout en conservant un rendement agricole optimal.

La modélisation statistique des observations permet, à l'inverse, de partir de l'existant, sans faire de postulat a priori des apports dans le bassin versant ni des modes de transfert vers les aquifères. Les observations passées sont utilisées pour montrer les tendances d'évolution. Les variabilités saisonnières et interannuelles perturbent l'évolution temporelle globale de la contamination et le manque de données ne permet pas de faire des moyennes annuelles pour avoir une comparaison directe avec les résultats de simulation de la modélisation à base physique (i.e. sur 1436 piézomètres possédant au moins une mesure de DEA, seulement 270 ont au moins 10 mesures sur la période 2003-2014). A cela s'ajoute la variabilité spatiale évidente au sein d'un même aquifère. Les résultats présentés dans cette étude montrent qu'il est tout de même possible de dégager des tendances d'évolution au sein des aquifères et de définir un état moyen de la contamination en 2030 (en supposant les tendances futures en continuité avec les observations actuelles). Il est ainsi possible d'anticiper la réponse de l'hydrosystème face à une contamination ancienne, certains forages implantés dans des horizons aquifères tels que les Calcaires de Brie ou de Champigny montrent une contamination toujours croissante en DEA.

L'objectif est de pouvoir extrapoler ces résultats pour l'ensemble des pesticides. En effet, l'atrazine ayant été interdite en 2003, il n'y a plus de levier d'action pour limiter la contamination. Par contre, les connaissances acquises sur le transfert au sein de l'hydrosystème Seine doivent être exploitées pour anticiper le comportement de nouvelles substances pesticides mises sur le marché. La tâche n'est pas simple : l'évolution de la réglementation entraîne des retraits d'homologation qui se traduisent par un choix d'autres molécules nouvelles ou anciennes. La BNV-d qui recense les ventes aux distributeurs est une mine d'information qui renseigne les usages phytosanitaires annuels au niveau départemental puis plus récemment au niveau communal. Elle ne renseigne que les 10 dernières années de pratiques, mais elle permet d'identifier les pesticides d'intérêt sur le bassin de la Seine. En fonction des usages et l'étude des processus de transfert de ces nouvelles substances (paramétrage et processus à valider), il est envisagé de simuler leur comportement dans le bassin de la Seine. Cependant, la réactivité de l'hydrosystème ne sera pas suffisante pour confronter ces simulations à des données de contamination des aquifères de la Seine. C'est pourquoi le suivi de la contamination à l'échelle de petits bassins versants reste indispensable. Ces suivis en tête de bassin permettent de valider la présence de nouvelles substances et prévenir du potentiel de transfert vers les masses d'eau. D'autres développements sont également à réaliser pour la prochaine phase du PIREN Seine. En effet, le suivi et la modélisation indiquent l'état de contamination avéré ou potentiel du milieu, mais ne décrit pas les effets sur les organismes aquatiques et encore moins sur la santé humaine. En cela, l'écotoxicologie *in situ* est la meilleure approche. De nouveaux biomarqueurs seront adaptés sur le bassin de la Seine pour répondre à cette question.

## 4. Remerciements

Ces études ont reçu le soutien financier de l'Agence de l'Eau Seine Normandie dans le cadre de l'étude « Modélisation des pollutions diffuses d'origine agricole sur le bassin Seine-Normandie » et du SEDIF dans le cadre de l'étude « Perspective tendancielle de la contamination de la Seine, la Marne et l'Oise par la dééthyl atrazine (DEA) ».



## Bibliographie

- Arrouays, D. *et al.* (2003) « Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols de France », *Etude et Gestion des Sols*, 10(4), p. 241-250.
- Ballif, J.-L., Guérin, H. et Muller, J.-C. (1995) *Eléments d'agronomie champenoise - Connaissance des sols et de leur fonctionnement : Rendzines sur craie et sols associés*. Édité par INRA. INRA Editions.
- Baran, N., Mouvet, C. et Negrel, P. (2004) « Spatial and temporal variations of pesticide concentrations in groundwater in a small catchment », in *Third european conference on pesticides and related organic micropollutants in the environment*.
- Baran, N., Mouvet, C. et Négrel, P. (2007) « Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Bréville, France) », *Environ. Pollut.*, 148, p. 729-738.
- Battle-Aguilar, J., P.H. Orban, A. Dassargues, S. Brouyère (2007). « Identification of groundwater quality trends in a chalk aquifer threatened by intensive agriculture in Belgium », *Hydrology Journal* 15, 1615-1628.
- Bellier, S. (2013). *Modélisation de la contamination nitrrique de la nappe des calcaires de Champigny : application à la protection des captages prioritaires de la fosse de Melun et de la basse vallée de l'Yerres*. Ph. D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Blanchoud, H. (2001) Apports et transfert de pesticides en milieux agricole et urbain dans le bassin versant de la Marne : vers une évaluation globale. Ph. D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Marne la Vallée.
- Blanchoud, H. *et al.* (2010) *Influence du transfert des pesticides dans le système sol-nappe-rivière sur la contamination de l'Orgeval*. Rapport PIREN Seine, Paris.
- Brisson, N. *et al.* (1998) « STICS : a generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balances. 1- Theory and parametrization applied to wheat and corn. », *Agronomie*, 18, p. 311-346.
- Brisson, N. *et al.* (2009) *Conceptual basis, formalisations and parametrization of the STICS crop model*. Édité par Quae. Update Sciences and Technologies.
- Chapman, T. (1999). « A comparison of algorithms for stream flow recession and baseflow separation », *Hydrol. Process.* 13, 701-714.
- Chen *et al.*, (2019) Water, nitrate and atrazine transfer through the unsaturated zone of the Chalk aquifer in northern France. *Science of the Total Environment*, 652, p.927 - 938.
- Clement, M. *et al.* (1999) « Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral », in Ifremer, E. (éd.), p. 141-156.
- Czernichowski-Lauriol, I. and M. Caudron (1999). *Pollution des eaux souterraines et superficielles par des produits phytosanitaires dans un même bassin hydrologique – Application dans le bassin de Serre, département de l'Aisne*. Technical Report R 40615, BRGM.
- Devos, A. *et al.* (2005) *Analyse des modalités d'écoulement des eaux dans le bassin versant de la Vesle*.
- Durand, Y. *et al.* (1993) « A meteorological estimation of relevant parameters for snow models », *Annals of Glaciology*, 18, p. 65-71.
- EFSA (2007) *Scientific opinion of the panel on plant protection products and their residues on a request from EFSA related to the default q10 value used to describe the temperature effect on transformation rates in soil*.
- Flipo, N. *et al.* (2004). *Modélisation intégrée du bassin du grand Morin*. Technical Report, ARMINES MINES ParisTech.
- Flipo, N., *et al.* (2013). *Relations eaux souterraines-réseau hydrographique sur le bassin Seine Normandie: quantification des flux hydriques*. Technical Report R130218NFLI, ARMINES-MINES ParisTech.
- Gallois, N. (2018) *Notice d'utilisation des outils de spatialisation des modèles STICS et PeSTICS - version 2018.03*.
- Gallois, N. *et al.* (2019) *Modélisation intégrée des systèmes agro-alimentaires et des flux de nutriments à l'échelle du bassin*. Paris, France.
- Gallois, N., Puech, T. et Viennot, P. (2018) *Modélisation des transferts de produits phytosanitaires vers les eaux souterraines : Cas de l'atrazine et de ses métabolites sur le bassin amont de la Vesle (Marne)*.
- Gallois, N. et Viennot, P. (2018) *Modélisation de la pollution diffuse d'origine agricole des grands aquifères du bassin Seine-Normandie : Actualisation des modélisations couplées STICS-MODCOU – Modélisation de scénarios agricoles sous changement climatique*.
- Guétierrez, A. et Baran, N. (2009) « Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale: Respective roles of soil, and the unsaturated and saturated zones (Bréville, France) », *J. Hydrol.*, 369, p. 381-391.
- Hall, J.-K., Mumma, R.-O. et Watts, D.-W. (1991) « Leaching and runoff losses of herbicides in a tilled and untilled field », *Agriculture Ecosystems and Environment*, 37(4), p. 303-314.
- Hamed, K.H. and Rao A.R. (1997). « A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data », *Journal of Hydrology*, 182-196.
- Hirsch, R.M., J.R. Slack, R.A. Smith (1982). « Techniques of trend analysis for monthly water quality data », *Water Resources Research* 18, 107-121.
- INRA (1998) « Base de données Géographique des Sols de France à l'échelle du 1/1 000 000ème ».

- Labarthe, B. (2016). *Quantification des échanges nappe-rivière au sein de l'hydrosystème Seine par modélisation multi échelle*. Ph. D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Ledoux, E., Girard, G. et Villeneuve, J. P. (1984) « Proposition d'un modèle couplé pour la simulation conjointe des écoulements de surface et des écoulements souterrains sur un bassin hydrologique », *La Houille Blanche*, p. 101-110.
- Ledoux, E., et al. (2007). « Agriculture and Groundwater Nitrate Contamination in the Seine Basin. The STICS-MODCOU modelling chain », *The Science of the Total Environment* 375.
- Lopez, B. and A. Leynet (2011). *Evaluation des tendances d'évolution des concentrations en polluants dans les eaux souterraines*, Technical Report RP-59515-FR, BRGM.
- Louchart, X. (1999) *Transfert de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole. Etude expérimentale et éléments de modélisation*. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier.
- Mattei, A. (2016) *Eléments de prospective de la contamination des cours d'eau d'Ile-de-France par les pesticides*. Rapport de fin d'étude Polytech Paris-UPMC.
- Mouvet, C. et al. (2004) « Integration into effective models of process knowledge gained on the unsaturated and saturated zones : Results from the PEGASE project. », in *Proceedings of the COST international workshop : Saturated and unsaturated zone, integration of process knowledge into effective models*.
- Osman, K.-T. (2013) « Soils : principles, properties and management », in Springer (éd.). Springer.
- Ouvrard, S. et al. (2017) *Rapport d'expertise sur les conditions d'applicabilité des résultats de l'étude sur l'impact d'épandage d'effluents agro-industriels sur la lixiviation de différentes substances vers les eaux souterraines, à d'autres contextes pédoclimatiques du bassin Seine*.
- Pettitt A.N (1979). « A non-parametric approach to the change-point problem », *Appl. Statist.* 28,126-135.
- PPDB (2013) « The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture and Environment Research Unit (AERU) ». Disponible sur: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>.
- Puech, T., Schott, C. et Mignolet, C. (2015) *Evolution des systèmes de culture sur le bassin Seine-Normandie depuis les années 2000 : construction d'une base de données spatialisée sur les pratiques agricoles*. Disponible sur: <http://prodinra.inra.fr/record/341192>.
- Puech, T., Schott, C. et Mignolet, C. (2018) *Evolution des bases de données pour caractériser les dynamiques des systèmes de culture sur le bassin Seine-Normandie*.
- Puech, T., Schott, C. et Mignolet, C. (sans date) « Characterizing the diversity and spatial differentiation of crop farming practices at a regional scale », *European Journal of Agronomy*.
- Queyrel, Q. et al. (2016) « Pesticide fate modeling in soils with the cropmodel STICS: Feasibility for assessment of agricultural practices », *Sciences of Total Environment*, 542, p. 787-802. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.066.
- Queyrel, W. (2014) *Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme*. Université Pierre et Marie Curie.
- Rat, A. (2006) *Transferts de produits phytosanitaires vers les eaux souterraines - Modélisation à l'échelle d'un bassin versant : Cas d'étude du bassin amont de la Vesle*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Robert, P., Venet, E. et Beaudoin, N. (2016) *Étude de l'impact des épandages d'effluents agro-industriels sur la lixiviation de différents éléments ou substances vers les eaux souterraines*.
- Rouxel-David, E., Cordonnier, G. et Dachy, S. (2002) *Synthèse des études menées sur le bassin versant du champ captant de Couraux (Marne)*.
- Schott, C., Mignolet, C. et Benoit, M. (2005) *Dynamique des pratiques phytosanitaires sur le bassin versant de la Vesle de 1970 à 2003 : Constitution d'une base de données spatialisée pour la modélisation des flux de pesticides vers les eaux souterraines*.
- Schott, C., Mignolet, C. et Benoit, M. (2004) *Modélisation des pratiques phytosanitaires sur le bassin de la Vesle : le cas du désherbage chimique de la vigne et du maïs de 1970 à nos jours*.
- Suarez, F. et al. (2013) « Simazine transport in undisturbed soils for a vineyard at the Casablanca valley, Chile », *Journal of Environmental Management*, 117, p. 32-41.
- Viennot, P. et Abasq, L. (2013) *Modélisation de la pollution nitrique des grands aquifères du bassin de Seine-Normandie à l'échelle des masses d'eau*.

## Suivi de la contamination du milieu par les pesticides : études sur le long terme et prise en compte des éléments du paysage

Hélène Blanchoud<sup>1\*</sup>, Jérémie D. Lebrun<sup>2,4\*</sup>, Gaëlle Tallec<sup>2</sup>, Lénéaïck Rouillac<sup>4</sup>, Céline Schott<sup>5</sup>, Nicolas Fauquet<sup>3,4</sup>, Arnaud Blanchouin<sup>2</sup>, Sophie Ayrault<sup>3,6</sup>, Cédric Chaumont<sup>2,3</sup>, Julien Tournebize<sup>2,3</sup>, Annie Desportes<sup>1</sup>, Patrick Ansart<sup>2</sup>

<sup>1</sup> EPHE, PSL Research University, UMR METIS 7619 (SU/CNRS/EPHE), Paris

<sup>2</sup> IRSTEA, UR HYCAR, Antony

<sup>3</sup> Fédération de recherche FIRE, FR-3020, Paris

<sup>4</sup> IRSTEA, UR PROSE, Antony

<sup>5</sup> INRA, SAD Aster, Mirecourt

<sup>6</sup> Université Paris Saclay, LSCE (CEA/CNRS/UVSQ), Gif sur Yvette

\* [helene.blanchoud@ephe.psl.eu](mailto:helene.blanchoud@ephe.psl.eu), \* [jeremie.lebrun@irstea.fr](mailto:jeremie.lebrun@irstea.fr)

### Résumé

Le suivi en continu de la contamination par les pesticides dans le bassin versant de l'Orgeval a été initié en 2008 afin de répondre aux attentes du devenir des pesticides dans les bassins versants sur le long terme et permettre la validation des modèles développés par ailleurs (cf, Chapitre 5). En parallèle, les usages phytosanitaires passés ont été déterminés par le biais d'enquêtes directement auprès des agriculteurs du bassin. Les bilans des usages actuels sont extraits des données de la BNV-D sur le département de la Seine et Marne. Ainsi, 10 ans de données de contamination sont maintenant disponibles pour une liste de molécules toujours en évolution en fonction des nouveaux usages. Les prélèvements ponctuels ne sont souvent pas pertinents pour la comparaison avec des sorties de modèle car les concentrations sont très fluctuantes dans le temps, surtout dans un petit cours d'eau comme l'Orgeval. Ici, les prélèvements sont asservis au débit et moyennés mensuellement. Un focus est fait ici pour les molécules emblématiques pour lesquelles la tendance d'évolution peut être directement mise en relation avec la dynamique des usages phytosanitaires, comme l'atrazine pour représenter le fond de contamination ancienne, l'isoproturon et le chlortoluron pour les usages en période hivernale, ou encore le Métolachlor pour les usages de printemps. Des premiers résultats de potentiel d'épuration des eaux par une zone tampon humide artificielle en sortie de parcelle agricole seront également montrés.

### Points clefs

- Point clef 1 Les pratiques phytosanitaires actuelles peuvent être déterminées par les données issues de la BNV-D.
- Point clef 2 Les variations saisonnières des pesticides sont d'un facteur 1000 au ru des Avenelles en lien avec le calendrier des applications.
- Point clef 3 L'atrazine et la dééthylatrazine (DEA) peuvent servir de traceurs des eaux de subsurface et souterraines.
- Point clef 4 L'analyse des sédiments de la zone tampon humide artificielle du Rampillon montre des variations spatiotemporelles en lien avec les épandages et l'hydrologie du bassin.

---

Pour citer cet article : Hélène Blanchoud *et al.*, *Suivi de la contamination du milieu par les pesticides : études sur le long terme et prise en compte des éléments du paysage*, dans *Flux dans le continuum homme-terre-mer*, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

## Sommaire

Introduction.....	76
1. Détermination des intrants agricoles.....	76
1.1. Bilan des intrants phytosanitaires passés .....	77
1.2. Bilan des usages actuels de pesticides.....	79
2. Suivi de la contamination sur le bassin de l’Orgeval.....	80
3. Tendances d’évolution de la contamination.....	82
3.1. L’atrazine .....	82
3.2. Le Métolachlor .....	83
3.3. L’isoproturon et le chlortoluron .....	84
3.4. Autres molécules .....	84
3.5. Conclusion sur les tendances d’évolution .....	84
4. Les études sur le Rampillon : Développement et validation de la méthode d’extraction dans les sédiments.....	85
5. Conclusion et perspectives.....	86
Bibliographie.....	87

## Introduction

En France métropolitaine, la présence de pesticides dans les eaux est avérée dans 93 % des points de contrôle des cours d'eau et dans 63 % des points de contrôle des eaux souterraines. Alors que la directive cadre sur l'eau (DCE) du 23 octobre 2000 (directive 2000/60) fixe l'objectif général d'atteindre d'ici à 2015 voire 2027, le bon état des différentes masses d'eau sur le territoire européen, cette contamination des ressources en eau impose de maîtriser l'usage des pesticides. Dans cet objectif, le plan ECOPHYTO, piloté par le Ministère en charge de l'Agriculture à la suite du Grenelle de l'Environnement, a été mis en place en 2008. Il vise notamment à réduire progressivement l'utilisation des produits phytosanitaires par les agriculteurs.

Dans ce contexte, suivre et évaluer l'évolution de l'usage des pesticides agricoles est un enjeu important pour de nombreux acteurs-gestionnaires (Agences de l'eau, collectivités territoriales, services de l'Etat, etc.) pour évaluer les pressions polluantes, correspondant à l'intensité d'utilisation de ces produits d'une part, et pour estimer le transfert des molécules dans l'environnement d'autre part. Le cas particulier des pesticides vient de la diversité des molécules employées, de la diversité de leur comportement dans les compartiments physiques mais aussi de la difficulté à les détecter. Le suivi de la contamination par les pesticides engendre un coût considérable pour la mise en place de la directive cadre sur l'eau, et les résultats montrent souvent des valeurs inférieures aux limites de quantification.

Compte tenu des risques que représentent les pesticides, leur présence dans les cours d'eau et dans les eaux souterraines fait l'objet de suivis réguliers qui n'ont cessé de se renforcer depuis le début des années 2000. Ces suivis mettent en évidence une dispersion importante et une présence généralisée des pesticides dans les milieux aquatiques, le plus souvent en très faible quantité. Les résultats des analyses permettent de vérifier si les normes, lorsqu'elles existent, sont respectées. Ces normes de qualité environnementale sont définies au niveau européen par substance ou groupe de substances et font partie des objectifs de qualité de la directive-cadre sur l'eau (ministère de la transition écologique et solidaire, 2018). En 2014, sur 698 molécules pesticides recherchées, 389 ont été quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau français et 266 dans les nappes phréatiques : 180 herbicides dont 79 d'entre eux sont issus de produits interdits à ce jour (molécules et produits de dégradation inclus). La modélisation du transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant serait une voie qui permettrait de mieux cibler les molécules à rechercher, mieux comprendre le temps de transfert vers les hydrosystèmes pour en évaluer les impacts sur les écosystèmes et la santé humaine. Cependant, les résultats de simulation ne sont pas encore suffisamment fiables et validés pour que les modèles soient les seuls outils de politique de gestion des eaux.

Le suivi sur le long terme de la contamination du milieu par les pesticides reste une action indispensable à mener. Il doit être complété par des données hydrologiques et une bonne connaissance des usages sur le bassin. C'est pourquoi le PIREN Seine travaille sur le bassin versant de l'Orgeval (77) géré par l'IRSTEA depuis plus de 50 ans. Le GIS Oracle est un observatoire qui regroupe les données acquises sur le bassin et possède l'expertise et le relationnel avec les agriculteurs. Par ailleurs, une caractérisation plus fine des échanges nappe – rivière est en cours pour raffiner les processus de transfert pris en compte dans la modélisation.

Enfin, une voie de recherche serait d'identifier les zones qui permettraient d'éviter le transfert des pesticides vers les eaux de surface. Afin de vérifier l'efficacité de zones tampons humides artificielles (ZTHA) en milieu agricole sur le site du Rampillon (77), une zone située en sortie d'un collecteur de drain a été aménagée pour le suivi de la contamination en métaux et pesticides. Cette action repose sur la mise en œuvre de suivis de niveaux de contamination (eaux, sédiments, phase particulière, échantillonneurs passifs, dépôts atmosphériques...) dans différents contextes hydrologiques. A long terme, ces travaux ont vocation à optimiser la gestion des zones humides pour une meilleure efficacité d'abattement de différents types de contaminants et ainsi, de promouvoir une gestion durable des milieux naturels récepteurs (cours d'eau, aquifères).

## 1. Détermination des intrants agricoles

L'intérêt du bassin de l'Orgeval est qu'il est intégré dans l'observatoire ORACLE. Ainsi, un réseau de

mesure dit « de base » est maintenu en permanence sur ce bassin versant (pour certaines depuis 1962), afin de ne pas interrompre les chroniques. La longueur et la continuité de certaines chroniques sur le long terme sont nécessaires pour appréhender correctement le fonctionnement des hydro-systèmes (Loumagne et Tallec, 2012; Tallec, 2012).

### 1.1. Bilan des intrants phytosanitaires passés

Afin de compléter les données de contamination, un travail d'enquête auprès des agriculteurs a précédemment été réalisé dans le cadre du programme PIREN Seine (Nicola *et al.*, 2011 ; Schott *et al.*, 2015). Ce travail a notamment permis de renseigner le modèle PeSTICS sur les pratiques phytosanitaires du bassin (Queyrel, 2014). Ainsi, les carnets de plaine, avec leur périodicité annuelle et leurs informations détaillées sur les opérations culturales par parcelle, ont été une source d'information précieuse pour répondre aux besoins de la modélisation, en complément des données issues du recensement général parcellaire (RPG).

Toutefois, le changement d'échelle de la parcelle au territoire du bassin versant n'est, là encore, pas simple à effectuer. Compte tenu de la part de la SAU du bassin renseignée par les carnets de plaine disponibles (jusqu'à 22%) et de la part de la SAU dont l'assolement annuel était connu (jusqu'à 50%), nous avons été conduits à formuler des hypothèses pour extrapoler ces informations à l'ensemble du territoire, qui constituent autant de sources d'incertitude à prendre en compte dans l'interprétation des résultats des modèles (Schott *et al.*, 2015).

Toutefois, la dynamique de remplacement des molécules au cours du temps est correctement représentée pour les cultures de maïs (Figure 1) et du blé tendre d'hiver (Figure 2). Ainsi, il apparaît la diminution des quantités d'atrazine employées par hectare de maïs entre 1990 et 2003 selon la diminution progressive des doses homologuées de 2,5 à 1 kg/ha avant son interdiction en 2003. Cette diminution s'accompagne de l'apparition de nouveaux usages tels que l'alachlor (interdit en 2008), du nicosulfuron et surtout du S-Métolochlor, très utilisé encore à l'heure actuelle sur de nombreuses cultures. Les traitements s'effectuent en période printanière.

De plus, comme les matières actives sont appliquées sur des cultures ciblées, il est également important de tenir compte des surfaces des différentes cultures et de leur évolution au cours du temps pour bien représenter les quantités de matières actives appliquées. En ce qui concerne l'assolement moyen à l'échelle du bassin versant de l'Orgeval, il comporte 8 à 9 cultures « significatives » à l'échelle du bassin, ce qui fait autant de pratiques phytosanitaires différentes à analyser (Schott *et al.*, 2015).

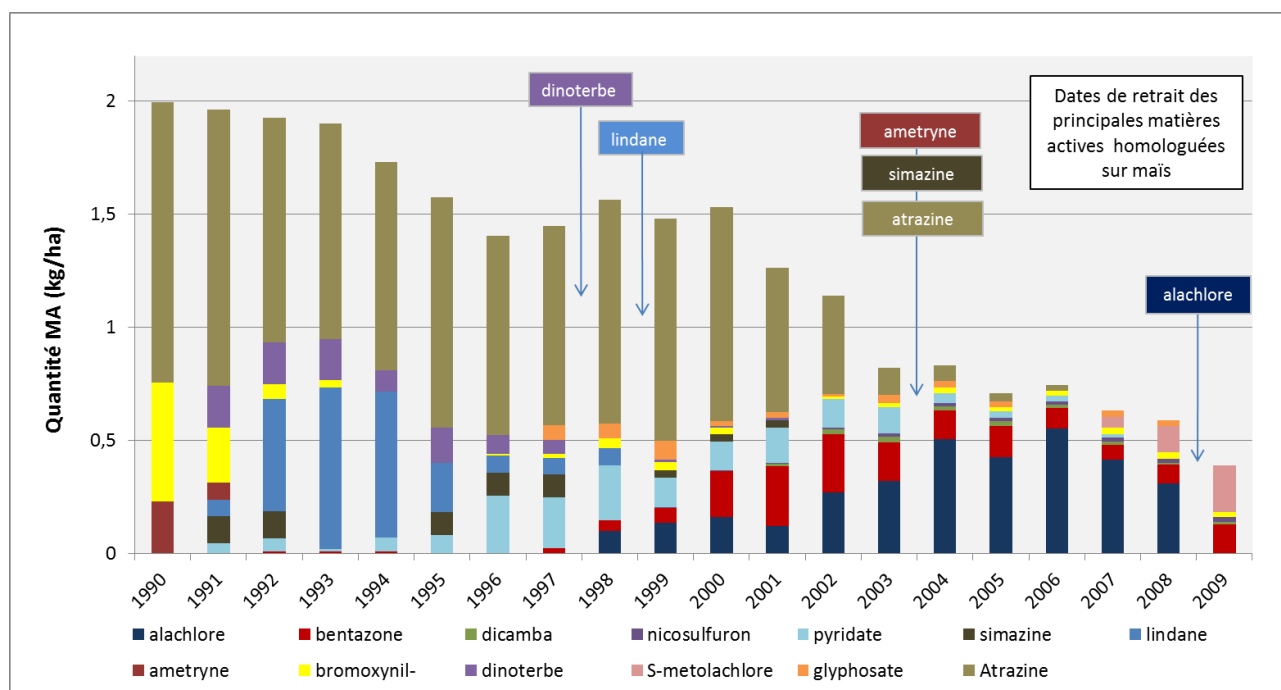


Figure 1. Dynamique des principales molécules utilisées sur maïs dans le bassin de l'Orgeval entre 1990 et 2009 (en kg/ha) (Sources : Carnets de plaine), d'après Schott et al., 2014.

Concernant le désherbage du blé d'hiver, les phénylurées sont les principaux pesticides employés. L'isoproturon et le chlortoluron sont utilisés d'octobre à janvier sur une grande partie des parcelles (Figure 2). Les doses homologuées ont également été réduites et l'isoproturon a été récemment interdit (en 2017).

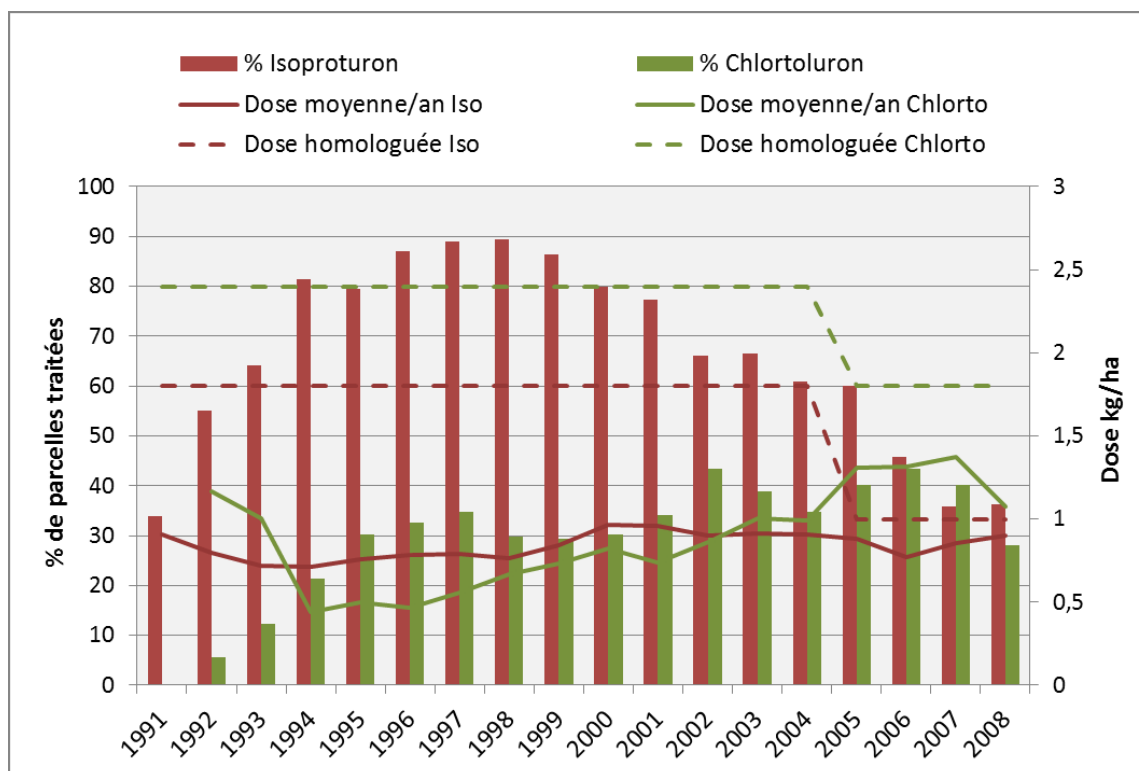


Figure 2: Évolution des doses moyennes et homologuées (kg/ha/an) d'isoproturon et du chlortoluron et pourcentages de parcelles traitées pour le blé tendre d'hiver dans le bassin versant de l'Orgeval de 1990 à 2009



Les molécules particulièrement ciblées pour des études sur le long terme sont le S métolachlor, l'isoproturon et le chlortoluron. L'atrazine étant interdite depuis 2003, les usages ne sont plus à renseigner, par contre cet herbicide ainsi que ses produits de dégradation sont toujours recherchés.

## 1.2. Bilan des usages actuels de pesticides

Depuis 2008, les usages de pesticides sont recensés auprès de la BNV-D : Banque Nationale de Ventes auprès des Distributeurs. Cette base de données renseigne les usages annuels de tous les pesticides dans chaque département. Depuis 2013, les données sont précisées à la commune. Cependant, des biais peuvent être engendrés par la position du distributeur sur une commune. Ainsi, il est difficile d'attribuer un usage sur une commune et encore moins sur une parcelle. Cependant, au niveau de la Seine et Marne, les évolutions des usages de certaines molécules sur les 10 dernières années traduisent une tendance qu'il est possible de représenter. La molécule la plus vendue est le glyphosate qui à lui seul représente 15% des ventes auprès des agriculteurs. Les ventes en S-Métolachlor (Figure 3), en Nicosulfuron (Figure 4) et Isoproturon et Chlortoluron (figure 5) montrent des tendances à l'augmentation ou à la diminution.

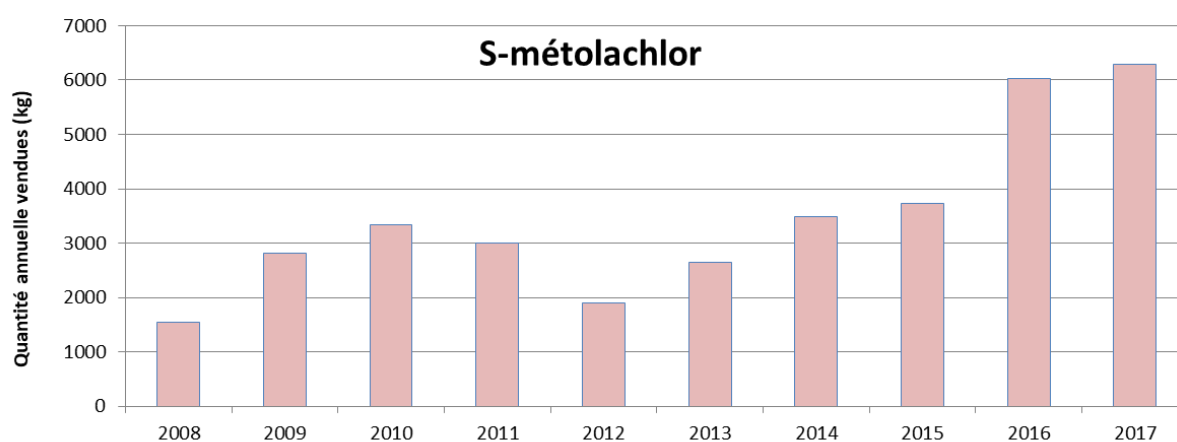


Figure 3 : Evolution des ventes annuelles de S-Métolachlor en Seine et Marne extraits de la BNV-D

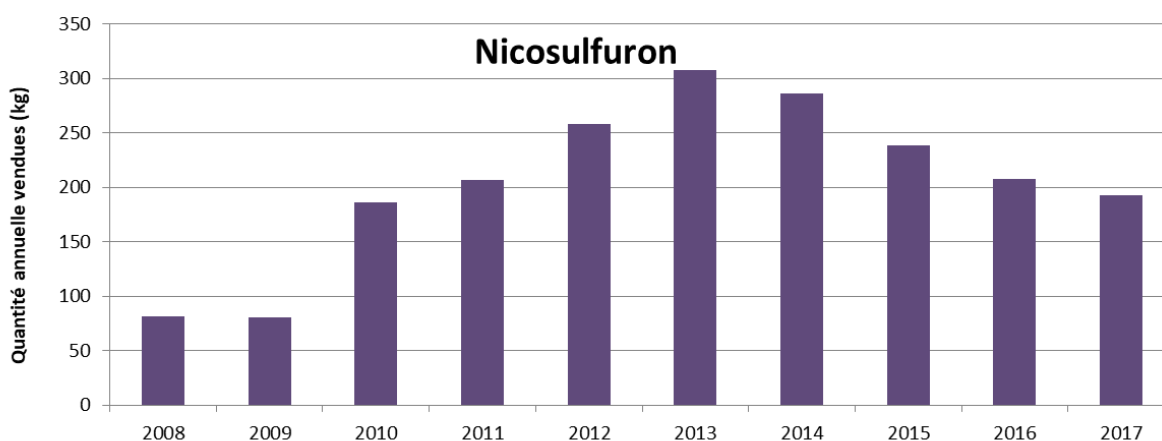


Figure 4 : Evolution des ventes annuelles de Nicosulfuron en Seine et Marne extraits de la BNV-D

Avec les interdictions d'herbicides tels que les triazines et plus récemment l'alachlor, le S-Métolachlor est devenu l'un des désherbants les plus utilisés sur les parcelles de maïs, mais aussi sur la betterave ou sur les cultures légumières. La dose homologuée étant de l'ordre de 2 kg/ha, il est exporté en plus grande quantité vers les eaux de surface que le nicosulfuron (Figure 4) dont la dose homologuée est de 60 g/ha (ACTA, 2019). Les usages de nicosulfuron évoluent de façon inverse à ceux du S-métolachlor à savoir une augmentation des usages depuis sa mise sur le marché jusqu'en 2013, puis une diminution. Ces évolutions d'usage montrent bien l'influence du choix des agriculteurs pour certaines molécules utilisées pour un même

traitement phytosanitaire. Ainsi, il est primordial de bien connaître la dynamique des usages de pesticides pour la simulation de leur transfert dans un bassin versant. Considérer une surface cultivée et une dose homologuée n'est pas suffisant pour la modélisation et engendre un biais d'un facteur 5 sur les intrants annuels. Depuis 2017, la terbuthylazine (en association avec la mésotrione) est à nouveau autorisée pour le désherbage du maïs à raison d'un traitement tous les deux ans. Cette molécule très souvent détectée dans l'Orgeval avant son interdiction en 2003 a donc été rajoutée à la liste des molécules à suivre.

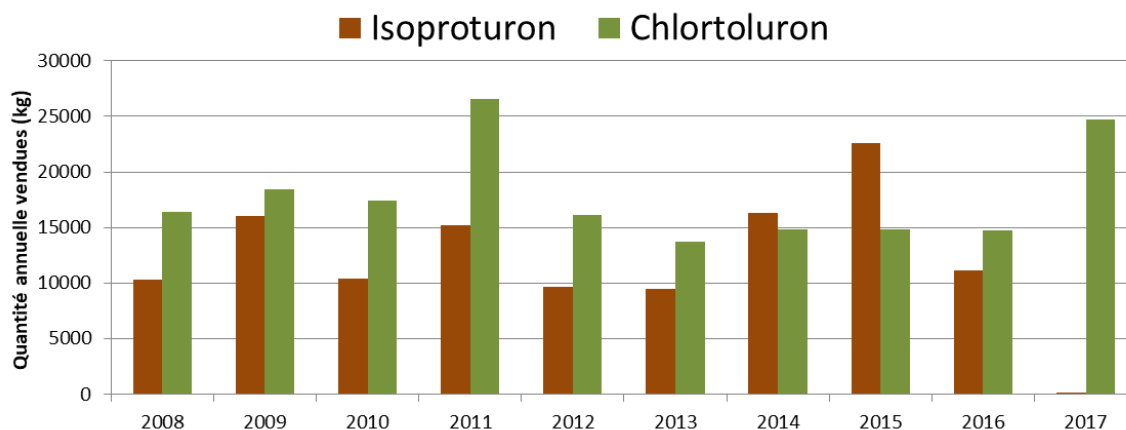


Figure 5 : Evolution des ventes annuelles d'isoproturon (en ocre) et de chlortoluron (en vert) en Seine et Marne extraits de la BNV-D

L'isoproturon et le chlortoluron restaient jusqu'à présent des pesticides très utilisés pour le désherbage des céréales d'hiver. De part un calendrier d'application différent des autres herbicides, leur suivi est intéressant. En 2017, l'isoproturon est interdite d'usage, les agriculteurs ont donc reporté leurs traitements herbicides par l'utilisation plus massive de chlortoluron (figure 5), qui représente pour cette année-là 5% des usages de pesticides en Seine et Marne. Il sera intéressant de voir les répercussions de cette interdiction sur la contamination des cours d'eau dans les prochaines années.

## 2. Suivi de la contamination sur le bassin de l'Orgeval

Le suivi de la contamination par les pesticides a débuté à la fin des années 1970 (Chevreuil, 1978). La chronologie des différentes études réalisées sur le bassin a déjà été présentée dans la phase précédente (Schott *et al.*, 2015). En outre, de la fin des années 70 jusqu'en 2008, les mesures en pesticide ont été ponctuelles et réalisées sur des périodes d'une durée maximale de 3 ans. Le premier jeu de données est associé à la campagne de mesures de 1991-1993 réalisée par Garmouma, 1996. Bien que ces informations permettent de renseigner l'évolution de la concentration elles ne permettent qu'une interprétation qualitative car les mesures ne sont pas asservies au débit. Des campagnes de prélèvements et de mesures en laboratoire ont été mises en œuvre pour déterminer les propriétés physico-chimiques et les cinétiques de dégradation (la formation de résidus liés et minéralisation). Deux molécules ont été plus particulièrement ciblées lors de cette étude : l'Atrazine et l'Isoproturon. Ce projet a eu pour objectif d'acquérir les informations nécessaires en vue d'une modélisation du transfert des pesticides dans le continuum Sol/ Zone Non Saturée/ Nappe à l'échelle du bassin versant (Blanchoud *et al.*, 2011).

Depuis 2008, un suivi continu de la contamination des eaux de surface du ru des Avenelles initialement soutenu par le CNRS (projet EC2Co Phyt'Oracle) a été instauré (Blanchoud *et al.*, 2008). Il permet ainsi d'obtenir une information continue dans le temps sur une durée supérieure à 3 ans. Ce suivi donne une vision globale de la contamination en herbicide du sous-bassin des Avenelles. Cette chronique de mesures permet de comparer les sorties du modèles aux observations de terrain. Bien que lacunaires, l'ensemble des différents jeux de données acquis sur l'Orgeval constitue une source d'information sur l'évolution de la contamination en pesticide sur une longue période à l'échelle d'un bassin versant. De tels jeux de données

sont difficiles à acquérir. Les mesures réalisées dans le cadre du programme de surveillance des masses d'eau par l'Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN), permettent de fournir une information qualitative sur l'évolution de la contamination. Des prélèvements sont effectués plusieurs fois par an par station de mesure. Ce suivi bien que nécessaire ne permet pas de réaliser des bilans de masse à l'échelle des bassins versants. L'eau est prélevée par un préleveur automatique réfrigéré ISCO et asservi au débit. Chaque semaine, l'eau est récupérée pour éviter le débordement du flacon et permettre de conserver l'échantillon. Les échantillons hebdomadaires sont ensuite regroupés par mois. Les analyses de pesticides sont réalisées sur 500 mL d'eau filtrée avec ajout d'étalon interne. Puis les pesticides sont extraits sur cartouche SPE OASIS HLB et élués avec 4 mL de méthanol. Après une seconde filtration à 0,2 µm, les échantillons sont analysés par LC/MS/MS en mode ESI positif (Tableau 1).

Tableau 1 : liste actuelle des pesticides recherchés et leurs transitions en LC/MS/MS

Name	Scan	Précurseur Ion	production quantifier	production qualifier	RT: min
<b>Alachlor</b>	MRM	270,0	162,0	238,0	10,2
<b>Atrazine</b>	MRM	216,0	174,1	104,1	8,4
<b>Chlortoluron</b>	MRM	213,0	72,1	140,1	8,2
<b>DEA</b>	MRM	188,0	146,0	104,0	6,3
<b>DIA</b>	MRM	174,1	68,2	96,0	5,3
<b>Hydroxyatrazine</b>	MRM	198,1	86,1	142,1	4,9
<b>Irgarol</b>	MRM	254,1	198,1	83,1	8,6
<b>Imidacloprid</b>	MRM	256,0	175,0	209,0	6,3
<b>Imidacloprid olefin</b>	MRM	254	205,0	171,0	6,0
<b>Imidacloprid urea</b>	MRM	212	126,0	99,0	5,7
<b>Isoproturon</b>	MRM	207,1	72,1	165,2	8,4
<b>Mesotrione</b>	MRM	340,3	228,1	104,2	7,8
<b>Metazachlor</b>	MRM	278,7	135,2	211,0	8,9
<b>Metolachlore</b>	MRM	284,0	252,0	176,2	10,3
<b>Metolachlor ESA</b>	MRM	280,0	248,7	131,4	8,2
<b>Metolachlor OA</b>	MRM	330,4	299,3	57,0	6,8
<b>Nicosulfuron</b>	MRM	411,4	182,0	213,0	7,2
<b>pendimetaline</b>	MRM	282,2	212,1	193,8	12,0
<b>Prosulfuron</b>	MRM	420,4	141,1	167,1	9,3
<b>Simazine</b>	MRM	202,0	104,1	132,1	7,6
<b>Tebuconazole</b>	MRM	308,2	70,1	125,1	9,9
<b>Tebutame</b>	MRM	234,2	91,1	65,1	10,3
<b>Terbutylazine</b>	MRM	230,2	174,0	68,0	9,4

Cette liste des molécules recherchées est toujours actualisée en fonction des molécules nouvellement utilisées, mais les anciennes molécules les plus persistantes sont toujours recherchées afin d'estimer le temps de résidence des stocks au sein du bassin versant. Des essais ont été réalisés afin d'inclure le glyphosate et l'AMPA dans la listes des substances recherchées mais la stabilité trop faible de ces substances est incompatible avec un échantillonnage intégré. En effet, malgré la réfrigération du préleveur et une récupération des échantillons toutes les semaines, une perte significative du glyphosate a été mise en évidence. Il faudrait garder un prélèvement ponctuel pour ces 2 molécules.

### 3. Tendances d'évolution de la contamination

Les seules molécules dont le taux de quantification est proche de 100 % sont l'atrazine et son produit de dégradation la DEA, le S-Métolachlor, l'isoproturon et le chlortoluron. Ces molécules représentent une grande partie des détections dans les eaux au niveau du bassin de la Seine et font partie du TOP 15. Leurs usages ont considérablement évolué au cours des 20 dernières années.

#### 3.1. L'atrazine

Au début de la mise en place du suivi, l'atrazine était déjà interdite depuis 5 ans. Les études antérieures ont montré des pics de contamination allant jusqu'à 30 µg/L sur le bassin de l'Orgeval en 1999, quand l'atrazine était encore autorisée (Guivarc'h-Blanchoud, 2001). Aujourd'hui, elle est toujours détectée dans les eaux de surface et souterraines à des concentrations bien plus faibles. Ce suivi est cependant intéressant car il montre qu'on a toujours une saisonnalité observable dans le cours d'eau (Figure 6). Globalement, les concentrations en atrazine et DEA sont plus élevées en période estivale, c'est-à-dire quand les débits sont les plus faibles.

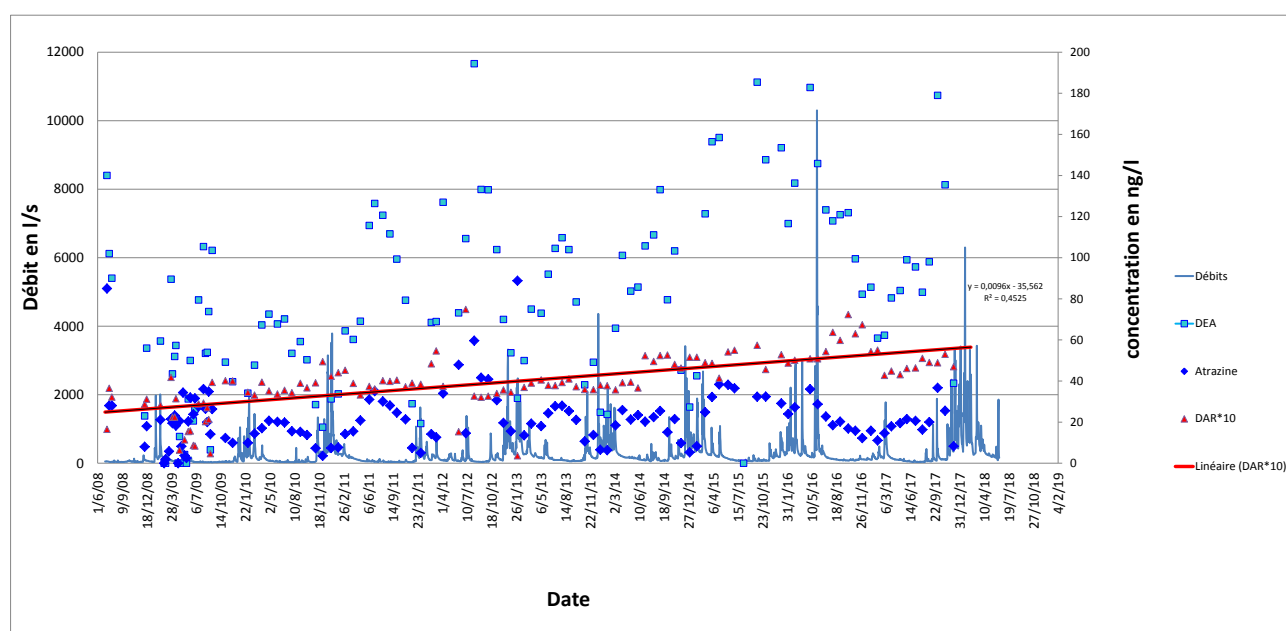


Figure 6 : Evolution temporelle de la concentration moyenne mensuelle de l'atrazine (en bleu foncé) et de son produit de dégradation la DEA (en bleu clair) et les débits associés. Le rapport entre la DEA et l'atrazine (le DAR \* 10, en rouge) et la régression linéaire.

Contrairement aux molécules encore utilisées sur le bassin versant, l'atrazine n'a plus que de faibles fluctuations entre 1 et 50 ng L<sup>-1</sup>. Par contre, la DEA est toujours très présente dans le ru des Avenelles avec des concentrations pouvant atteindre 200 ng L<sup>-1</sup>. L'atrazine étant interdite depuis 2003, ces détections correspondent à l'élimination progressive des stocks contenus dans les sols et /ou la nappe. Dans la précédente phase du PIREN Seine, des prélèvements en nappe mettaient en évidence que la contamination par la DEA du cours d'eau pouvait être expliquée par celle de la nappe de la Brie (Schott *et al.*, 2015). Les fluctuations saisonnières seraient alors en lien avec la contribution de la nappe de la Brie. Cependant, l'atrazine avait toujours une concentration plus faible en nappe qu'en rivière. Une autre source pourrait donc être suspectée pour l'atrazine. Si les concentrations en atrazine restent stables globalement sur la période, celles de la DEA sont en augmentation.

La valeur du DAR (DEA – Atrazine Ratio) est aussi en augmentation et suit une croissance monotone (test non paramétrique de Mann Kendall, R cran). D'autres études montrent également que le maximum de contamination en DEA n'est pas encore atteint, notamment par la désorption progressive de l'atrazine et de

sa lente dégradation et progression dans les sols (Chen *et al.*, 2019 ; Mattei, 2017). L'analyse tendancielle de la contamination à l'horizon 2030 a notamment montré que les nappes les plus contaminées étaient celles où les tendances à la baisse sont les plus faibles, voire des tendances à l'augmentation (Mattei, 2017).

Afin de vérifier si les lessivage de l'atrazine diminue sur la période, les flux annuels ont été calculés pour l'atrazine et la DEA (Tableau 2). Ces résultats ne montrent pas une tendance d'évolution des flux. Ceci est du notamment aux aléas hydrologiques. On remarque qu'en 2016, les flux sont les plus élevés, correspondant au débit de mai 2016 qui représente à elle seule 35% du flux annuel. Ces débits sont associés à des concentrations plus élevées expliquant le doublement du flux entre 2015 et 2016, alors que les années précédentes, on pouvait remarquer un effet de dilution

Tableau 2 : Flux annuels d'atrazine et de DEA en g/an

Année	Atrazine	DEA
2010	63,14	238,07
2011	65,89	265,62
2012	153,53	543,82
2013	286,84	528,85
2014	128,84	559,94
2015	172,05	838,84
2016	337,70	1737,76
2017	130,19	637,58

### 3.2. Le Métolachlor

Le retrait progressif des Autorisations de mise sur le marché (AMM) génère une utilisation restreinte à quelques molécules. Dans le cas du S-Métolachlor, le retrait de l'atrazine, puis de l'alachlor a concentré les usages notamment sur cette molécule et sur le nicosulfuron. Par rapport à l'atrazine, les fluctuations saisonnières sont liées aux usages printaniers (Figure 7). Ils sont beaucoup plus importants (échelle log), mais montrent une tendance progressive à l'augmentation avec notamment une augmentation des minima. En effet, les minima mensuels observés ont globalement doublé entre 2009 et 2017, passant ainsi de 5 à 10 ng L<sup>-1</sup>.

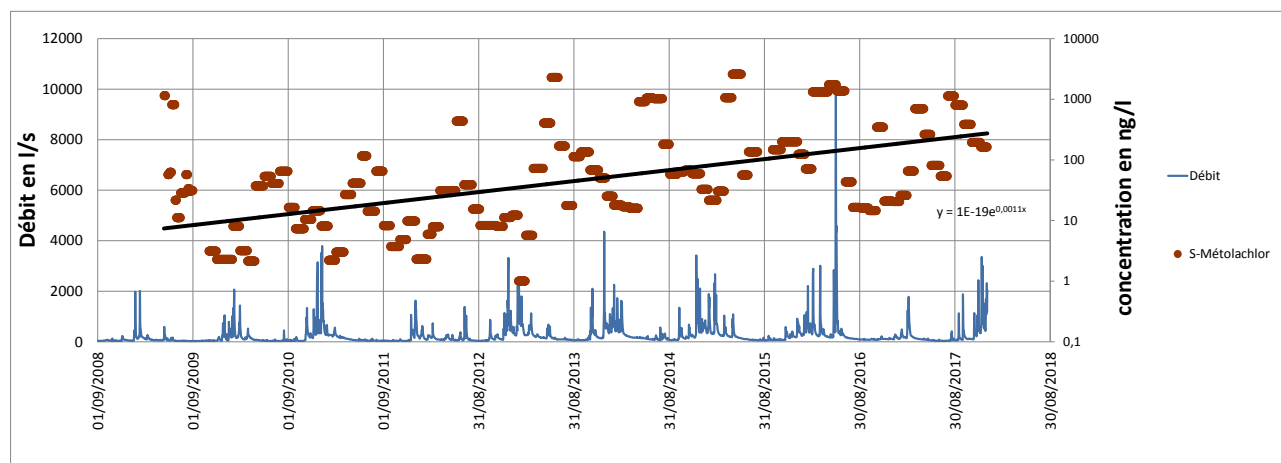


Figure 7 : Evolution temporelle de la concentration moyenne mensuelle du Métolachlor et sa courbe de tendance exponentielle avec les débits associés

Les maxima annuels sont mesurés peu de temps après l'application et des valeurs dépassant 1 µg L<sup>-1</sup> sont observées. Les métabolites n'ont pas été intégrés à la courbe des tendances d'évolution car ils ont été intégrés à la liste des substances recherchées plus récemment. Le métolachlor ESA est le métabolite du métolachlor le plus détecté dans les eaux et est systématiquement retrouvé aux Avenelles à des concentrations supérieures à 0.1 µg L<sup>-1</sup>. Il faudra l'intégrer pour estimer le transfert global du métolachlor à l'échelle du bassin versant.

### 3.3. L'isoproturon et le chlortoluron

Ces phénylurées sont des herbicides pour blé d'hiver et sont principalement appliqués en octobre. Ils sont utilisés seuls ou en association. L'isoproturon fait polémique car il contamine les cours d'eau. Cependant, son efficacité rend difficile son retrait du marché. D'après les professionnels, la disparition de l'isoproturon va favoriser la progression des dicotylédones et les graminées résistantes. L'isoproturon constituerait la seule solution pour maîtriser le vulpin en postlevée de la culture (Soufflet agriculture, 2016). Des limitations d'usage et de dose ont progressivement été appliqués.

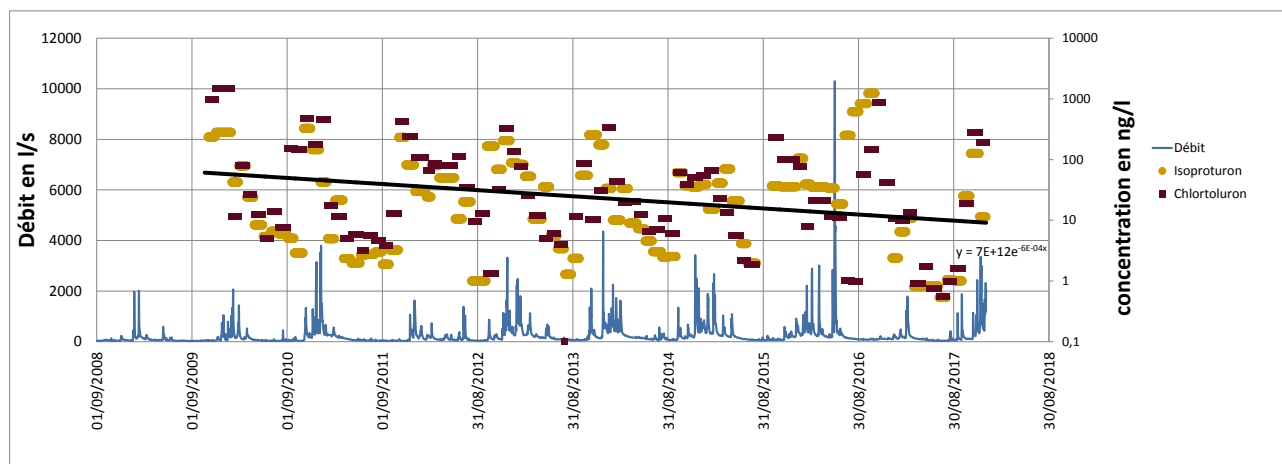


Figure 8 : Evolution temporelle de la concentration moyenne mensuelle de l'isoproturon (en ocra) et du chlortoluron (en marron) sa courbe de tendance exponentielle avec les débits associés

L'isoproturon et le chlortoluron ont une tendance à la diminution depuis 10 ans, suite aux restrictions d'usage et de dose (Figure 8). En septembre 2017, l'isoproturon a été retiré du marché. aura cette réglementation sur l'évolution de la contamination dans les prochaines années. La comparaison avec les tendances d'évolution de l'atrazine mettront en évidence l'effet des propriétés physico-chimiques et notamment les processus de sorption sur la persistance de la contamination.

### 3.4. Autres molécules

D'autres molécules sont également détectées à la station de mesure des Avenelles : le nicosulfuron, le prosulfuron, la pendimétaline, le tébuconazole, la mésotrione et l'imidacloprid sont détectés à des fréquences inférieures variables. Pour le nicosulfuron, des concentrations peuvent atteindre  $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$  en été avec un taux de quantification de 20 % ( $\text{LQ} = 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ ) alors que l'imidaclopride est souvent détecté mais les concentrations sont généralement inférieures à la limite de quantification ( $\text{LQ} = 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

### 3.5. Conclusion sur les tendances d'évolution

La comparaison des usages annuels peut directement être comparée aux exportations par le biais d'un échantillonnage asservi au débit et peuvent être confrontées aux simulations de transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant (W. Queyrel, 2014). La dynamique sur le long terme permet d'identifier les périodes à risque pour les organismes aquatiques et servir de traceur des eaux de drainage et des eaux souterraines en fonction des propriétés des matières actives et des usages passés de pesticides. L'apparition des nouvelles molécules permet de mieux comprendre l'inertie du système sol – nappe (ou drain) – rivière. De même l'amplitude des variations annuelles laisse supposer une adaptation des biocénoses à de telles variations, sans pour autant en définir les effets. La simple mesure d'imprégnation des individus ne suffit pas à caractériser le risque causé aux populations. La prochaine phase du PIREN Seine sera orientée dans ce sens.

#### 4. Les études sur le Rampillon : Développement et validation de la méthode d'extraction dans les sédiments

Les zones tampons humides artificielles (ZTHA) sont conçues de manière à reproduire des fonctionnalités épuratoires naturelles pour diminuer les concentrations en contaminants issus des eaux de ruissellement et/ou de drainage agricole voire des retombées atmosphériques. La ZTHA de Rampillon (77) collecte les eaux de drainage/ruissellement d'un bassin agricole soumis à des cultures intensives, en amont de leur transfert direct via des gouffres dans la nappe de Champigny. Le site est instrumenté de manière à suivre en continu les pesticides circulants dans l'eau. Afin de mieux comprendre leur dynamique dans les zones tampons et le rôle du biote dans les processus d'abattement de ces contaminants organiques, des méthodes d'extraction multi-résidus sont développées sur différentes matrices environnementales (sédiments, biote...). A terme, l'amélioration des connaissances sur le devenir des contaminants métalliques et organiques et leur accumulation potentielle dans les différents compartiments de ces milieux artificiels devrait permettre de proposer des actions pour optimiser l'efficacité épuratoire des ZTHA.

Dans un premier temps, les travaux de l'IRSTEA ont consisté à optimiser les paramètres de la méthode instrumentale de chromatographie liquide, i.e. LC-MS/MS (choix éluant, source ESI,...) et dans un second temps, à valider l'efficacité de la méthode d'extraction par QuEChERS à partir de sédiments préalablement dopés avec des pesticides présentant des caractéristiques contrastées en terme d'hydrophobicité. La méthode actuellement développée permet de détecter 13 des 14 pesticides initialement ciblés (quinmerac, boscalid, bentazone, chloridazone, diflufenicanil, chlorpyrifos-E, chlortoluron, imidaclopride, epoxiconazole, mésotrione, métazachlor, tébuconazole, isoproturon) (Fauquet, 2018).

En 2018, les pesticides ciblés ont été quantifiés dans des sédiments collectés dans les différentes sections du site de Rampillon afin de réaliser un screening exploratoire de l'écodynamique des pesticides dans cette zone tampon. Les sédiments ont été collectés avant et après l'épandage printanier de pesticides sur les sols agricoles du bassin versant. Parmi les 13 molécules ciblées, 6 ont été quantifiées dans les sédiments à des niveaux allant du ng/g à une dizaine de ng/g : i.e. 3 fongicides (tébuconazole, epoxyconazole, boscalid), 1 insecticide (imidaclopride utilisé dans les enrobages de semis) et 2 herbicides (diflufenicanil, chloridazone).

La figure 9 montre trois comportements majeurs dans la dynamique spatiotemporelle des pesticides quantifiés sur le site de Rampillon:

- Dans le cas du diflufenicanil (comme exemple sur la figure), de l'imidaclopride, du boscalid et de l'epoxyconazole : les pesticides sont adsorbés majoritairement à l'entrée de la zone tampon humide puis leur concentration diminue au fur et à mesure au long de la zone tampon humide. Ces résultats suggèrent des échanges à l'interface eau/sédiment rapides pour ces pesticides présentant des  $\log K_{ow} > 3$  (à l'exception du cas particulier du néonicotinoïde imidaclopride  $K_{ow} < 0.57$ ). Les niveaux les plus élevés ont été observés lors du premier prélèvement de fin mars, suite à leur épandage hivernal ou printanier (tableau 3), suggérant des transferts rapides de ces molécules des agroécosystèmes vers l'hydrosphère. Par ailleurs, la diminution temporelle des niveaux de contamination suppose un processus de séquestration réversible et/ou une dégradation des molécules couplée à une entrée diminuée de ces pesticides en raison d'un drainage moins important en été.
- Dans le cas du tébuconazole : celui-ci est présent tout au long de la zone avec une augmentation des concentrations dans les sédiments lors du dernier prélèvement de juillet. Ceci concorde avec son épandage en juin/juillet sur le bassin agricole de Rampillon. Ces résultats sont donc aussi en adéquation avec les pratiques agricoles, et confortent des transferts rapides le long du continuum sol-eau-sédiment.
- Dans le cas du chloridazone : sa dynamique semble plus complexe dans la mesure où il se concentre principalement en aval de la zone humide. Comme dans le cas des métaux, il est possible que sa dynamique soit liée à la granulométrie des MES, comme phase porteuse. L'étude granulométrique devrait ainsi renseigner sur l'influence de la nature et la qualité des sédiments sur l'adsorption de ce pesticide.



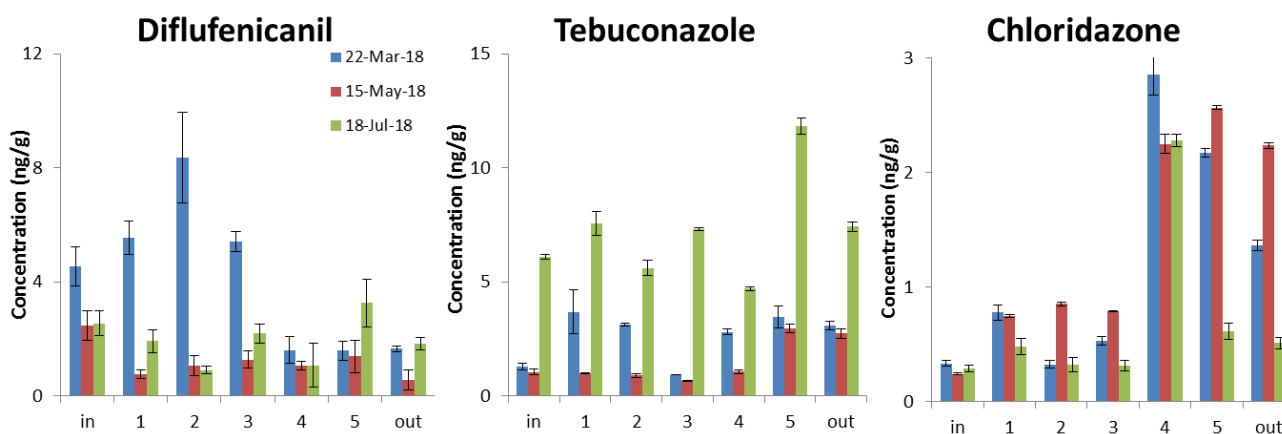


Figure 9. Concentrations en pesticides dans des sédiments collectés dans les différentes sections de la zone humide de Rampillon et à différentes périodes hydrologiques (moyennes  $\pm$  ET ; n=3).

Tableau 3: Période d'épandage des pesticides recherchés

Pesticides	Période d'épandage
tébuconazole	mai-juin
diflufenicanil	Novembre-décembre
epoxiconazole	Mars-avril
chloridazone	Mars-avril
imidaclopride	Lors des semis
boscalid	mars

## 5. Conclusion et perspectives

Le suivi sur l'Orgeval montre les évolutions sur le long terme de la contamination du cours d'eau en lien avec les applications en pesticides. L'exploitation de la BNV-D montre que cet outil permet de prendre en considération le choix des pratiques phytosanitaires fait par les agriculteurs. Au-delà des variations saisonnières expliquées par les conditions climatiques de l'année, la dynamique pluriannuelle est dépendante des usages. Il est important maintenant de définir le lien entre transfert de pesticides et stock potentiel dans le sol ou la zone non saturée. Pour cela, la modélisation du bassin prenant en compte l'interface nappe – rivière sera un bon outil. Le suivi des matières actives actuelles et passées sera un moyen de tracer l'origine des masses d'eau. Des analyses complémentaires de contamination des eaux souterraines devront être réalisées.

Par ailleurs, afin de lier la contamination avec l'impact potentiel sur l'écosystème aquatique, de nouveaux indicateurs seront pris en compte dans la prochaine phase. En France métropolitaine, l'indice d'évolution de la présence des pesticides dans les cours d'eau (IPCE), prenant en compte l'écotoxicité de chacune des substances. L'IPCE suit l'évolution d'une contamination chronique, dont la représentativité dépend directement de la méthode de surveillance des cours d'eau, que ce soit en termes de substances, de stratégie d'échantillonnage et de performances analytiques. Le suivi de biomarqueurs de perte en espérance de vie des individus de poissons et d'indicateurs de biodiversité sera également inclus dans la prochaine phase du PIREN Seine, répondant ainsi aux objectifs d'ECOPHYTO. Cette action fait l'objet de demandes de financement complémentaires auprès d'Ecophyto et du CNRS.

Les résultats obtenus sur le site du Rampillon ont montré que les méthodes d'extraction et d'analyse utilisées sont parfaitement applicables à des échantillons prélevés in situ dans la ZTHA de Rampillon. La poursuite des quantifications de pesticides dans les sédiments collectés depuis 2017 devrait fournir des

informations précieuses sur la variabilité temporelle des flux de pesticides transitant dans la ZTHA. En s'appuyant sur l'instrumentation déjà en place sur le site qui permet un suivi continu des pesticides dans la colonne d'eau, des bilans de flux saisonniers pourront à terme être établis entre les différents compartiments environnementaux en fonction de l'hydrologie de ce bassin drainé. Des travaux vont débuter pour adapter cette méthode d'extraction à une autre matrice de type biotique (biofilms et gammares) afin de caractériser à la fois les transferts de pesticides vers le biote et le rôle du biote dans l'abattement des pesticides au sein de la zone humide.

## Bibliographie

Blanchoud H., Tallec G., Barriuso E., Schott C., Laverman A., Habets F. & Chevreuil M. 2008 Projet d'étude de la contamination par les pesticides d'eaux de rivières et de nappes au niveau du bassin versant de l'Orgeval. PIREN seine, 5p.

Blanchoud, H, Barriuso, E, Chevreuil, M, Guery, B, Moreau-Guigon, E, Schott, C, Théry, S, Tournebize, J., 2011. Les pesticides dans le bassin versant de la Seine : Comprendre les origines et le transfert des pesticides pour en évaluer l'impact sur l'homme et l'environnement. Fascicule Agence de l'eau Seine Normandie du programme PIREN Seine # 14, 67p.

Chen M., Valdes D., Marlin C., Blanchoud H., Guerin R., Rouelle M., Ribstein P. (2019) Water, nitrate and atrazine transfer through the unsaturated zone of the Chalk aquifer in northern France. *Science of The Total Environment*, 652, 927-938.

Chevreuil M. (1978) Evolution et transfert des pesticides : exemple du bassin versant de l'Orgeval. Doctorat 3e cycle, Université Pierre et Marie Curie, 1978. 73 p.

Fauquet, N., (2018). Rapport de stage M2 : Développement et validation d'une méthode d'extraction multiple de pesticides dans une matrice sédimentaire et application en zone tampon humide artificielle. 42p.

Garmouma M. Transfert d'herbicides (triazines et phénylurées) et de produits de dégradation dans le bassin versant de la Marne. Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI, 1996, 217 p.

Guivarc'h Blanchoud. Apports et transfert de pesticides en milieu agricole et urbain sur le bassin versant de la Marne : vers une évaluation globale. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2001, 193 p.

Loumagne C., Tallec G. (Coord.), 2012. L'observation long terme en environnement: Exemple du bassin versant de l'Orgeval. Editions Quae ; Paris ; 333 p.

Mattei A. (2016) Elements de prospective de la contamination des cours d'eau d'Ile de France par les pesticides. Rapport de fin d'étude Polytech Paris – UPMC, 33p.

Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (2018) DATALAB, Environnement & Agriculture chiffres clés, Edition 2018, 124p.

Nicola, L., C. Schott, and C. Mignolet. 2011. Dynamique De Changement Des Pratiques Agricoles Dans Le Bassin Versant De l'Orgeval Et Création De La Base De Données APOCA (Agricultural Practices o the Orgeval Catchment Area). PIREN Seine.

Oracle (2019) <https://gisoracle.irstea.fr/donnees-doracle/>

Queyrel W. (2014), Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, 233 p.

Schott, C., Barataud, F., Mignolet, C., 2014. Les « carnets de plaine » des agriculteurs : une source d'information sur l'usage des pesticides à l'échelle de bassins versants. *Agronomie, Environnement & Sociétés*, vol.4, n°2 : 179-198.

Schott C., Blanchoud H., Queyrel W., Habets F., Ripoché D., Tallec G., Launay M. 2015 La modélisation du devenir des pesticides : Recueil de données et utilisation du modèle agronomique STICS pour simuler les transferts sur le long terme. in "Quelle agriculture pour demain?" Rapport de synthèse 2011-2015 du programme PIREN Seine, 137-174.

Soufflet agriculture, 2016. Champ de vision N° 19, juillet 2016, 12p.

Tallec, G., 2012. 1962-2012 : Cinquante ans d'observations, un bien précieux pour la recherche et les services opérationnels. *Sciences Eaux et Territoires*, spécial n°3, 1-8.

## Modélisation des flux d'azote et de phosphore des bassins versant aux rivières : rétention, transferts et transformations

Gilles Billen<sup>1\*</sup>, Vincent Thieu<sup>1</sup>, Paul Passy<sup>1</sup>, Nicolas Gallois<sup>2</sup>, Pascal Viennot<sup>2</sup>,  
Marie Silvestre<sup>3</sup>, Sylvain Théry<sup>3</sup>, Josette Garnier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Université/CNRS, UMR METIS, Paris

<sup>2</sup> Centre de Géosciences, MINES ParisTech – PSL Université, Fontainebleau

<sup>3</sup> Sorbonne Université/CNRS, FIRE, Paris

\* gilles.billen@upmc.fr

### Résumé

Une modélisation intégrée de la cascade de l'azote et du phosphore depuis les sols agricoles du bassin versant jusqu'à l'exutoire de la Seine permet de fournir une vue d'ensemble sur les processus d'apport, de transformation et de rétention de ces éléments tout au long de leur cheminement à travers l'hydrosystème, avant leur rejet à la mer où ils contribuent à l'eutrophisation côtière. L'azote, très mobile et caractérisé par l'existence d'une phase gazeuse dont certaines formes, telles que le N<sub>2</sub>O, jouent un rôle significatif comme gaz à effet de serre, présente un comportement très différent du phosphore, moins soluble et dépourvu de phase gazeuse, et principalement amené à l'hydrosystème par l'érosion d'une part, les rejets ponctuels d'eau usée d'autre part.

### Points clefs

- L'excédent de fertilisation par rapport aux exportations par la récolte, la séquestration dans la matière organique du sol et la dénitrification déterminent les apports diffus d'azote aux rivières.
- La dénitrification riparienne réduit la contamination nitrique des eaux, mais conduit à des émissions indirectes d'oxyde nitreux, puissant gaz à effet de serre.
- L'érosion des sols arables, enrichis en phosphore par l'héritage d'une sur-fertilisation dans les années 1960-1980, est le principal mécanisme d'apport de phosphore aux rivières.

**Mots-clés** : flux N ; flux P ; rétention phréatique et riparienne ; dénitrification ; modélisation ; couplage de modèles

---

Pour citer cet article : Billen G., Thieu V., Passy P., Gallois G., Viennot P., Silvestre M., Théry T., Garnier G. *Modélisation des flux d'azote et de phosphore des bassins versant aux rivières : rétention, transferts et transformations*, dans Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer, Garnier J. & Gasperi J. (Eds), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

## Sommaire

Introduction.....	90
1. La cascade de l’azote .....	91
1.1. Du surplus à la lixiviation .....	91
1.2. Rétention phréatique et riparienne des nitrates et émission de N <sub>2</sub> O associée.....	94
1.3. Application de la chaine GRAFS-SENEQUE-RIVERSTRAHLER 3.7 au bassin de la Seine.....	97
1.4. Les émissions indirectes de N <sub>2</sub> O le long du continuum sols agricoles-rivière .....	101
2. Les transferts de phosphore.....	111
2.1. Le contenu en phosphore des sols agricoles.....	111
2.2. Les flux érosifs net de phosphore vers le réseau hydrographique.....	112
3. Les apports ponctuels d’azote et de phosphore.....	116
3.1. Apports issus des stations d’épuration .....	116
3.2. Apports issus des industries .....	117
3.3. Bilan des apports ponctuels.....	118
4. Conclusion : Bilan N et P à l’échelle du bassin de la Seine à Poses.....	119
4.1. Bilan de l’azote.....	119
4.2. Bilan du phosphore.....	120
Bibliographie.....	121

## Introduction

Les rivières ne sont pas de simple tuyaux convoyant les nutriments depuis le milieu terrestre jusqu'à la mer. Ce sont des interfaces très réactives qui transforment ou retiennent les charges qu'elles reçoivent. Les processus qui se déroulent dans les cours d'eau, leur contrôle par l'hydraulique et par les conditions environnementales ont été largement étudiés dans le PIREN-Seine depuis sa création. Il en est résulté une formalisation générique de ces processus 'in-stream' - le module RIVE-, qui est aujourd'hui reprise dans bon nombre de modèles de rivière. Les équations de RIVE, qui décrivent donc la cinétique de l'ensemble des processus qui affectent les nutriments au cours de leur transfert à travers le réseau hydrographique (production primaire, prédation, dégradation de la matière organique, nitrification, dénitrification, sédimentation-érosion,...) est disponible sur une plateforme coopérative à l'adresse [www.fire.upmc.fr/rive](http://www.fire.upmc.fr/rive).

Les apports d'éléments biogènes (N, P, C, Si) depuis le bassin versant terrestre, et en particulier depuis les sols agricoles, constituent les conditions aux limites des modèles basés sur RIVE. Elles doivent être fournies par d'autres approches de modélisation. C'est à ce niveau que les principaux verrous de connaissance se situent désormais.

Nous faisons ici le point des avancées nombreuses qui ont été faites au cours de la phase 7 du PIREN-Seine dans ce domaine, en particulier pour ce qui concerne l'azote et le phosphore. Elles dérivent pour la plupart d'une vision d'ensemble du fonctionnement des systèmes agro-alimentaires développées au cours de la phase 7, et qui a été décrite largement dans le volume 1 de ce rapport de synthèse : l'analyse GRAFS (Generalized Representation of Agro-Food Systems) permet en effet de faire le lien entre la structure de ces systèmes et les pertes environnementales de nutriment occasionnées, notamment vers l'hydrosystème (Figure 1). Mais si dans le volume 1, le système agricole était décrit du point de vue des sols et de leur usage, nous adopterons ici un angle de vue opposé, nous plaçant du côté aval, celui des apports aux rivières résultant de l'usage des sols et de l'aménagement du territoire.

L'**azote** est généralement dans les systèmes terrestres le nutriment limitant principal de la production primaire. Il structure donc le système agro-alimentaire, et l'importance de ses apports au sol est le déterminant principal du rendement, dans des conditions pédo-climatiques données. L'analyse GRAFS fournit un indicateur de pertes environnementales d'azote : le surplus, ou balance azotée, défini comme la différence entre les apports d'azote au sol et son exportation par la récolte. Pour autant, le devenir du surplus n'est pas simplement le lessivage vers l'hydrosystème. Une cascade de processus, dans les sols, les aquifères et les zones humides riveraines, affecte les flux d'azote issus des sols agricoles.

Le **phosphore** est également un élément essentiel de la fertilité des sols agricoles. Sa mobilité bien moindre que celle de l'azote a pour conséquence que les apports de cet élément au réseau hydrographique sont essentiellement liés à l'érosion des particules de sol sur lesquelles le phosphore est adsorbé. La relation entre pratiques agricoles et contamination de l'hydrosystème est donc très indirecte, elle dépend de l'état des stocks de P dans le sol, résultat de la trajectoire longue de la balance entre fertilisation et exportation.

Si le comportement de l'azote et du phosphore diffère donc fortement en ce qui concerne les apports diffus, les **apports ponctuels** de ces éléments par les rejets d'eaux usées ont de comportements assez similaires, car apportés sous formes dissoute inorganiques. Malgré les progrès considérables réalisés en matière d'épuration, les apports ponctuels restent significatifs dans les régions les plus densément peuplées du bassin.

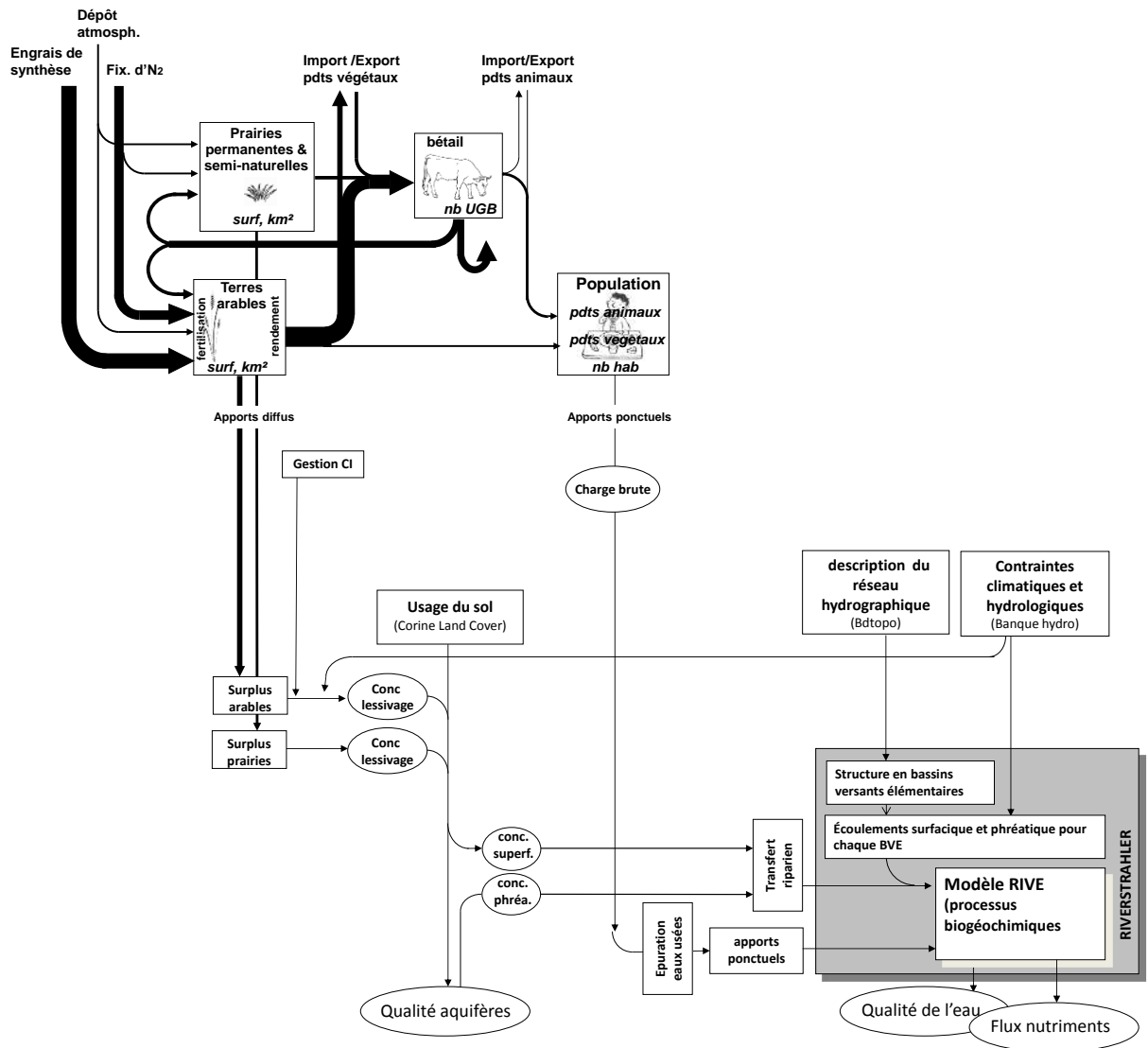


Figure 1 : Architecture générale de la suite GRAFS-RIVERSTRAHLER.

## 1. La cascade de l'azote

### 1.1. Du surplus à la lixiviation

Le bilan d'azote GRAFS évalue, pour l'ensemble de l'assolement du territoire considéré, le surplus azoté, différence entre le total des apports nouveaux d'azote au sol (engrais minéraux et organiques (déduction faite de la partie volatilisée à l'épandage), fixation symbiotique, dépôt atmosphérique) et les exportations d'azote contenu dans les parties récoltées des plantes. Ce surplus (en kgN/ha/an) représente un potentiel de perte environnementale d'azote, notamment par lixiviation des nitrates.

Si une part importante (de l'ordre de 70%) du surplus est lessivée sous terres arables laissées nues pendant la saison de drainage hivernale, un couvert végétal implanté en automne réduit fortement cette fraction (Figure 2).

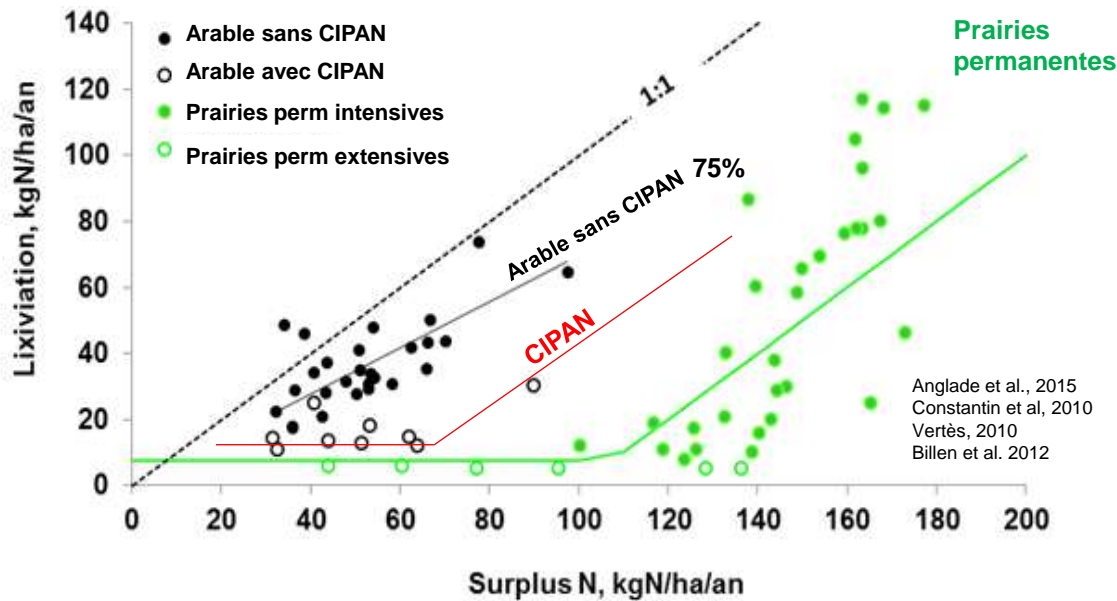


Figure 2. Relation Surplus-lessivage en terres arables et en prairies permanentes (d'après Anglade, 2015)

Une estimation empirique de la lixiviation à partir du surplus peut se faire en tenant compte des scores d'abattement de la lixiviation, établis pour chaque type d'interculture dans la rotation, sur base des données empiriques de Justes et al (2012) rassemblées par Anglade (2015). La lixiviation se calcule comme :

$$\text{Lixiviation (kgN/ha/an)} = \text{ICA} * \text{Surplus (kgN/ha/an)}$$

L'ICA est construit à partir de la moyenne sur la rotation des scores d'abattement de lixiviation calculés pour les divers types d'interculture et rassemblés dans le tableau suivant :

$$\text{ICA} = [ 1 - \text{moyenne(scores)} ]$$

Tableau 1. Score d'abattement de la lixiviation en fonction du degré de couverture automnale et hivernale des sols proposés par Anglade (2015)

Type d'interculture	Score (abattement de la lixiviation)	Exemples d'interculture
Sol nu (cult de printemps sans CIPAN)	0	x-Orge p, x-Maïs, ...
Culture d'hiver	0.6	x-Blé, x-Colza, ...
Culture pérenne	0.7	Luzerne-Luzerne, Trèfle-Trèfle,...
CIPAN implantée tardivement	0.05	Maïs(grain)-*Maïs, Betterave-*Pois, ...
CIPAN implantée précocement	0.3	Maïs(fourr)-*Maïs, Tournesol-*Sorgho,...
CIPAN courte avant culture d'hiver	0.7	Blé-*Colza, Maïs-*Blé, Tournesol-*Blé,...

La concentration de lixiviation se calcule alors à partir du flux de lixiviation considéré comme dilué dans la lame d'eau moyenne infiltrée, évaluée sur une longue période pour l'ensemble du territoire.

$$\text{Conc lixiviation (mgN/l)} = \text{Lixiviation (kgN/ha/an)} / \text{lame d'eau infiltrée (mm/an)} * 100$$

L'application de cette méthode empirique permet de calculer les concentrations de lixiviation de chaque système de culture type, dont la moyenne permet de renseigner la concentration nitrique de chaque classe typologique de succession. La différence entre le surplus et les apports diffus calculés à partir des données d'écoulement et de concentration d'azote pour chaque classe d'usage du sol représente la 'rétention sol' du schéma de la Figure 1.



Cette « rétention » peut résulter de deux processus principaux: (i) la séquestration nette de l'azote dans la matière organique du sol et (ii) la dénitrification (Figure 3).

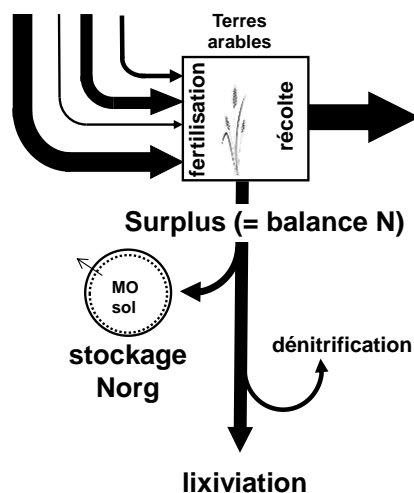


Figure 3. Les processus conduisant à la lixiviation des nitrates à partir du surplus azoté.

La **séquestration** (voire la remobilisation) de l'azote dans la matière organique du sol est étroitement couplée à la dynamique du carbone organique des sols. Nous verrons ci-dessous comment la séquestration de C dans le sol peut être évaluée à partir de l'analyse GRAFS des pratiques agricoles sur la longue durée. Comme le rapport C:N de la matière organique des sols varie peu autour d'une valeur de 10 gC/gN, un stockage ou un déstockage net de C organique du sol s'accompagne d'un stockage ou déstockage d'azote proportionnel. Dans le bassin de la Seine en moyenne, un léger stockage de carbone organique dans les terres arables a lieu généralement, ce qui contribue positivement à la rétention d'azote. Il n'en va pas de même lorsqu'il s'agit de terres arables issues du retournement d'anciennes prairies, où un déstockage de carbone entraîne celui de l'azote.

La **dénitrification** dans les sols agricoles dépend de la présence simultanée de nitrates, de carbone organique dégradable et de conditions anaérobies qui s'établissent lorsque l'espace poral du sol est saturé d'eau. Elle est difficile à mesurer à cause de la nature transitoire des conditions de son occurrence. La mesure en continu des émissions de N<sub>2</sub>O est souvent utilisée pour en estimer l'ordre de grandeur, moyennant la connaissance du rapport N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>) dans les produits finaux de la dénitrification. Toutefois, une grande incertitude entoure la valeur de ce paramètre et sa relation aux conditions environnementales, en particulier la valeur du pH. De plus les émissions de N<sub>2</sub>O des sols dépendent à la fois des processus de nitrification et de dénitrification, dans des proportions très variables. Il est donc difficile d'appliquer un coefficient fixe reliant dénitrification et émissions de N<sub>2</sub>O des sols. Il en résulte paradoxalement, que la dénitrification totale est moins bien connue que la valeur annuelle moyenne des émissions de N<sub>2</sub>O des sols. Pour celle-ci, une formule empirique a été établie par Garnier et al (2019) sur base des valeurs publiées en milieu tempéré dans la littérature :

$$N_2O_{em} = (a + b N_{imp}^c) * (Rain/Rain_{ref})^d * Q_{10}^{T/10} \quad (1)$$

Où

N<sub>2</sub>O<sub>em</sub> est la valeur annuelle des émissions de N<sub>2</sub>O, en kgN/ha/an

N<sub>imp</sub> l'apport annuel de fertilisant azoté (engrais synthétique et fumier ou lisier, en kgN/ha/an)

Rain est la pluviométrie annuelle en mm/an

T la température moyenne annuelle en °C

La valeur des 6 paramètres (a, b, c, Rain<sub>ref</sub>, d et Q<sub>10</sub>), obtenue par une procédure d'optimisation sur les données disponibles, est indiquée dans le tableau 2.

Tableau 2. Valeur des paramètres de la relation (1) reliant les émissions annuelles de  $N_2O$  des sols agricoles (prairies et terres arables) à l'apport d'azote, à la pluviométrie, et à la température moyenne annuelle.

	unités	valeur	$\pm$ précision
a	kgN/ha/an	0.15	0.05
b	sans dimension	0.014	0.001
c	sans dimension	1	0.1
d	sans dimension	1.1	0.05
Rain <sub>ref</sub>	mm/anr	1500	100
Q <sub>10</sub>	sans dimension	1.2	0.2

## 1.2. Rétention phréatique et riparienne des nitrates et émission de $N_2O$ associée

Si une partie des nitrates lixiviés est rapidement transférée aux réseaux hydrographique par écoulement rapide de surface ou de sub-surface, une autre transite éventuellement par la zone non-saturée du sol et les aquifères. Durant ces transits, peu de processus affectent la concentration en nitrates des écoulements qui s'y comportent donc de manière conservative. Toutefois, si les aquifères de plateau sont de volume important, le temps de séjour des nitrates peut y être très long, et la teneur moyenne des nitrates phréatiques, qui résulte de l'histoire longue de la lixiviation du bassin, peut ne pas être en équilibre avec les apports actuels. Ceci confère une inertie considérable au système, qui peut apparaître, sur un bilan annuel d'azote, soit comme un excès (cas d'un aquifère en décroissance de contamination), soit, le plus souvent comme un défaut (cas d'un aquifère encore en croissance de contamination) de bilan (Figure 4). Dans ce dernier cas, on parlera de rétention phréatique des nitrates, correspondant au stockage temporaire des nitrates dans l'aquifère, le temps que celui-ci atteigne l'équilibre de contamination par la lixiviation.

Par ailleurs, on sait depuis longtemps (Vought et al, 1994 ; Hill et al, 2000; Billen et Garnier, 2000 ; Sebilo et al, 2003) qu'une fraction substantielle des nitrates issus des écoulements rapides et phréatiques des bassins versant est éliminée par dénitrification dans les zones humides riveraines des cours d'eau, avant de rejoindre les eaux de surface (Figure 4). Ce processus de rétention riparienne correspond à la dénitrification dans les sols en condition de saturation en eau.

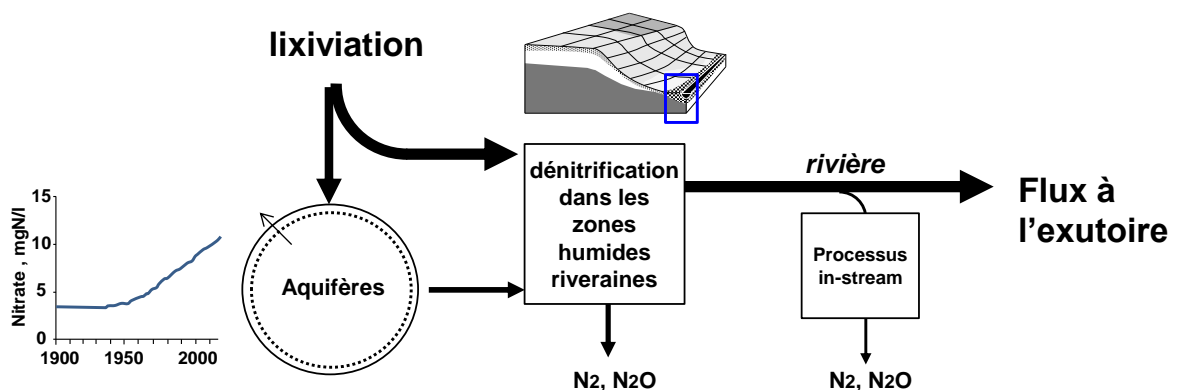


Figure 4. Les processus conduisant à la rétention phréatique riparienne des nitrates issus du bassin versant avant leur transfert dans le réseau hydrographique.

Dans la version précédente du modèle SENEQUE-RIVERSTRAHLER (3.6), la rétention riparienne était prise en compte à partir d'une typologie des zones riveraines de tout le réseau hydrographique, chaque type de zone humide étant associée à une rétention, exprimée comme une fraction constante d'abattement de la concentration en nitrate du flux d'écoulement, superficiel et phréatique, issu du bassin.

Dans une nouvelle version de SENEQUE-RIVERSTRAHLER, nous avons introduit une formulation plus mécaniste de la rétention, qui donne un sens concret à la fraction de rétention caractérisant la formulation antérieure.

### 1.2.1. Principe

Si l'on considère que dans chaque bassin versant élémentaire, la rétention riparienne dépend du potentiel de dénitrification des sols qui constituent les zones humides (le plus souvent, mais pas forcément, riveraines), en regard de l'importance des flux de nitrates qui leur parviennent, il est possible de formuler la rétention de manière déterministe :

$$\text{Rétention} = (\text{Capacité de dénitrification des zhr}) / (\text{Flux d'apport de nitrates}) \quad (\text{avec rétention} \leq 1)$$

La capacité de dénitrification peut s'écrire comme une fonction de l'extension en volume des zones humides et du potentiel de dénitrification des sols qui les constituent :

$$\text{capacité de dénitrification (gN/km}^2\text{bv/h)} = \text{surf zhr} \times 10^6 \times \text{prof} \times \text{denpot}20^\circ\text{C} \times \text{fct température}$$

où surf zhr est la surface de zone humide active en km<sup>2</sup> par km<sup>2</sup> de bassin versant, et prof, la profondeur moyenne (m) active en dénitrification (on considèrera que la dénitrification est concentrée dans les 30 premiers cm du profil de sol) ; denpot20°C est le potentiel de dénitrification des sols de la zone humide (en gN/m<sup>3</sup>/h).

Le flux d'apport de nitrates par unité de surface de bassin versant peut s'écrire comme :

$$\text{flux d'apport de nitrates (gN/km}^2\text{bv/h)} = \text{Ecou} \times \text{concNO}_3 \times 3600/1000$$

où Ecou est l'écoulement spécifique (l/s/km<sup>2</sup>) et concNO<sub>3</sub> la concentration sous-racinaire (en mgN/l)

Le flux spécifique rejoignant effectivement le réseau hydrographique est alors donné, à chaque pas de temps, par la différence entre la capacité de dénitrification de la zone humide et le flux total d'azote qui la traverse.

Comme le drainage artificiel court-circuite les zones humides ripariennes, le flux de nitrates associés aux flux drainés doit être retranché de ce calcul. On considère qu'il rejoint le réseau hydrographique sans rétention.

### 1.2.2. Extension des zones humides

L'extension des zones humides par bassin versant élémentaire peut être définie à partir de la couche des zones humides potentielles établie à l'échelle nationale (INRA Infosol - AgroCampus Ouest, 2010). Il s'agit essentiellement de l'indice topographique qui permet, à partir d'un modèle numérique de terrain, de définir les zones d'accumulation hydrologiques à partir de la pente locale et de l'importance du bassin versant amont. Ces données sont confrontées, là où cette information est disponible, à la nature plus ou moins hydromorphe des sols. La couche propose donc une cartographie de zones humides potentielles à plus ou moins forte probabilité. Le croisement de cette couche avec celle de l'usage du sol (CORINE Land Cover) nous permet de définir comme zones humides actives les zones humides à forte probabilité occupées par des prairies ou des milieux forestiers (Figure 5). Les zones de terres arables en milieu potentiellement humide sont donc considérées comme non actives pour la dénitrification riparienne, mais pourraient le devenir par reboisement ou mise en herbe.

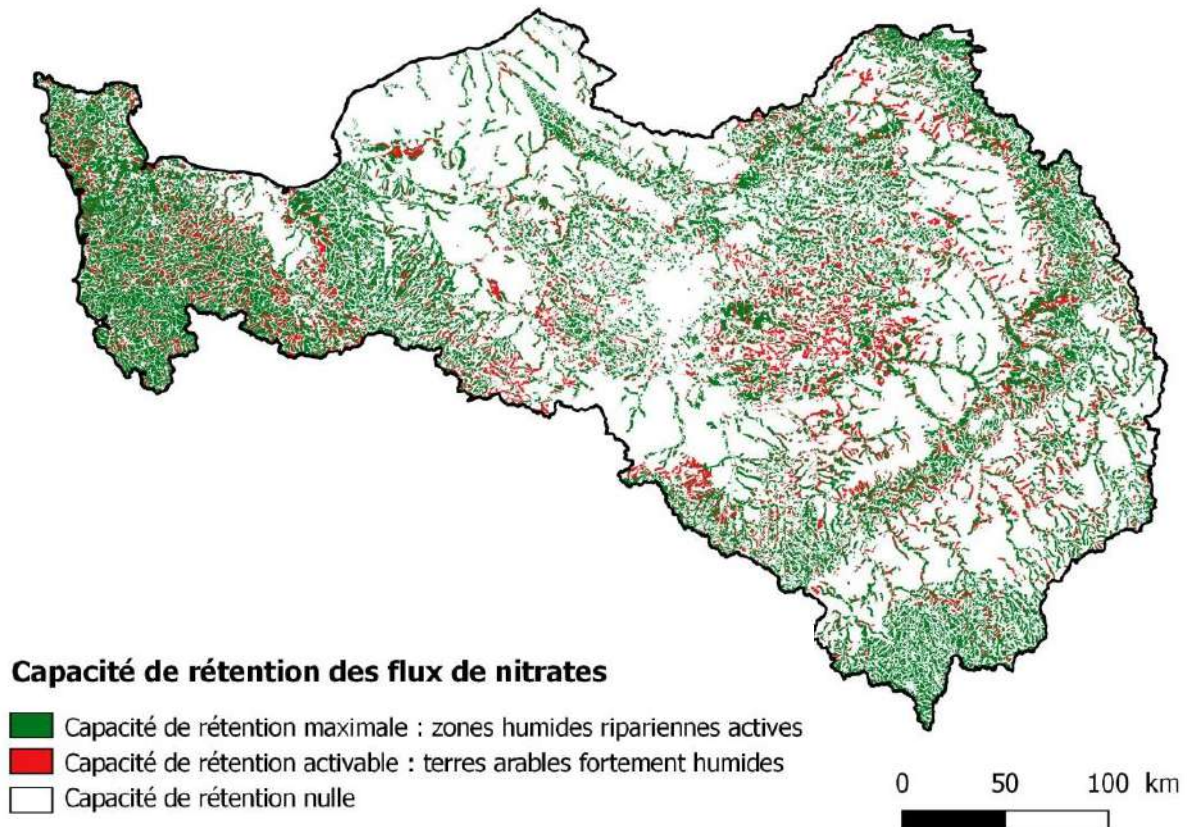


Figure 5. Zones humides potentielles actives (boisées ou en herbe) dans le bassin Seine-Normandie, et zones humides en terres arables, considérées comme inactives mais pouvant le redevenir par boisement ou mise en herbe.

Notons que la démarche peut être étendue à des bassins hors territoire français où une couche explicite de zones humides potentielle n'est pas toujours disponible. On établit alors une couche d'indice topographique (Beven & Kirby, 2000) à partir d'un modèle numérique de terrain. L'indice topographique (IT) est défini comme :

$$IT = \ln [\text{surface de drainage} / \text{tg}(\text{pente})]$$

où la surface de drainage est la surface par unité de contour des zones d'écoulement contributives à la maille concernée, et la pente est la pente maximale de la maille.

Curie et al. (2007) ont montré qu'au-dessus d'un seuil de 12.5 (pour un MNT de 50m) l'IT peut être considéré comme indicateur d'une zone humide potentielle. On définit alors les zones humides actives par croisement avec une couche d'usage du sol, en excluant les zones de sol arable et les zones urbaines.

### 1.2.3. Dénitrification potentielle des sols

La nouvelle formulation de la rétention riparienne dans le modèle SENEQUE-RIVERSTRAHLER 3.7 nécessite que soit paramétré un potentiel de dénitrification des sols ripariens. Pour les besoins de la modélisation, nous cherchons à définir la dénitrification potentielle d'un sol comme l'activité de dénitrification qui s'exprimerait en conditions optimales d'humidité et de conditions d'oxydo-réduction (anoxie complète), en présence d'une concentration non limitante de nitrates, mais dans les conditions normales pour ce sol de disponibilité en matière organique. Une recherche bibliographique montre des valeurs extrêmement variables, dont on peut toutefois borner la valeur à un maximum de 3  $\mu\text{gN/g/h}$ , à 20°C, en conditions de saturation en nitrate. La littérature montre également que cette saturation est atteinte pour

des concentrations en nitrates > 1mgN/l. Nous considérerons donc que la vitesse de dénitrification dans les zones riveraines est indépendante de la concentration en nitrates du flux qui les traverse.

La dénitrification est en outre très dépendante de la température, comme le montrent des mesures sur des sols incubés en conditions d'anoxie (Figure 6). La relation à la température peut se représenter par la relation:

$$f_{temp} = e^{-[(T - T_{opt})^2 / dti^2]} / e^{-[(20 - T_{opt})^2 / dti^2]}$$

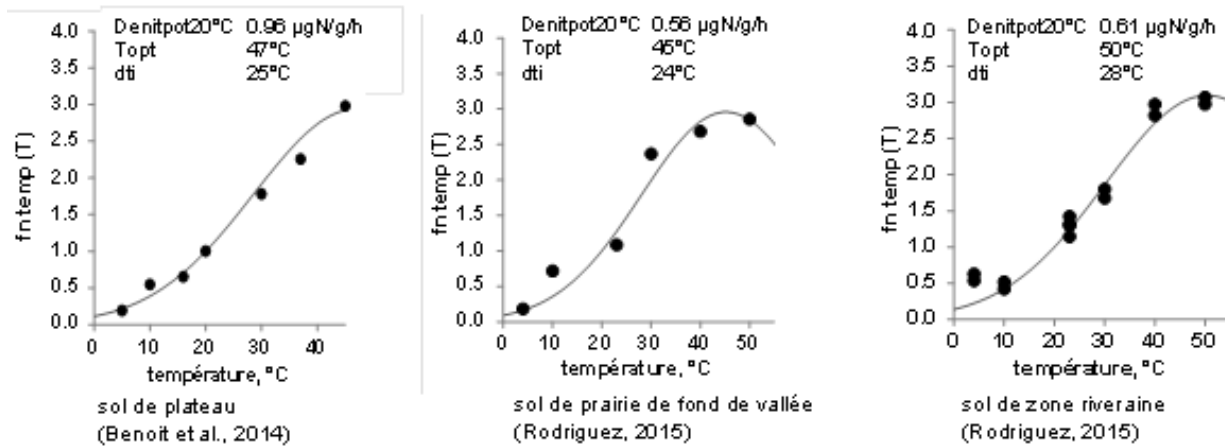


Figure 6. Relation de la dénitrification à la température observée sur des sols de plateau ou de zones riveraines (Benoit et al., 2014; Rodriguez, 2015)

Compte tenu de la variabilité et de l'incertitude associée à la définition de la dénitrification potentielle, le potentiel de dénitrification utilisé dans SENEQUE-RIVERSTRAHLER doit être considéré comme un paramètre à ajuster, dont une valeur de référence pourrait être de 0.5 µgN/g/h à 20°C (médiane des valeurs rapportées dans le Tableau 2), soit en considérant une densité apparente de 1.5g/cm<sup>3</sup> et 30 cm de profondeur, 225 mgN/m<sup>2</sup>/h. Des valeurs 100 à 1000 fois plus faibles que ce maximum restent parfaitement plausibles si l'on tient compte de la différence observée entre dénitrification potentielle mesurée sur des suspensions de sol et celle mesurée en carottes non perturbées. La relation à la température semble beaucoup plus robuste, avec les paramètres Topt fixé à 45°C et dti à 24°C.

### 1.3. Application de la chaîne GRAFS-SENEQUE-RIVERSTRAHLER 3.7 au bassin de la Seine

#### 1.3.1. Applications à l'échelle d'un petit territoire

Dans le bassin du Grand Morin (1200 km<sup>2</sup>), une typologie spatialisée des principales rotations culturales a été établie (Figure 7a), et les itinéraires techniques associés ont été renseignés, permettant de calculer les concentrations sous-racinaires correspondantes (Figure 7b).

Les zones humides ont été cartographiées selon leur occupation du sol (Figure 8a). Seules les zones potentiellement humides à forte ou très forte probabilité occupées par des zones boisées (forêt, ripisylve) ou de prairies ont été considérées comme actives en dénitrification. Les zones fortement humides en terres arables ne sont pas considérées comme actives pour la dénitrification, mais pourraient le redevenir dans un scénario de reboisement ou de mise en herbe. La présence de drainage artificiel a également été prise en compte (Figure 8b).



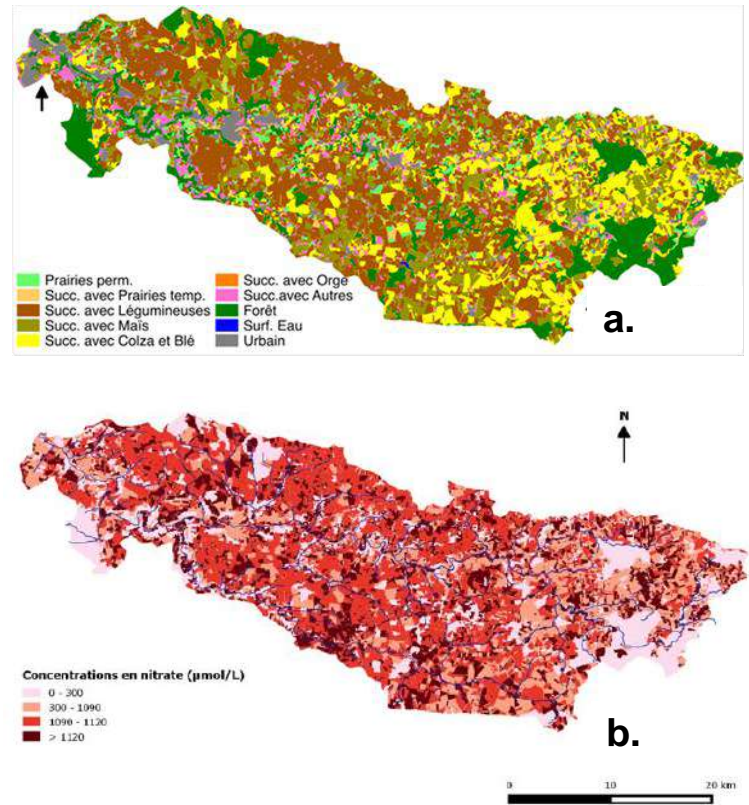


Figure 7. a. Typologie des successions de cultures et usages du sol dans le bassin versant du Grand Morin (source : Lazrak, 2015) b. Concentrations sous racinaires associées

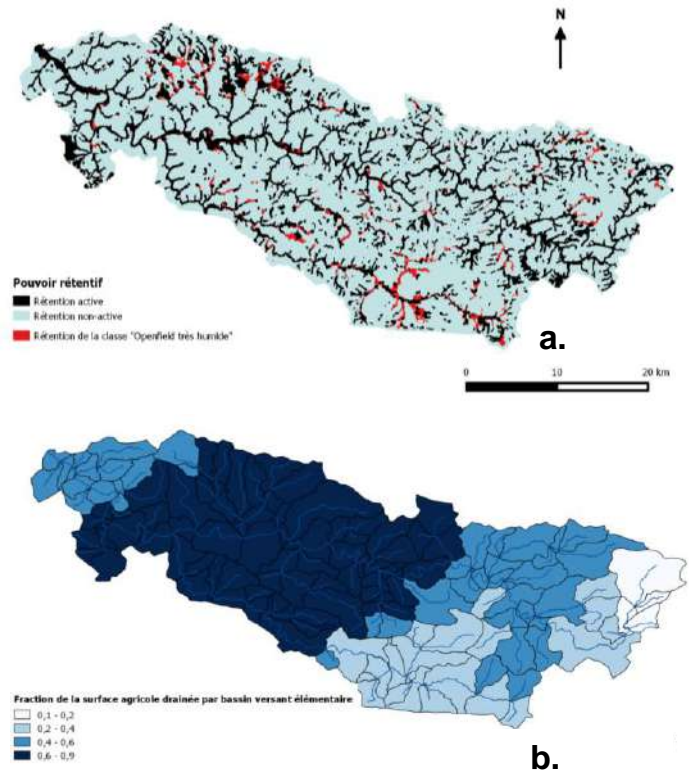


Figure 8. a. Typologie des zones humides et de leur occupation des sols. b. Zones humides considérées comme active pour la dénitrification (potentiellement humides à forte probabilité, boisées et prairiales) (en noir) ; zones humides à forte probabilité en terres arables, considérées comme non actives pour le dénitrification riparienne, mais qui pourraient le redevenir par reboisement ou mise en herbe). c. % de la SAU concerné par le drainage artificiel (données RGA 2010).

La simulation des concentrations en nitrates en différentes stations du bassin rendent bien compte, à la fois du niveau général hivernal et des variations saisonnières (Figure 9).

Le modèle permet également d'établir un bilan des transferts et rétention d'azote dans le bassin (Figure 10)

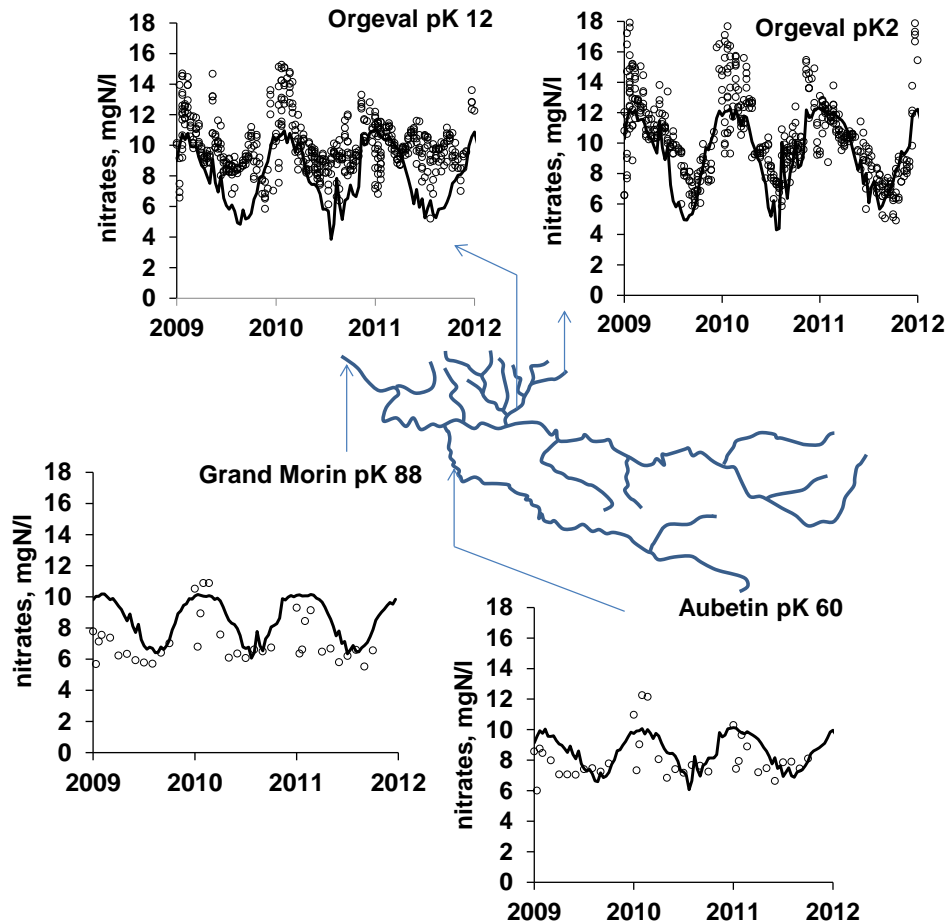


Figure 9. Simulation des concentrations en nitrates en différentes stations du bassin du Grand Morin avec une dénitrification potentielle de 0.55 mgN/m<sup>2</sup>/h

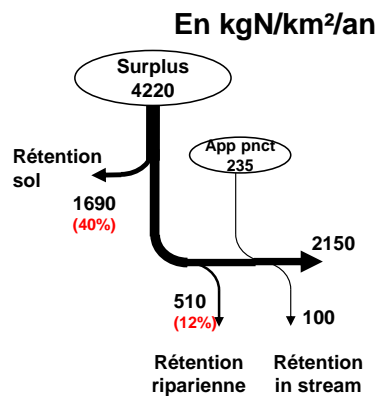


Figure 10. Bilan des transferts et rétention d'azote dans le bassin du Grand Morin, calculés par le modèle SENEQUE-RIVERSTRAHLER 3.7



### 1.3.2. Application à l'échelle Seine-Normandie

Un bilan GRAFS-N de la France, découpée en 33 régions agricoles homogènes, a été établi pour l'année 2006 par Le Noë et al. (2017). Il permet de définir pour les terres arables et les prairies de ces 33 régions, et en particulier des douze d'entre elles concernées par le bassin Seine-Normandie, les surplus et concentrations moyennes de lixiviation correspondantes (Figure 11). Notons que ces concentrations représentent les concentrations de recharge des aquifères sous-jacents aux zones agricoles.

Ces concentrations ont servi de données d'entrée pour définir les apports diffus dans le modèle SENEQUE-RIVERSTRAHLER 3.7. Une valeur unique de dénitrification potentielle des zones humides riveraines fixée à  $0.1 \text{ mmol/m}^3/\text{h}$  a été utilisée pour définir la rétention riparienne des zones actives représentées dans la figure 4 ci-dessus.

Les résultats (Figure 12) montrent que le modèle est capable de simuler très correctement à la fois le niveau maximum hivernal des concentrations en nitrates et ses variations saisonnières caractérisées par des creux estivaux plus ou moins marqués selon les stations du réseau hydrographique.

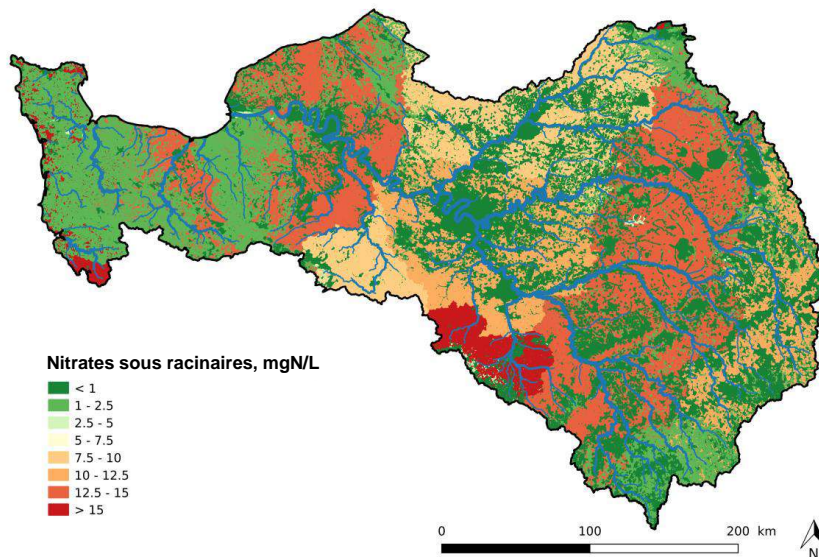


Figure 11. Surplus azotés issus du bilan GRAFS des terres arables (a) et des prairies permanentes (b) pour les 33 régions agricoles françaises (Le Noë et al, 2018)

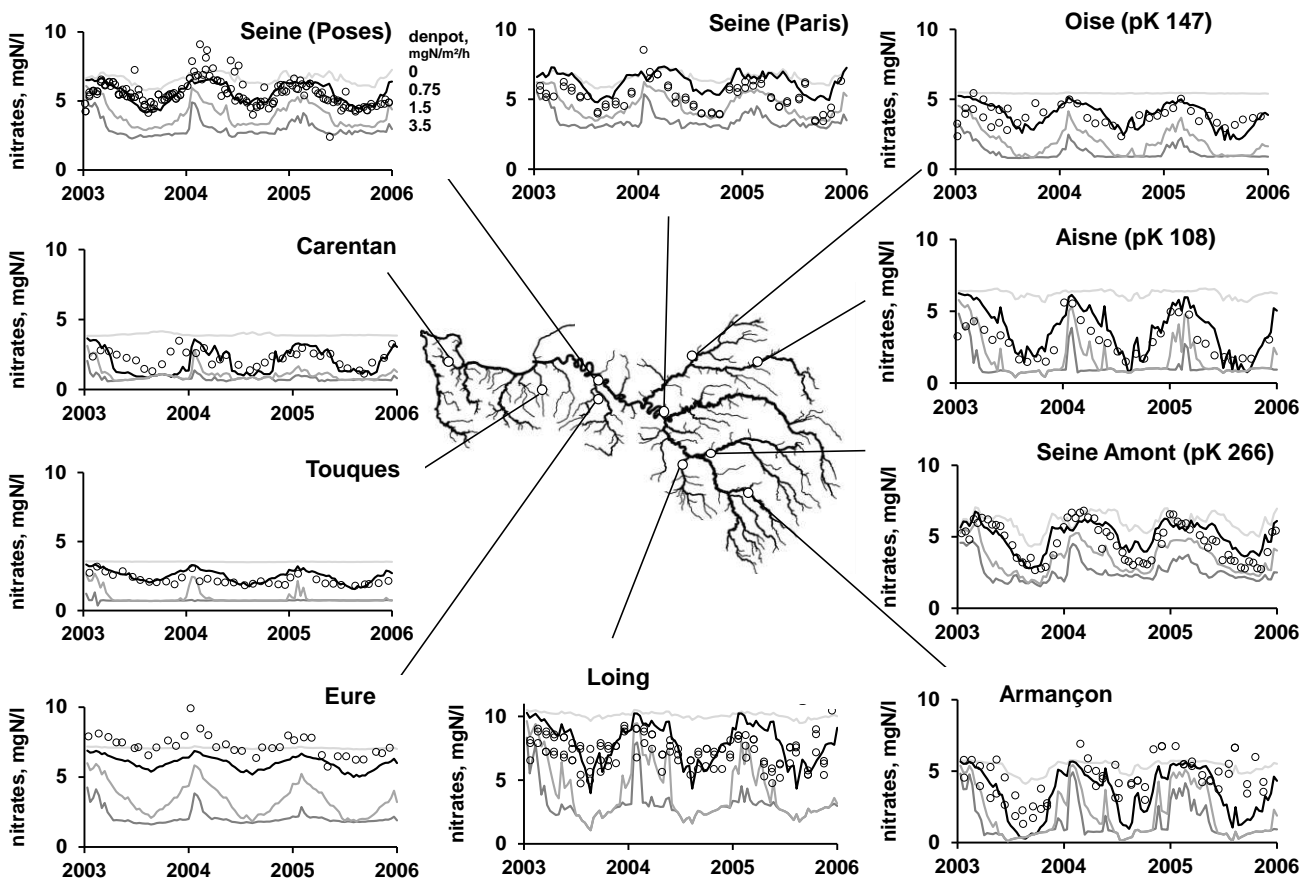


Figure 12. Variations saisonnières et interannuelles de la concentration en nitrates en diverses stations du réseau hydrographique de la Seine observées et simulées par la suite GRAFS-SENEQUE-RIVERSTRAHLER 3.7. pour 4 valeurs du potentiel de dénitrification des zones humides (0, 0.75, 1.5 and 3.5 mgN/m<sup>2</sup>/h). La valeur de 0.75 mgN/m<sup>2</sup>/h (en gras) est celle qui s'accorde le mieux aux observations sur l'ensemble du bassin.

#### 1.4. Les émissions indirectes de N<sub>2</sub>O le long du continuum sols agricoles-rivière

A l'échelle territoriale, il existe un désaccord important entre les estimations d'émissions de N<sub>2</sub>O obtenues par les méthodes dites bottom-up, c'est à dire basées directement ou indirectement sur des mesures de flux émis par les sols et les plans d'eau, et par les méthodes top-down, c'est-à-dire résultant de mesures intégratives basées sur les concentrations de N<sub>2</sub>O atmosphériques (Corazza et al., 2011 ; Davidson, 2009 ; Reay et al., 2012 ; Syakila & Kroeze, 2011), les premières sous-estimant considérablement les émissions totales déterminées par les secondes. Ce désaccord suggère que les zones humides riveraines, et les surfaces de rivières pouvant jouer un rôle important comme hot spots d'émission de N<sub>2</sub>O, ce que montrent d'ailleurs un certain nombre de travaux expérimentaux à l'échelle du paysage (Clement et al. 2002; Oehler et al. 2007; Vilain et al. 2010, 2012 ; Anderson et al. 2014, Turner et al., 2015).

Nous avons développé une procédure de modélisation pour évaluer les émissions de N<sub>2</sub>O qui ont lieu lors du transfert des masses d'eau depuis les eaux sous-racinaires du bassin versant jusqu'à l'exutoire du réseau hydrographique en passant par les zones humides riveraines (Figure 13). Ce modèle s'appuie sur celui, décrit ci-dessus, des transferts de nitrates. Il est tout d'abord contraint par une estimation des émissions moyennes annuelles de N<sub>2</sub>O depuis les sols du bassin versant, issue de mesures directes ou de l'application d'une formule empirique telle que celle établie par Garnier et al. (2019) et décrite ci-dessus. A partir de cette estimation, une concentration moyenne de N<sub>2</sub>O dans les eaux souterraines et de sub-surface est définie, par l'usage d'un simple coefficient de transfert. La dénitrification riparienne, calculée par le modèle de transfert des nitrates décrit plus haut, est alors utilisée pour évaluer la production correspondante de N<sub>2</sub>O, sur la base

d'un paramètre représentant la part de  $N_2O$  dans les produits finaux de la dénitrification. Le modèle calcule alors les émissions atmosphériques de  $N_2O$  issus des zones humides riveraines, ainsi que le transfert vers les cours d'eau. Dans ceux-ci, les processus 'in stream' de nitrification et de dénitrification, les apports ponctuels d'eaux usées et la ventilation à travers l'interface rivière-atmosphère sont calculés par le modèle.

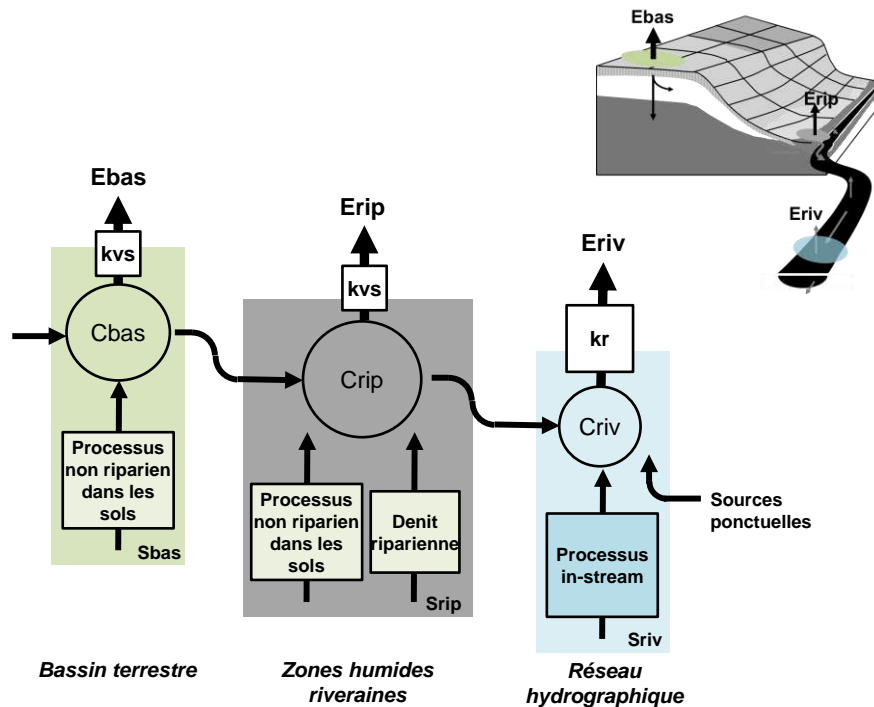


Figure 13. Principes du modèle de production et de transfert de  $N_2O$  à travers le continuum terre-rivière

#### 1.4.1. Concentration de $N_2O$ dans les eaux sous-racinaires

L'initialisation du modèle requiert de fixer une concentration représentative de l'eau du sol en  $N_2O$ , pour chaque classe considérée d'usage du sol. La mesure directe de cette concentration est techniquement très difficile. Toutefois, la mesure du  $N_2O$  dissous dans l'eau de piézomètres, de drains ou de résurgences d'eau souterraine permet d'en avoir une idée. Les mesures de ce type montrent généralement une forte sur-saturation par rapport à la concentration atmosphérique. Cette sur-saturation est à l'origine même du flux d'émission des sols vers l'atmosphère. La connaissance de ce flux ( $E_{bas}$ , en  $mgN/m^2/h$  en moyenne annuelle) permet donc, réciproquement, d'estimer une concentration moyenne annuelle de l'eau du sol ( $C_{bas}$ , en  $mgN-N_2O/m^3$ ), en considérant un simple coefficient de transfert entre l'eau du sol et l'atmosphère ( $k_{vs}$ , en  $m/h$ ).

$$E_{bas_{N_2O}} \text{ (mgN-N}_2\text{O/m}^2\text{/h)} = k_{vs} * (C_{bas_{N_2O}} - C_{eq}) \quad (2)$$

où  $C_{eq}$  ( $mgN-N_2O/m^3$ ) est la concentration de  $N_2O$  à l'équilibre avec la pression partielle de l'atmosphère à la concentration moyenne annuelle, soit  $0.33 \text{ mgN-N}_2\text{O/m}^3$  à  $12^\circ\text{C}$  (Weiss & Price, 1980). Le paramètre  $k_{vs}$  ( $m/h$ ) est défini comme le coefficient apparent de transfert entre la phase aqueuse du sol et l'atmosphère. Il peut être calibré sur des situations où le flux d'émissions de  $N_2O$  et la teneur correspondante en  $N_2O$  de l'eau du sol ont pu être mesurés. C'est le cas sur un certain nombre de situations (Tableau 3), conduisant à estimer une valeur de  $k_{vs}$  autour de  $0.0025 \text{ m/h}$



où Srip (m<sup>2</sup>) est la surface de la zone riparienne pour un élément de bassin versant considéré, et Cbas est ici la concentration moyenne en N<sub>2</sub>O de l'eau des sols de l'élément de bassin, résultant des processus non spécifiquement ripariens.

De l'équation 4 il ressort que :

$$Crip = Cbas + P_{N_2O}denrip / (Q+kvs*Srip) \quad (5)$$

ou

$$Crip = Cbas - pNden * \Delta C_{NO_3}denrip / (1+kvs*Srip/Q) \quad (5')$$

Cette procédure permet aussi le calcul du flux d'émission depuis les sols de la zone riparienne vers l'atmosphère (équation 3), ce qui permet de boucler le bilan de N<sub>2</sub>O dans la zone riparienne.

### 1.4.3. Processus in-stream

Les apports de N<sub>2</sub>O liés aux rejets d'eau usée doivent être pris en compte dans la modélisation du N<sub>2</sub>O en rivière. Sur la base d'un certain nombre de suivi dans différents types de stations d'épuration, ainsi que d'études spécifiques (Tallec et al., 2006, 2008), le modèle considère que les apports d'eau usées sont proches de la saturation en N<sub>2</sub>O concentration, à l'exception des unités de traitement tertiaire de nitrification et/ou de dénitrification pour lesquels une concentration en N<sub>2</sub>O de 10 fois la saturation est considérée.

Une production 'in-stream' de N<sub>2</sub>O peut aussi résulter des processus de nitrification et de dénitrification dans la colonne d'eau ou la phase benthique des rivières. Ces processus sont décrits par le modèle RIVE (voir [www.fire.upmc.fr/rive](http://www.fire.upmc.fr/rive), et Garnier et al, 2006, 2007 pour le cas particulier de la Basse Seine). La production de N<sub>2</sub>O associée à la dénitrification benthique est considérée comme une fraction pNden de la dénitrification intégrée sur la colonne de sédiment.

Le transfert de N<sub>2</sub>O à travers l'interface eau-atmosphère est classiquement représenté par une relation liant le flux d'émission (E<sub>riv</sub>, mgN-N<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup>/h) à la sursaturation de la colonne d'eau, avec un coefficient de transfert k<sub>rN<sub>2</sub>O</sub> (m/h) dépendant de la vitesse du courant (v, m/h), de la profondeur de la colonne d'eau (dpth, m) et de la pente (slope, sans dimension) (Raymond et al., 2012), comme dans Marescaux et al. (2019, soumis)

$$E_{riv} = k_{rN_2O} * (C_{N_2O} - C_{eq}) \quad (6)$$

avec  $C_{eq} = 0.0002*T^2 - 0.0167*T + 0.5038$  (Weiss & Price, 1980) (7)

$$k_{rN_2O} \text{ (m/h)} = k_{600} * SQR(600/Schmidt_{N_2O}) \quad (8)$$

$$Schmidt_{N_2O} = 2056 - 137*T + 4.317 * T^2 - 0.05435 * T^3 \quad (9)$$

$$k_{600} \text{ (m/h)} = 5037/24 * (v*slope)^{0.89} * dpth^{0.54} \quad (10)$$

### 1.4.4. Application aux bassins de l'Orgeval et du Haut Loir

Le modèle a d'abord été appliqué aux bassins de l'Orgeval et du Haut Loir pour lesquels les émissions directes des sols arables, des prairies et des forêts ont été mesurées, permettant d'estimer la concentration sous racinaire en N<sub>2</sub>O pour chaque usage du sol, principale contrainte du modèle. Les concentrations en N<sub>2</sub>O dans le réseau hydrographique ont été simulées pour différentes valeurs (de zéro à 0.07) du paramètre pNden, et comparées aux observations disponibles en diverses stations (Figure 14). Un accord satisfaisant est obtenu pour une valeur de pNden voisine de 0.015. Des valeurs plus élevées surestiment nettement la concentration en N<sub>2</sub>O.

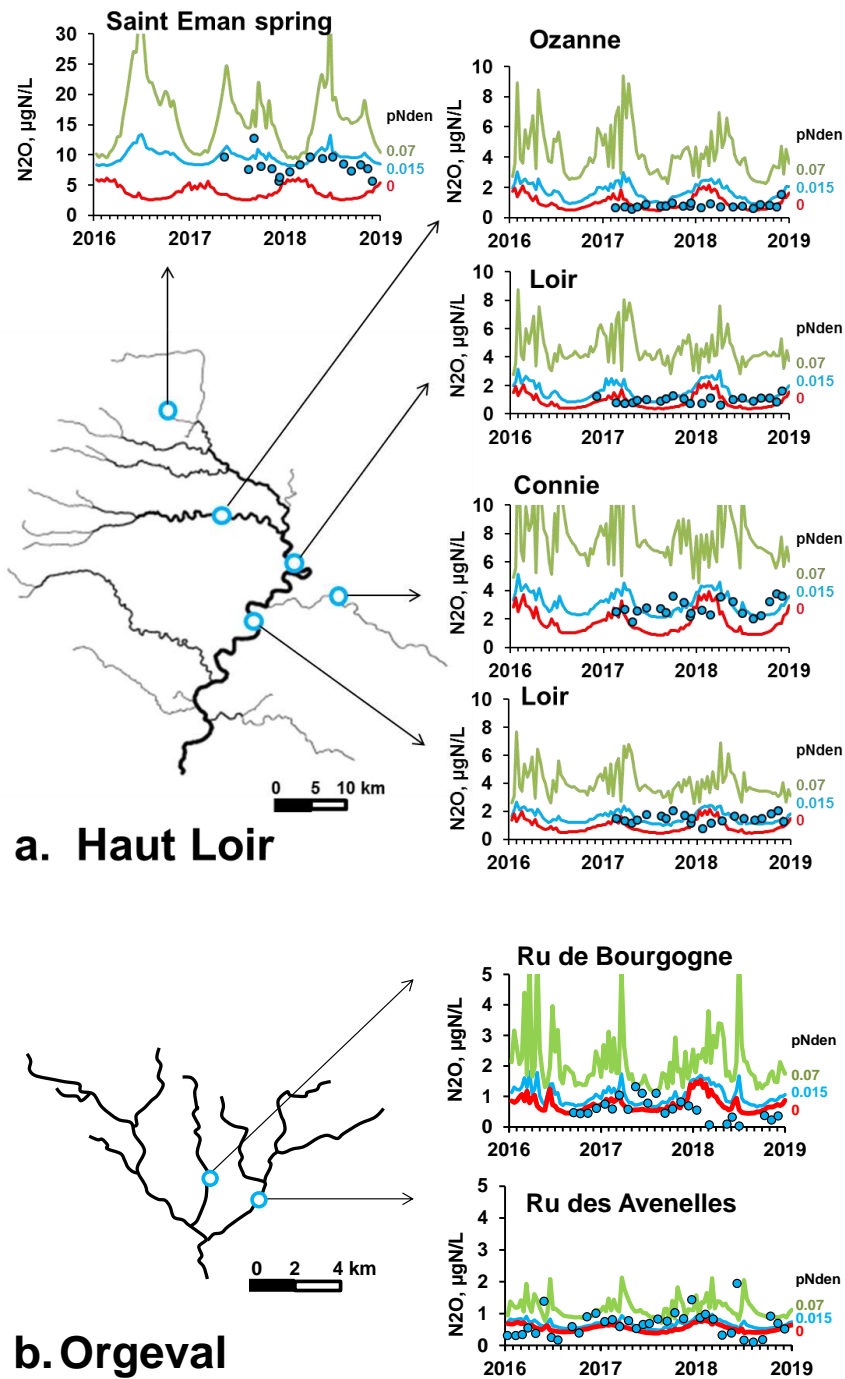


Figure 14. Variations temporelles de la concentration en  $N_2O$  en diverses stations des bassins du Haut Loir (a) et de l'Orgeval (b) pour 3 valeurs du paramètre  $pN_{den}$  (représentant la fraction de la dénitrification émise sous forme de  $N_2O$  dans les zones ripariennes et la rivière).

Le modèle fournit aussi un bilan complet des émissions de  $N_2O$  le long du continuum depuis les sols du bassin versant jusqu'à l'exutoire des cours d'eau (Tableau 4), qui peuvent donc être cartographier à la résolution des données utilisées pour le calcul, c'est-à-dire en l'occurrence à celle de l'usage du sol et des zones humides potentielles à l'intérieur de chaque sous bassin, et par tronçon de 1km de rivière dans le réseau hydrographique (Figure 15).

Dans le cas du Haut Loir des mesures directes de flux d'émission de  $N_2O$  à travers l'interface rivière-atmosphère ont été réalisées (Grossel et al., in prep). Elles sont dans la gamme 0.002 and 0.28  $mgN/m^2/h$



(moyenne 0.11 mgN/m<sup>2</sup>/h), qui en accord raisonnable avec les estimations du modèle de 0.08 mgN/m<sup>2</sup>/h en moyenne aux mêmes stations, pour pNden = 0.015.

Ces résultats confirment que les zones humides riveraines ainsi que la surface même des cours d'eau peuvent être considérées comme des 'hot-spots' d'émission de N<sub>2</sub>O, avec des intensités parfois plus de deux fois plus élevées que la moyenne des émissions directes des sols du bassin, selon la structure particulière du paysage terrestre et aquatique. Cependant, à cause de la faible contribution surfacique de ces zones, leur part dans les émissions absolues de N<sub>2</sub>O reste limitée respectivement à 2-6 % et 0.8-2 % du total des émissions du bassin. En d'autres termes, les émissions indirectes des surfaces ripariennes et aquatiques ne contribuent ensemble que moins de 3-7% des émissions directes des sols. Le bassin du Haut Loir, à cause de sa plus faible proportion de zones humides présente les plus faibles émissions indirectes.

Le modèle a aussi été appliqué à l'échelle du bassin de la Seine tout entier, en utilisant les estimations d'émissions de N<sub>2</sub>O des terres arables, des prairies et des forêt issues du travail de Garnier et al. (2019) basé sur les données de fertilisation (Le Noë et al. 2017) et de conditions climatiques régionales. Les usages du sol sont répartis selon Corine Land Cover et l'extension des zones humides riveraines est définie sur base de la cartographie des zones humides potentielles proposées par Curie et al. (2007) et Berthier et al. (2014) et disponible à l'adresse <http://geowww.agrocampusouest.fr/web/?p=1538>.

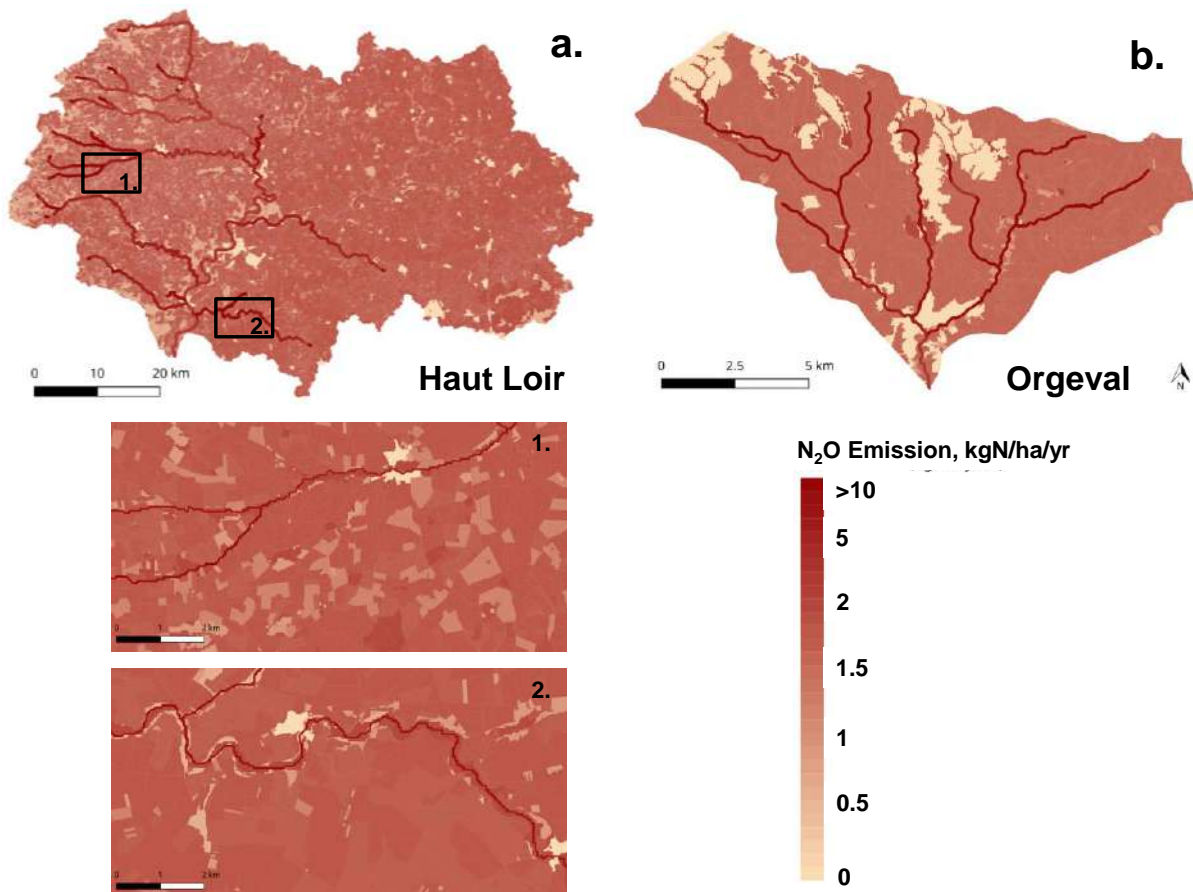


Figure 15. Carte des flux calculés de N<sub>2</sub>O depuis les sols du bassin, les zones humides riveraines et les cours d'eau. a. Bassin du Haut Loir basin. b. Bassin de l'Orgeval. Pour le Haut Loir, un zoom sur deux régions laisse voir les zones ripariennes le long des cours d'eau et leurs émissions plus importantes que les sols des milieux environnants.

Les valeurs moyennes calculées des concentrations en N<sub>2</sub>O pour différentes valeurs du paramètre pNden ont été comparées à celles mesurées depuis 2012 dans les cours d'eau de différents ordres de Strahler (Figure 16). Des mesures non publiées dans des sources ou des piézomètres, correspondant aux concentrations sous-racinaires pour les premières, à des ordres zéro de Strahler pour les secondes, ont également été utilisées pour cette comparaison. Collectivement, ces mesures montrent une distribution en U des concentrations en fonction de l'ordre (voir aussi Garnier et al. 2009 and Marescaux et al. 2018). Les hautes concentrations à l'ordre zéro (ou en zone sous-racinaire) décroissent rapidement d'amont en aval du réseau hydrographique, jusqu'à atteindre des niveaux proches de la saturation aux ordres 3 à 5. Les concentrations augmentent ensuite aux ordres supérieurs. Cette distribution en U est bien reproduite par le modèle qui prévoit cependant en moyenne des teneurs plus élevées dans les eaux des zones ripariennes et les têtes de bassin, teneurs qui tendent rapidement vers la saturation une fois exposées aux processus d'évasion rapide à travers l'interface rivière-atmosphère dans les cours d'eau. Les processus de production 'in-stream', stimulés par les apports ponctuels croissants, sont responsables de l'accroissement des concentrations en N<sub>2</sub>O aux ordres supérieurs. Les résultats pour différentes valeurs du paramètre pNden montrent à nouveau qu'une valeur autour de 0.015 du rapport N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>) dans les produits de la dénitrification est la plus susceptible de simuler correctement la distribution of N<sub>2</sub>O à l'échelle de tout le bassin de la Seine (Figure 16). Une carte complète des émissions de N<sub>2</sub>O des sols, des zones humides riveraines et des cours d'eau du bassin, similaire à celles de la figure 15, peut être consultée en ligne à l'adresse [https://data.za-seine.fr/index.php/view/map/?repository=n2o&project=N2O\\_Seine](https://data.za-seine.fr/index.php/view/map/?repository=n2o&project=N2O_Seine).

Tableau 4. Bilan calculé par le modèle des émissions de N<sub>2</sub>O tout au long du continuum sols-zones riveraines-cours d'eau à l'exutoire des 3 bassins étudiés.

	unités	Haut Loir	Orgeval	Seine
<b>Emissions directes des sols du bassin</b>				
Surface area concerned	km <sup>2</sup>	3600	106	73500
N <sub>2</sub> O emissions	tonN-N <sub>2</sub> O/an	540	14.2	6113
<i>per area N<sub>2</sub>O emission</i>	<i>kgN-N<sub>2</sub>O/ha/an</i>	<i>1.50</i>	<i>1.34</i>	<i>0.83</i>
<b>Emissions ripariennes</b>				
Surface concernée (% surface du bassin)	km <sup>2</sup> (%)	62.3 (1.7%)	3.4 (3.2%)	5389 (7.3%)
émissions de N <sub>2</sub> O	tonN-N <sub>2</sub> O/an	11.8	0.7	1034
<i>émission de N<sub>2</sub>O par km<sup>2</sup></i>	<i>kgN-N<sub>2</sub>O/ha<sub>rip</sub>/an</i>	<i>1.9</i>	<i>2.1</i>	<i>1.92</i>
<i>fraction des émissions directes</i>	<i>%</i>	<i>2.2</i>	<i>4.9</i>	<i>17</i>
<b>Emissions par les cours d'eau</b>				
Surface concernée (% surface du bassin)	km <sup>2</sup> (%)	6.6 (0.18%)	0.14 (0.13%)	287 (0.39%)
émissions de N <sub>2</sub> O	tonN-N <sub>2</sub> O/an	4.6	0.29	252
<i>émission de N<sub>2</sub>O par km<sup>2</sup></i>	<i>kgN-N<sub>2</sub>O/ha<sub>riv</sub>/an</i>	<i>6.9</i>	<i>20.5</i>	<i>8.8</i>
<i>fraction des émissions directes</i>	<i>%</i>	<i>0.85</i>	<i>1.4</i>	<i>4.1</i>
<b>Total des émissions</b>	<b>tonN-N<sub>2</sub>O/an</b>	<b>556</b>	<b>15.2</b>	<b>7399</b>
	<i>kgN-N<sub>2</sub>O/ha/an</i>	<i>1.54</i>	<i>1.43</i>	<i>1.0</i>



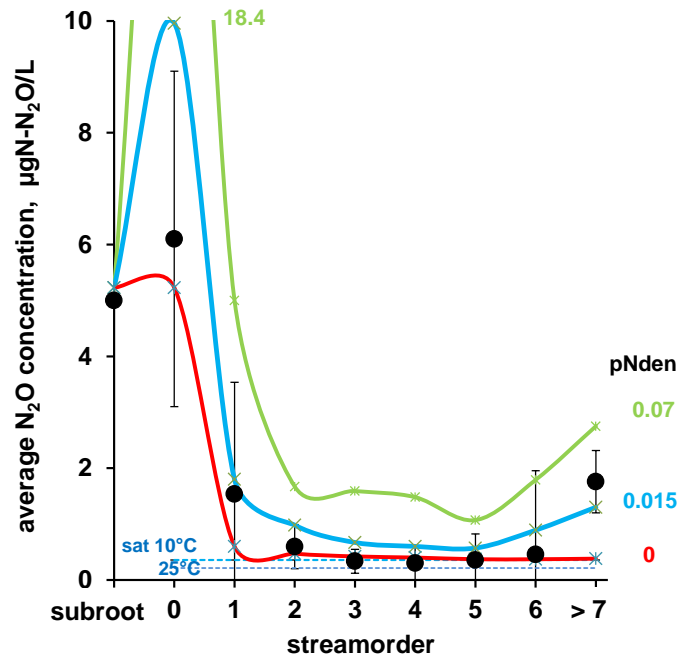


Figure 16. Concentration moyenne en  $N_2O$  dans le bassin versant et les tributaires de différents ordres de Strahler du réseau hydrographique de la Seine calculées par le modèle pour différentes valeurs du rapport  $N_2O/(N_2O+N_2)$  dans les produits de la dénitrification. Comparaison avec les mesures disponibles dans le bassin depuis 2012 (Garnier et al., 2009; Marescaux et al., 2018 et données non publiées). Le niveau de saturation en  $N_2O$  par rapport à la concentration atmosphérique est indiqué pour deux valeurs de température (ligne pointillée bleue).

Le budget complet des émissions directes et indirectes de  $N_2O$  à l'échelle du bassin de la Seine montre que les zones ripariennes représentent 17% des émissions directes, et les cours d'eau pour 4%. Les émissions indirectes représentent donc environ 20% des émissions totales du bassin (Tableau 2).

#### 1.4.5. Incertitudes sur les émissions indirectes de $N_2O$

Le modèle développé ici pour estimer les émissions de  $N_2O$  repose sur la calibration de deux paramètres : (i) le coefficient de transfert sol-atmosphère (kvs) et (ii) la fraction des produits de la dénitrification émise sous forme de  $N_2O$  (pNden). La signification et la valeur retenue de ces deux paramètres appellent quelques éléments de discussion.

L'émission de  $N_2O$  par les sols est le résultat de processus complexes et épisodiques qui dépendent de conditions transitoires dans un milieu très hétérogène (Saggar et al., 2013). Ceci explique la difficulté à mesurer et modéliser les émissions directes de  $N_2O$  par les sols. Le modèle présenté ici n'a pas cette ambition. Il s'appuie sur la connaissance supposée des émissions annuelles moyennes, obtenues soit par l'application d'un modèle dédié (tels que DNDC (Li et al. 1992; Beheydt et al. 2007), CENTURY-NGAS (Parton et al. 1996), NOE (Hénault et al. 2005), ou STICS (Besson et al. 2010)), soit par des mesures réalisées en chambre d'émission manuelles ou automatiques, soit encore par l'usage d'une relation empirique telle que celle proposée par Garnier et al. (2019). Il considère que le pool d'eau du sol qui génère les écoulements présente une inertie suffisante pour qu'il soit possible de définir une concentration moyenne en  $N_2O$  qui reflète les processus intégrés de production de  $N_2O$  par le sol. Un coefficient apparent de transfert sol-atmosphère (kvs, en m/h) est alors défini et calibré sur base d'observations locales disponibles. Les valeurs estimées de cette façon sur le Haut Loir et L'Orgeval sont assez concordantes autour d'une valeur de 0.0025 m/h (Tableau 3). Combinées avec la valeur du débit d'écoulement annuel (100 à 270 mm/an), cette valeur implique que 1-2% du flux de  $N_2O$  produit par les sols est transféré à l'hydrosphère plutôt qu'à l'atmosphère, ce qui limite évidemment cette contribution aux émissions indirectes.

La plus grande partie des émissions indirectes est donc constituée par les processus de dénitrification qui se déroulent durant le transfert des nitrates vers l'hydrosystème, dans les zones ripariennes et les cours d'eau. Le modèle calcule ces processus par de manière mécaniste, de façon bien établie et validée (Billen et al. 2018), avec cependant un paramètre additionnel, pNden, la fraction de  $N_2O$  dans les produits de la dénitrification, paramètre, supposé identique dans les zones humides et le réseau hydrographique et qui doit être calibré.

Les émissions de  $N_2O$  au cours du processus de dénitrification sont la conséquence d'un déséquilibre entre la vitesse de réduction du  $NO_3^-$  en  $N_2O$  et sa réduction complète en  $N_2$ . Un pH faible (Rochester, 2003; Simek et al. 2002; Simek & Cooper 2002) ou des températures élevées (Benoit et al. 2015) induisent des valeurs élevées du rapport  $N_2O/(N_2+N_2O)$  ratio. La revue de Rochester (2003), de même que les données de Hénault et al. (2005), suggèrent une relation robuste entre ce rapport et le pH, avec des valeurs proches de 0.01 à pH 7-8 s'élevant jusqu'à 0.75 à pH 4-5. Le problème de cette relation est qu'elle a été établie principalement sur base de travaux en laboratoire où le pH est manipulé. Dans la relation de Rochester (2003), seuls deux résultats concernent des mesures *in situ*, qui montrent un rapport  $N_2O/(N_2+N_2O)$  de 0.01 à pH 5.8 et 8.2 respectivement. Simek et al. (2002) souligne que le déséquilibre de l'activité microbienne ou enzymatique responsable des émissions importantes de  $N_2O$  lors du processus de dénitrification pourrait bien être transitoire, jusqu'au ré-ajustement des communautés ou de leurs processus enzymatiques. L'émission de  $N_2O$  à faible pH ou haute température serait alors le résultat d'une perturbation temporaire plutôt qu'un contrôle permanent par les conditions du milieu. En se limitant aux résultats publiés relatifs à des mesures *in situ* sans manipulation des échantillons de sol (utilisant des traceurs, ou la technique du blocage à l'acétylène sur des carottes de sol non perturbées), le rapport  $N_2O/(N_2+N_2O)$  varie encore de moins de 0.01 à 0.6, sans relation claire au pH ou à aucune variable environnementale (Denmead et al. 1979; Rudaz et al. 1999; Rochester 2003; Clement et al. 2002; Oeler et al. 2007; Scheer et al. 2009; Autret et al. 2019).

La valeur du paramètre pNden retenue dans nos simulations (0.015) se situe dans les valeurs faibles de cette gamme. Une analyse détaillée de la sensibilité du modèle à la valeur de ce paramètre a été réalisée (Figure 17). Pour une valeur nulle de pNden, les émissions indirectes de  $N_2O$  des zones riveraines se confondent avec celles, directes, du reste du bassin, tandis que les émissions du réseau hydrographique consistent uniquement dans l'évasion du  $N_2O$  transmis avec l'eau d'écoulement depuis les sols. Pour des valeurs croissantes de pNden, des émissions additionnelles ont lieu dans les zones riveraines et les rivières, à cause des processus de dénitrification qui s'y déroulent. Pour pNden = 0.015, ces émissions sont conformes à la distribution observée des concentrations. Des valeurs plus élevées du paramètre conduisent à des valeurs beaucoup plus élevées des concentrations et des émissions dans les zones riveraines et les cours d'eau qui ne sont pas conformes aux observations empiriques dans les bassins étudiés.

Les estimations d'émissions indirectes obtenues par le modèle pour le bassin de la Seine dans son ensemble sont conformes à celles publiées précédemment par Garnier et al. (2009) et Marescaux et al. (2018) sur base d'une approche de bilan empirique (Tableau 5). Elles ne contredisent pas les recommandations par défaut suggérées par l'IPCC. Aucune de ces estimations ne prend cependant en compte le rôle possible des lacs, réservoirs et étangs.

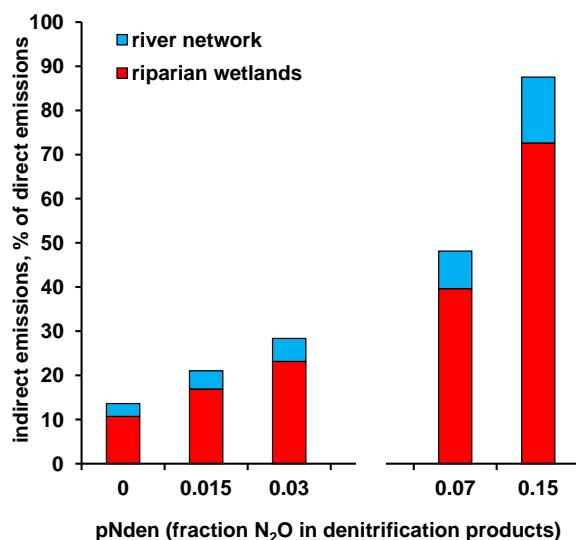


Figure 17. Analyse de sensibilité à la valeur du paramètre *pNden* de l'estimation des émissions de N<sub>2</sub>O par les processus ripariens et 'in stream' dans le bassin de la Seine.

Tableau 5. Bilan des émissions de N<sub>2</sub>O directes et indirectes dans le bassin de la Seine (cf. Garnier et al. (2009) et Marescaux et al. (2018) en comparaison de valeurs issues de cette étude).

tonnes-N <sub>2</sub> O/an	IPCC, 2006	Garnier et al. 2009	Marescaux et al. 2018	Cette étude
Emissions directes des sols du bassin	8250	10400	9000	6113
Total des émissions indirectes	1350	1050-1460		1286
% émissions indirectes par rapport aux émissions directes	16	10- 14	-	21
Emissions ripariennes	-	800-1000	-	1034
Emission du réseau hydrographique	-	100-200	240	252
Stations d'épuration	-	150-260 <sup>1</sup>	-	3.4 <sup>2</sup>

1. Emissions vers l'atmosphère à partir des steps

2. Apports aux rivières depuis les steps

L'estimation de la contribution des émissions indirectes aux émissions totale des deux bassins étudiés ici est beaucoup plus faible que celle suggérée par Turner et al. (2015) pour le Mississippi. Les deux bassins partagent le même type de substrat géologique, caractérisé par des roches sédimentaires riches en carbonates. Il ne peut être exclu que dans d'autres contextes géologiques, conduisant à des pH plus acides dans les sols et les eaux, des valeurs plus élevées du paramètre *pNden* puissent s'appliquer, conduisant à des émissions indirectes beaucoup plus significatives.

## 2. Les transferts de phosphore

La faible mobilité du phosphore, fortement retenu par adsorption sur les minéraux du sol, fait que le mécanisme principal responsable des apports diffus de phosphore vers les eaux de surface est l'érosion des sols. Les pratiques agricoles contrôlent donc les apports diffus de phosphore de deux façons : d'une part en ce qu'elles favorisent ou non l'intensité de l'érosion (et les sols arables sont de ce point de vue beaucoup plus soumis à l'érosion que les sols prairiaux, ou couverts en permanence), d'autre part en ce qu'elles modifient sur le long terme le contenu en phosphore des sols érodés (les excédents de fertilisation phosphorés s'accumulant sur le long terme dans les sols agricoles).

### 2.1. Le contenu en phosphore des sols agricoles

Tout comme le bilan (ou surplus) d'azote, le bilan phosphore des sols arables se définit par la différence entre les apports de P au sol et les sorties liées à l'exportation par la récolte. Il peut être évalué par la méthode GRAFS (Le Noë et al., 2017) à partir des statistiques de production agricoles. Une chronique de ces bilans a été établie sur la période 1850-2015 (Le Noë et al., 2018) à l'échelle de 33 régions agricoles françaises. Les données relatives au bassin de la Seine sont présentées sur la figure 18. Les bilans phosphore des sols arables sont souvent négatifs au début du XIXe siècle, malgré un transfert de fertilité depuis les prairies permanentes à travers les déjections animales issues du pâturage. Ils deviennent positifs avec l'introduction de la fertilisation minérale. La période des « Trente Glorieuses » conduit à des bilans phosphore très largement excédentaires. Ces bilans diminuent fortement à partir des années 1980 et sont même négatifs depuis 1990.

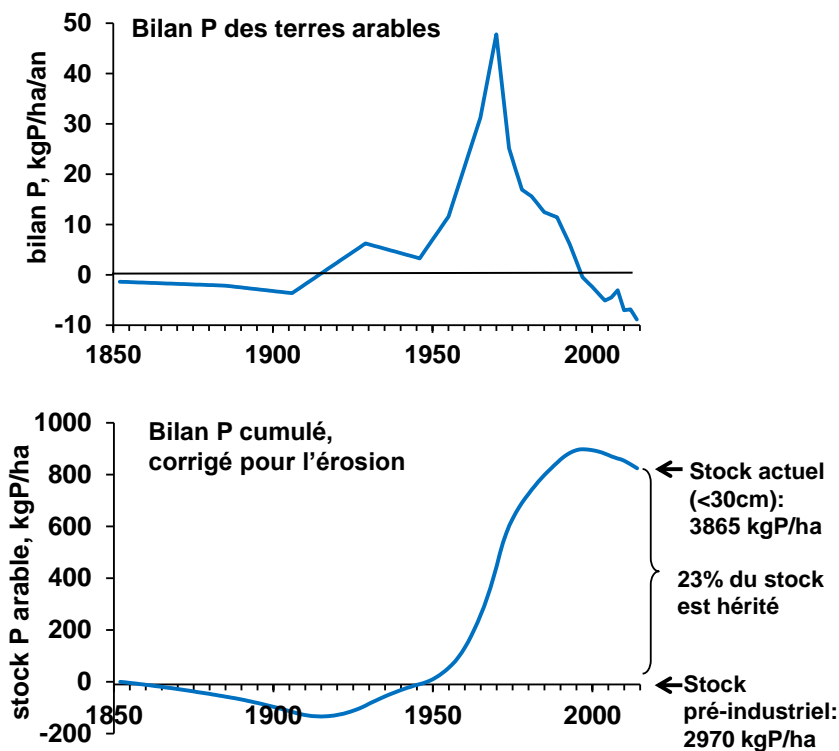


Figure 18: a) Evolution du bilan P des terres arables dans le bassin de la Seine. b) Cumul du phosphore apporté aux sols arables en surplus de l'exportation par la récolte et des pertes par érosion depuis 1850, exprimé en concentration dans les 30 premiers cm de sol.

L'estimation des bilans annuels des apports et des sorties de phosphore et des taux d'érosion nette à l'échelle régionale (voir plus loin) permet de calculer les bilans cumulés du phosphore ajouté au stock des sols arables, corrigés des pertes par érosion au cours de la période 1850-2014. La figure 18b montre le résultat de ce calcul pour le bassin de la Seine. Au total, depuis 1850, ce sont des quantités importantes de phosphore en surplus de l'exportation par la récolte et des pertes érosives, qui se sont accumulées dans les sols arables.

Traduit en concentration de P dans les 30 premiers cm de la colonne de sol, ces apports cumulés représentent 100-à 800 gP/kgsoil selon les régions du bassin.

En comparant avec le contenu moyen en phosphore total actuellement observé dans les 30 premiers cm des sols arables du bassin tels qu'estimés à partir des données spatialisées publiées par Delmas et al. (2015) (Figure 19a), on peut estimer la part héritée de ce stock actuel (Figure 19b). Ces données révèlent que les stocks de phosphore accumulés dans les terres arables sont constitués pour une part significative, variant selon les régions entre 7 et 80 %, de l'héritage d'une fertilisation exogène excédentaire appliquée depuis la fin du XIXe siècle et plus particulièrement au cours des 30 années d'après-guerre.

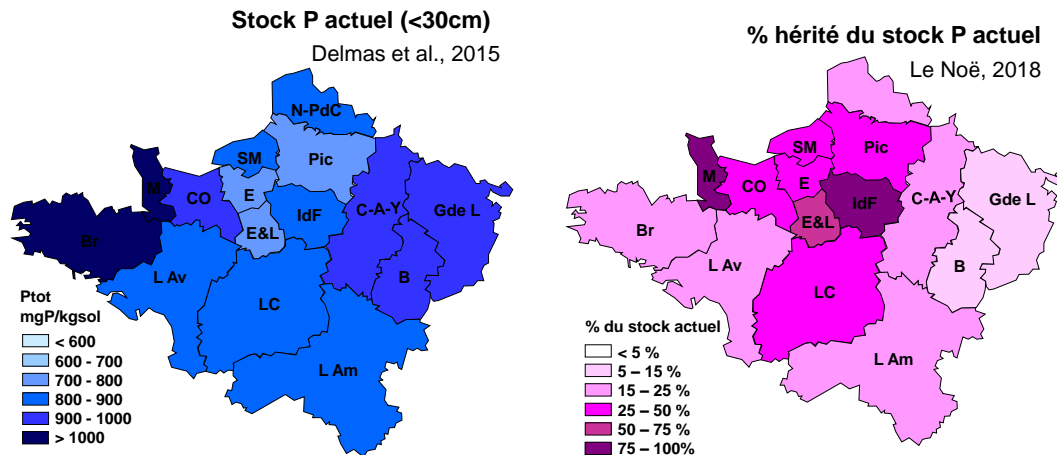


Figure 19 : a) Stock de P actuel dans les terres arables du bassin de la Seine (Delmas et al., 2015). b) Part héritée en % du stock actuel de phosphore dans les sols agricoles.

## 2.2. Les flux érosifs net de phosphore vers le réseau hydrographique

Jusqu'ici, les travaux disponibles sur l'érosion des sols évaluaient l'érosion brute (par ex. Cerdan, 2010) qui conduit souvent à une redistribution du matériel érodé à l'échelle du paysage, sans exportation réelle vers l'hydrosystème. Le passage par la calibration d'un « sediment delivery ratio », rapport entre la charge sédimentaire exportée par les cours d'eau et l'érosion brute du bassin versant (Delmas et al., 2009) était alors nécessaire pour évaluer, encore qu'avec beaucoup d'incertitude, l'érosion nette. Le modèle WATEM/SEDEM de Borelli et al. (2018) (European Soil Data Centre-European Commission-Joint Research Centre) fournit pour la première fois des données de flux érosifs net moyen pluriannuels spatialisés à l'échelle européenne avec une résolution de 100 m (Figure 20). L'intégration de ces flux par bassins versants élémentaires a permis d'estimer un flux total d'apport de matériel érodé au réseau hydrographique

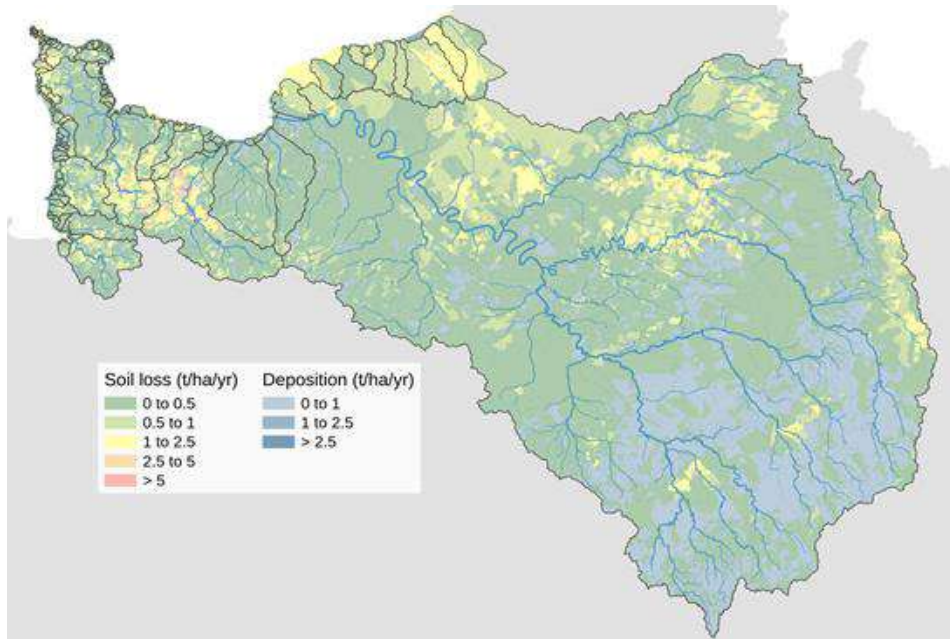


Figure 20: Bilan des flux annuels érosifs nets (WaTEM-SEDEM) par bassins versants élémentaires du territoire de l'AESN (en t/ha/an).

Ces flux érosifs nets ont été séparés et convertis en concentrations de MES apportées par les flux d'eau de surface et sub-surface et les flux d'eau phréatiques, via les données SAFRAN-ISBA-MODCOU (SIM) qui fournissent les flux d'eau infiltrés et ruisselés annuels moyens sur la période 1970-2000 (Figure 21). On considère que 90 % des flux érosifs de MES accompagnent les écoulements de surface et sub-surface, contre 10 % pour les flux phréatiques.

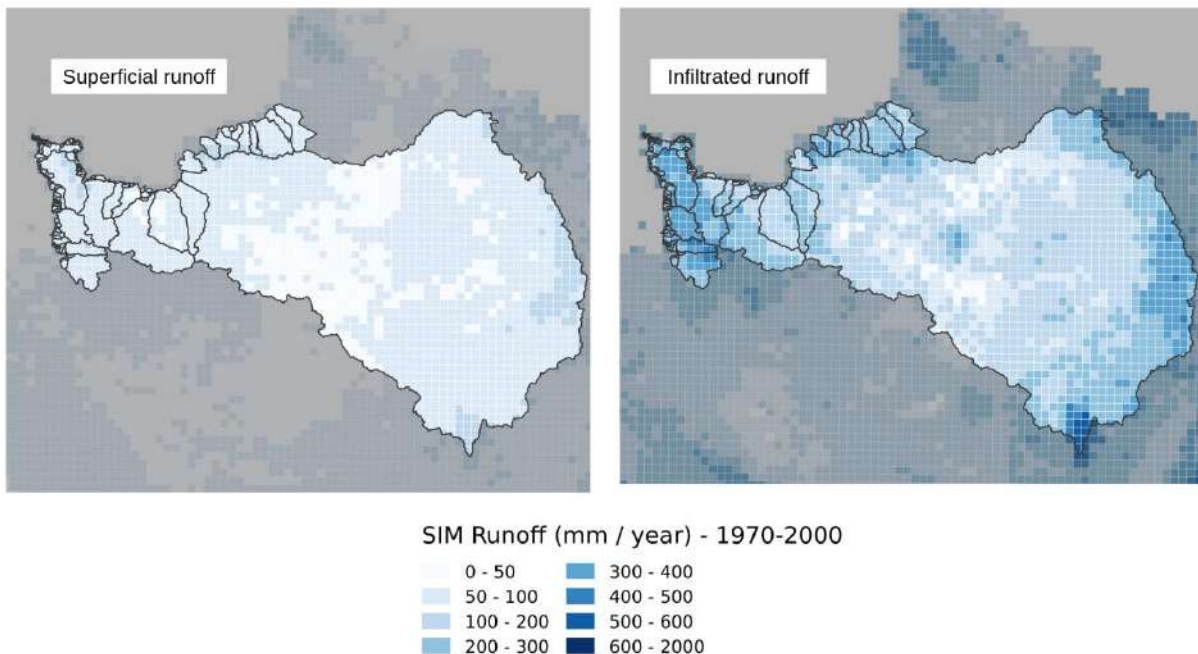


Figure 21 : Écoulements de sub-surface (superficial runoff) et phréatique (infiltrated runoff) sur la période 1970-2000 calculé par SIM par maille SAFRAN (en mm/an).

A ces concentrations en MES, peuvent être attribuées les teneurs en phosphore des sols des bassins versants élémentaires correspondants. Ces teneurs en phosphore proviennent de la base de données produite par Delmas et al. (2015) (Figure 22), qui fournit les concentrations en P total des sols, issus des données du



RMQS (réseau de mesure de la qualité des sols, ([www.gissol.fr/tag/rmqs](http://www.gissol.fr/tag/rmqs)) pour l'ensemble de la France métropolitaine avec une résolution de 50m.

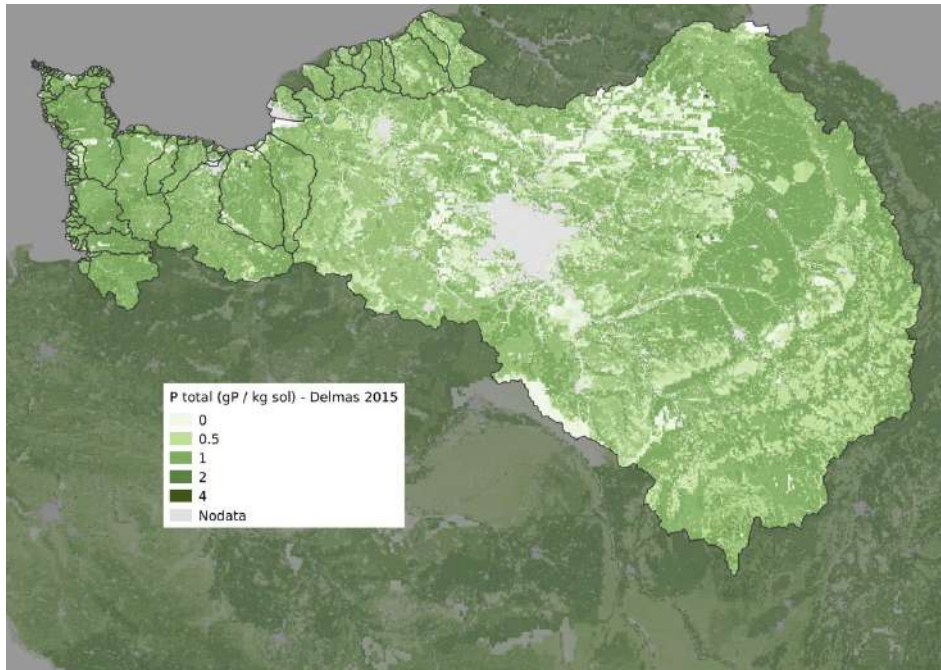


Figure 22 : Contenu des sols en phosphore total (Delmas et al. 2015) (en kgP/kg de sol). Il s'agit des mêmes données que dans la figure 19, mais avec une plus haute résolution spatiale.

Les flux de phosphore diffus qui atteignent chaque masse d'eau de surface (MESU) en moyenne annuelle au cours de la période 2010-2016 sont représentés à la figure 23. Aucun effet du passage à travers la zone riparienne n'est pris en compte dans le cas du phosphore.

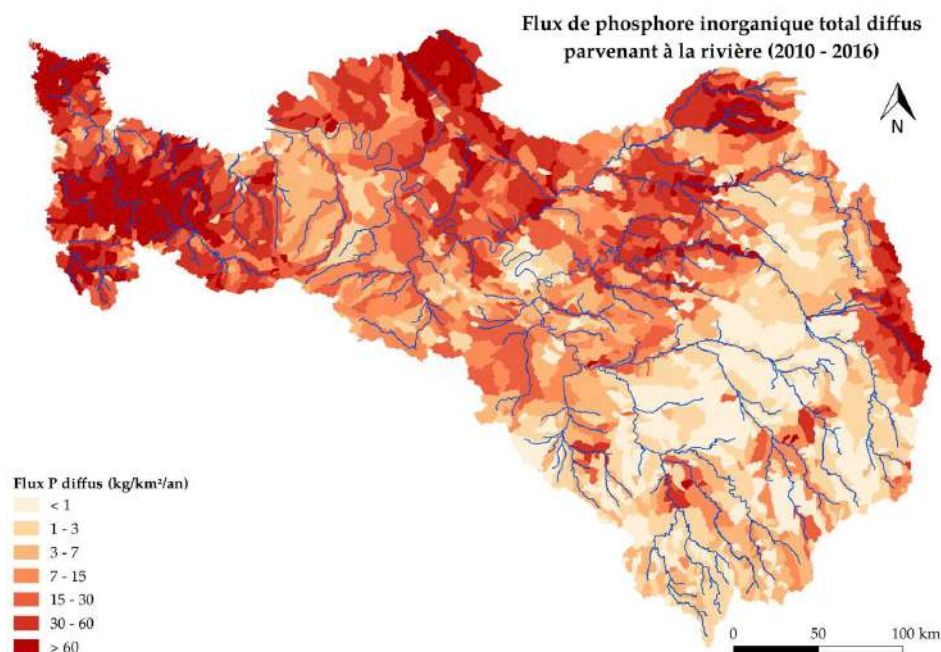


Figure 23 : Flux de phosphore d'origine diffuse apporté aux masses d'eau de surface en moyenne annuelle au cours de la période 2010-2016 (en kgP/km²/an).



Cette carte est à comparer avec celle de la figure 20 montrant la distribution des valeurs nettes d'érosion dans le bassin. Les régions sujettes à forte érosion comme la Normandie ou l'Oise sont également les plus émettrices de phosphore diffus. A contrario, les régions de faible érosion, comme la Champagne, sont les régions les moins émettrices de phosphore diffus vers les cours d'eau. La figure 24 présente le phosphore diffus parvenant aux cours d'eau et exprimée en concentration (mgP/l).

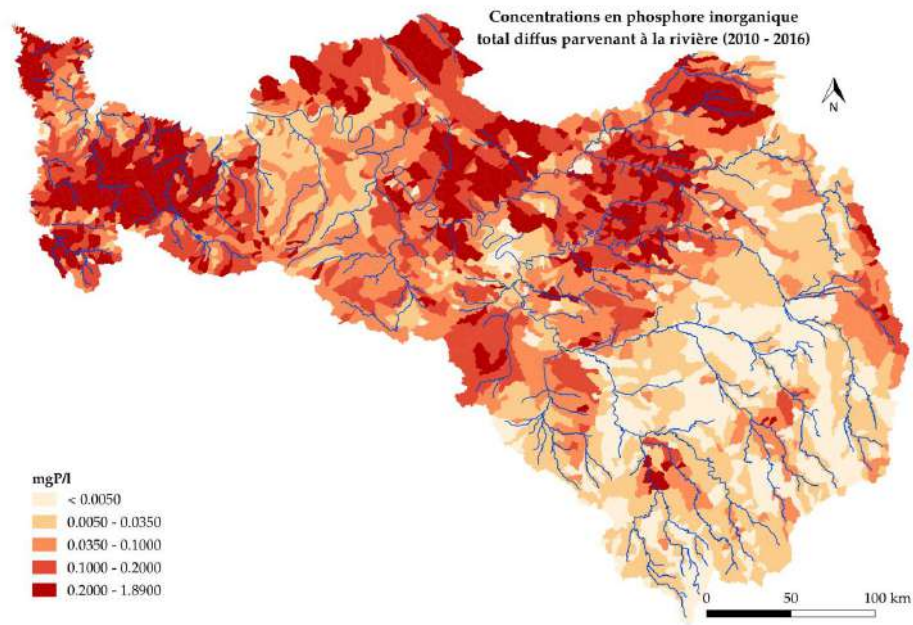


Figure 24: Concentrations de phosphore d'origine diffuse apportées aux masses d'eau de surface en moyenne annuelle au cours de la période 2010-2016 (en mgP/l).

### 3. Les apports ponctuels d'azote et de phosphore

Au flux diffus de nutriments issus du lessivage et de l'érosion des sols, s'ajoutent, dans le réseau hydrographique les apports ponctuels en azote et phosphore provenant des rejets d'eau usée par les stations d'épuration et les industries. Nous faisons ici le point sur l'importance de ces flux, à partir des données transmises par l'Agence de l'Eau Seine Normandie.

#### 3.1. Apports issus des stations d'épuration

Les apports issus des stations d'épuration ont été calculés pour l'année 2015 à partir du fichier «*pression macropolluants\_STEU collectivités\_2015.xlsx*» transmis par l'Agence début juillet 2018. La distribution spatiale des pressions ponctuelles issues des stations d'épuration est présentée dans les deux cartes (Figure 25 pour l'azote et Figure 26 pour le phosphore). Sur ces cartes, les pressions sont rapportées à la surface de la masse d'eau. Les pressions sont ainsi exprimées en kgN/km<sup>2</sup>/an et en kgP/km<sup>2</sup>/an, pour l'année 2015.

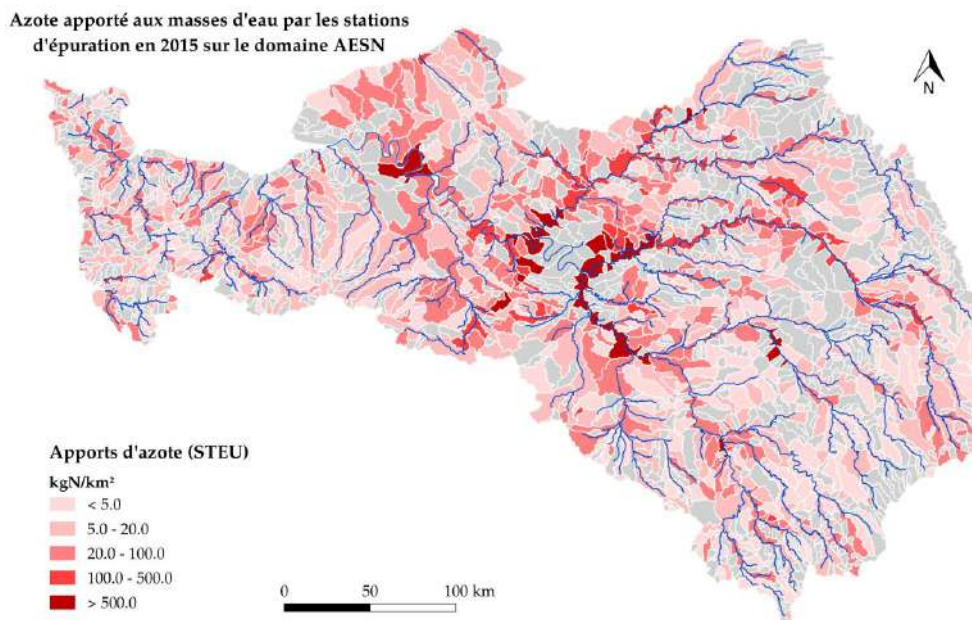


Figure 25 : Flux d'azote (en kgN/km<sup>2</sup>/an) apporté aux masses d'eau sur le domaine AESN par les STEU en 2015.

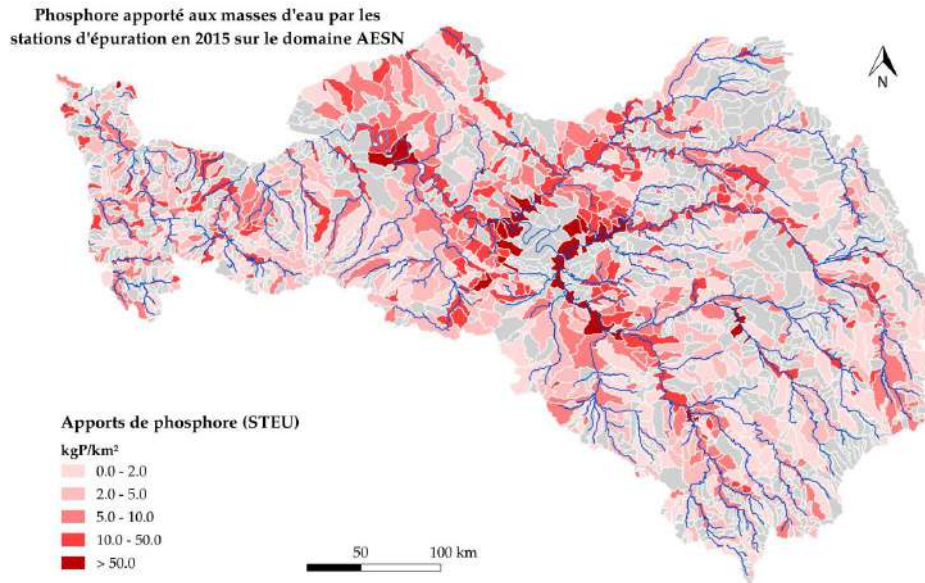


Figure 26 : Flux de phosphore (en kgP/km<sup>2</sup>/an) apporté aux masses d'eau sur le domaine AESN par les STEU en 2015.

### 3.2. Apports issus des industries

Les apports ponctuels issus des industries sont présentés dans les deux cartes suivantes, pour l'azote (Figure 27) et le phosphore (Figure 28) respectivement. Les pressions industrielles sont aussi exprimées en kgN/km<sup>2</sup>/an et kgP/km<sup>2</sup>/an pour l'année 2016 sur ces deux cartes. Les cartes montrent bien la concentration plus importante des rejets industriels dans la partie aval du bassin, en particulier dans le secteur de l'estuaire de la Seine.

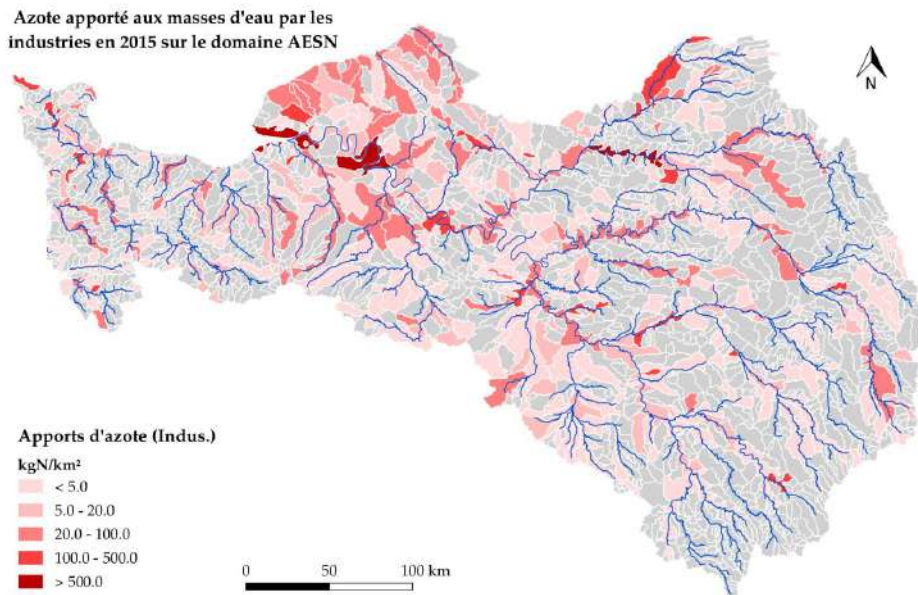


Figure 27 : Flux d'azote apporté aux masses d'eau sur le domaine AESN par les industries en 2016.

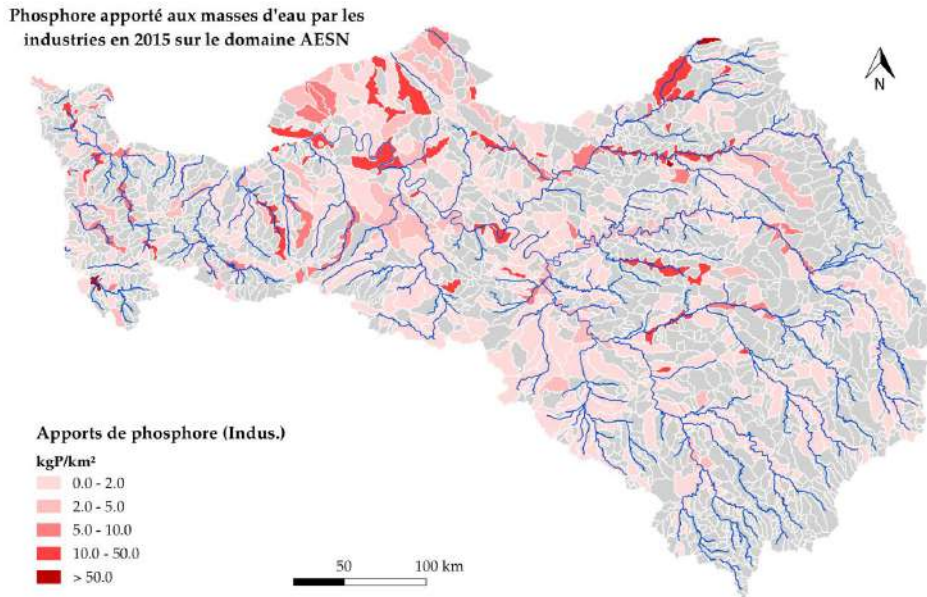


Figure 28 : Flux de phosphore apporté aux masses d'eau sur le domaine AESN par les industries en 2016.

### 3.3. Bilan des apports ponctuels

Le total des apports ponctuels issus respectivement des stations d'épuration et des industries, pour tout le domaine AESN et pour le bassin de la Seine à Poses sont rassemblées au tableau 6.

Tableau 6 : Bilan 2015-2016 des apports ponctuels aux masses d'eau de surface pour le bassin AESN et pour le bassin de la Seine à Poses.

Flux en ktonN/an	tout AESN	Seine à Poses
Charge amont des steps	72.1	67.0
Charge émise par les steps après traitement	20.9	20.5
Charge émise par les industries après traitement	1.8	0.99
total	22.7	21.5

Flux en ktonP/an	tout AESN	Seine à Poses
Charge amont des steps	8.33	7.68
Charge émise par les steps après traitement	1.40	1.29
Charge émise par les industries après traitement	0.13	0.07
total	1.53	1.26

Les chiffres montrent

- (1) Le faible poids des rejets industriels directs par rapport aux collectivités dans la charge totale émise.
- (2) Un rendement d'épuration de la charge brute des STEPs de 70 % en ce qui concerne l'azote, et de 83 % en ce qui concerne le phosphore.



## 4. Conclusion : Bilan N et P à l'échelle du bassin de la Seine à Poses

La modélisation d'ensemble de la cascade de l'azote et du phosphore à travers le continuum sol-hydrosystème rend possible l'établissement d'un bilan complet des processus de transferts et de transformations de ces éléments dans le territoire des bassins versant. Il permet de mettre en évidence les contributeurs les plus importants à la charge présente à l'exutoire, ainsi que d'évaluer le rôle des processus de rétention ou d'élimination qui la réduisent.

### 4.1. Bilan de l'azote

Le bilan d'azote (Figure 29) montre la prédominance du lessivage des sols agricoles, essentiellement sous forme de nitrate, dans les apports au réseau hydrographique. Les surfaces non agricoles y contribuent pour moins de 30 %, bien qu'elles occupent une surface supérieure à 50 % de la surface du bassin. Les zones humides ripariennes éliminent, avant qu'elle n'atteigne les cours d'eau, 18 % des apports diffus de nitrates. Les apports ponctuels, fortement abattus par l'épuration en station d'épuration (dont l'efficacité est globalement de 54 %) représentent 26 % des apports totaux aux eaux de surface. La dénitrification benthique en rivière ne représente que 7 % de la charge totale. C'est au final 1753 kgN/km<sup>2</sup>/an qui sont exportés à l'exutoire du bassin, soit 80 % des pertes diffuses et ponctuelles vers l'hydrosystème.

Les sols eux-mêmes représentent un filtre très efficace, puisqu'ils ne laissent passer en lixiviation que 43% du surplus agricole.

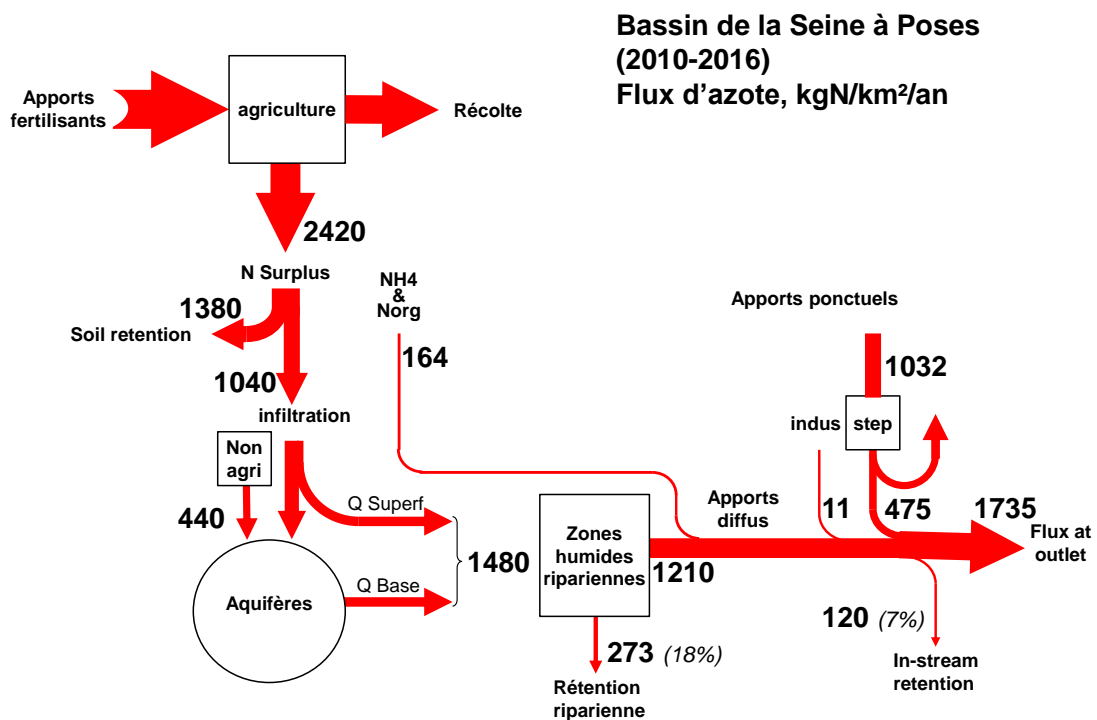


Figure 9 : Bilan d'azote du bassin de la Seine à Poses, pour la période 2010-2016.

## 4.2. Bilan du phosphore

Le bilan du phosphore (Figure 30) se distingue beaucoup de celui de l'azote. L'érosion des sols (et tout particulièrement des sols arables) constitue la source principale des apports diffus au réseau hydrographique. Ces apports ne sont pas en relation directe avec les pratiques agricoles actuelles. Ils reflètent plutôt le stock de phosphore présent dans la couche superficielle du sol, qui lui-même est pour partie importante le résultat d'un héritage des pratiques agricoles anciennes. Actuellement ces pratiques aboutissent plutôt à réduire lentement le stock considérable de phosphore accumulé dans les sols.

Même si l'efficacité d'abattement du phosphore des eaux usées par le parc de stations d'épuration est supérieure à 75%, les apports ponctuels restent, à l'échelle du bassin de la Seine du même ordre de grandeur que les apports diffus.

La rétention dans le réseau hydrographique, essentiellement constituée par le dépôt de phosphore particulaire dans les sédiments des rivières ou de leurs annexes hydrauliques, représente 33 % de la charge totale qui lui parvient.

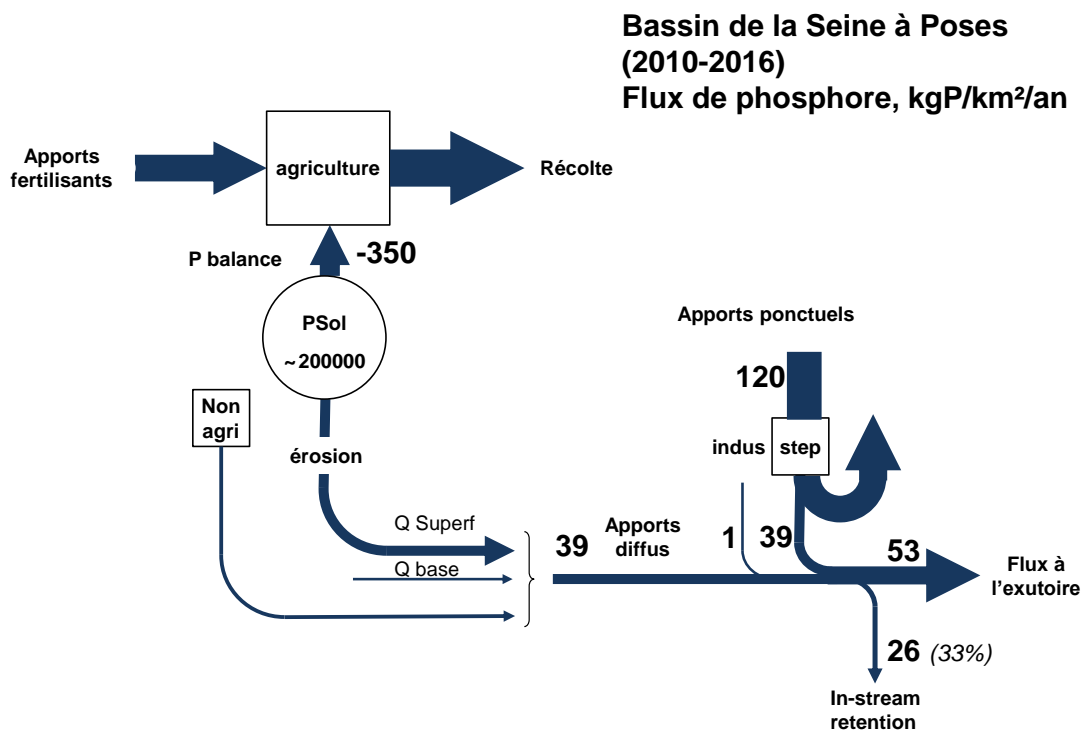


Figure 10 : Bilan du phosphore du bassin de la Seine à Poses, pour la période 2010-2016.

## Bibliographie

- Autret B, Mary B, Gréhan E, Ferchaud F, Grandeau G, Rakotovololona L, Bertrand M, Beaudoin N (2019) Can alternative cropping systems mitigate nitrogen losses and improve GHG balance? Results from a 19-yr experiment in Northern France. *Geoderma* 342:20–33. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.01.039>
- Anderson TR, Goodale CL, Groffman PM, Walter MT (2014) Assessing denitrification from seasonally saturated soils in an agricultural landscape: a farm scale mass-balance approach. *Agr Ecosyst Environ* 189:60–69
- Anglade J. (2015) : Agriculture et qualité des ressources en eau dans le bassin de la Seine. Caractérisation des pratiques et applications territorialisées, PhD Univ. Paris 6 (UPMC), ed Géosciences et Ressources Naturelles, 286 p + annexes.
- Benoit M., Garnier J., Billen G. (2014). Nitrous oxide production from nitrification and denitrification in agricultural soils: determination of temperature relationships in batch experiments *Processes in Biochem.* DOI: 10.1016/j.procbio.2014.10.013
- Benoit M, Garnier J, Billen G, Tournebize J, Gréhan E, Mary B (2015). Nitrous oxide emissions and nitrate leaching in an organic and a conventional cropping system (Seine basin, France) *Agriculture, Ecosystems and Environment* 213 (2015) 131–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2015.07.030>
- Benoit M, Garnier J, Billen G (2015). Temperature dependence of nitrous oxide production of a luvisolic soil in batch experiments. *Process Biochemistry* 50 :79–85
- Berthier L, Bardy M, Chenu JP, Guzmova L, Laroche B, Lehmann S, Lemercier B, Martin M, Mérot P, Squidant H, Thiry E, Walter C (2014) Enveloppes des milieux potentiellement humides de la France métropolitaine. Notice d'accompagnement. Programme de modélisation des milieux potentiellement humides de France, Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie. <http://geowww.agrocampus-ouest.fr/web/?p=1538>
- Beven KJ & Kirby MJ (1979). A physically based, variable contributing area model of basin hydrology. *Hydrol Sci Bull.* 24: 43-69.
- Beheydt, DP, Boeckx, S, Sleutel, C, Li, and O. Van Cleemput. 2007. Validation of DNDC for 22 long-term N<sub>2</sub>O field emission measurements. *Atmospheric Environment* 41:6196-6211. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04003
- Besson, C., Mary, B., Leonard, J., Roussel, M., Grehan, E., Gabrielle, B., 2010. Modelling soil compaction impacts on nitrous oxide emissions in arable fields. *European Journal of Soil Science* 61, 348–363. doi:10.1111/j.1365-2389.2010.01243.x
- Billen, G. & Garnier, J. (2000). Nitrogen transfer through the Seine drainage network: a budget based on the application of the RIVERSTRAHLER Model. *Hydrobiologia* 410: 139-150.
- Billen G, Ramarson A, Thieu V, Théry S, Silvestre M, Pasquier C, Hénault C, Garnier J. (2018). Nitrate retention at the river–watershed interface: a new conceptual modeling approach. *Biogeochemistry* 139:31-51. DOI : 10.1007/s10533-018-0455-9
- Borrelli P, Van Oost K, Meusburger K, Alewell B, Lugato E, Panagos P. (2018). A step towards a holistic assessment of soil degradation in Europe: Coupling on-site erosion with sediment transfer and carbon fluxes. *Environmental Research* 161:291-298.
- Corazza, M., Bergamaschi, P., Vermeulen, A. T., Aalto, T., Haszpra, L., Meinhardt, F., O'Doherty, S., Thompson, R., Moncrieff, J., Popa, E., Steinbacher, M., Jordan, A., Dlugokencky, E., Brühl, C., Krol, M.



and Dentener, F. (2011). Inverse modelling of European N<sub>2</sub>O emissions: assimilating observations from different networks, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2381–2398, doi:10.5194/acp-11-2381-2011, 2011.

Clément JC, Pinay G and Marmonier P (2002). Seasonal Dynamics of Denitrification along Topohydrosequences in Three Different Riparian Wetlands. *J. Environ. Qual.* 31:1025–1037

Crutzen, P., A. Mosier, K. Smith, and W. Winiwarter (2008), N<sub>2</sub>O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuel, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 389–395

Curie F, Gaillard S, Ducharne A, Bendjoudi H (2007) Geomorphological methods to characterizes wetlands at the scale of the Seine watershed. *Sci Total Environ* 375:59–68

Davidson EA (2009) The contribution of manure and fertilizer N to atmospheric nitrous oxide since 1860. *Nature Geoscience* 2: 659-662

Delmas, M., Cerdan, O., Mouchel, J.M., Garcin, M., 2009. A method for developing a large-scale sediment yield index for European river basins. *J. Soils Sediments* 9,613–626.

Delmas M, Saby N, Arrouays D, Dupas R, Lemercier B, Pellerin S, Gascuel-Oudou C. (2015). Explaining and mapping total phosphorus content in French topsoils. *Soil Use and Management.* 31:259-269.

Denmead OT, Freney JR, Simpson JR (1979) Nitrous oxide emission during denitrification in a flooded field. *Soil Science Society of America Journal* 43, 716-718

Justes e., Beaudoin N., Bertuzzi P., Charles R., Constantin J., Dürr C., Hermon C., Joanon A., Le Bas C., Mary B., Mignolet C., Montfort F., Ruiz L., Sarthou J.P., Souchère V., Tournebize J., Savini I., Rechauchère O. (2012) : Réduire les fuites de nitrate au moyen de cultures intermédiaires: conséquences sur les bilans d'eau et d'azote, autres services écosystémiques. *Expertise collective INRA, France*, 60 p.

Garnier J., Cébron A., Tallec G., Billen G., Sebilo M, Martinez A. (2006). Nitrogen behaviour and nitrous oxide emission in the tidal Seine River estuary (France) as influenced by human activities in the upstream watershed. *Biogeochemistry.* 77: 305–326

Garnier J, Billen G and Cébron A (2007). Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): impact of waste water release on oxygenation and N<sub>2</sub>O emission. *Hydrobiologia.* 588: 291-302.

Garnier, J., G. Billen, A. Martinez, E. Mounier, M. Silvestre, G. Vilain, F. Toche. (2009). Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in the Seine river and basin: observations and budgets. *Agriculture, Ecosystems and Environment.* 133: 223-233

Garnier J, Le Noë J, Marescaux A, Sanz-Cobena A, Lassaletta L, Silvestre M, Thieu V, Billen G. (2019). Long-term changes in greenhouse gas emissions from French agriculture and livestock (1852–2014): from traditional agriculture to conventional intensive systems. *Science of the Total Environment.* 660: 1486-1501. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.048

Grossel, A. et al. (in prep). Indirect emissions of nitrous oxide in a cropland watershed presenting contrasted hydrology in Central France.

Hénault C, Bizouard F, Laville P, Gabrielle B, Nicoulaud B, Germon JC and Cellier P. (2005). Predicting in situ soil N<sub>2</sub>O emission using NOE algorithm and soil database. *Global Change Biology* (2005) 11, 115–127, doi: 10.1111/j.1365-2486.2004.00879.x

- Hill A.R., Devito K.J., Campagnolo S. and Sanmugadas K. (2000). Subsurface denitrification in a forest riparian zone: Interactions between hydrology and supplies of nitrate and organic carbon. *Biogeochemistry* 51: 193–223.
- IPCC (2006). N<sub>2</sub>O Emissions from Managed Soils, and CO<sub>2</sub> Emissions from Lime and Urea Application. AFOLU, vol.4. 54 pp (Chapter 11). , Intergovernmental Panel on Climate Change.
- IPCC (2019) Hergoualc’h, K., Akiyama, H., Bernoux, M., Chirinda, N., Del Prado, A., Kasimir, A., MacDonald, D., Ogle, S., Regina, K., van der Weerden, T., 2019. 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 5, Chapter 11: N<sub>2</sub>O emissions from managed soils, and CO<sub>2</sub> emissions from lime and urea application. Technical Report. Technical Report 4-88788- 032-4, Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Le Noë J, Billen G, Garnier J (2017). How the structure of agro-food systems shapes nitrogen, phosphorus, and carbon fluxes: the Generalized Representation of Agro-Food System applied at the regional scale in France. *Science of the Total Environment* 586: 42–55.
- Le Noë J, Billen G, Esculier F & Garnier J. (2018) Long-term socioecological trajectories of agro-food systems revealed by N and P flows in French regions from 1852 to 2014. *Agr Ecosyst Env.* 265: 132-143. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.039>
- Marescaux A, Thieu V, Garnier J (2018). Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France. *Science of the Total Environment* 643: 247–259
- Oehler F, Bordenave P, Durand P (2007). Variations of denitrification in a farming catchment area. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 120 (2007) 313–324
- Parton WJ, Mosier AR, Ojima DS et al. (1996) Generalized model for N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O production from nitrification and denitrification. *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 401–412.
- Raymond PA, Zappa CJ, Butman D, Bott TH, Potter J, Mulholland P, Laursen AE, McDowell WH, Newbold D. (2012). Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments* 2 : 41-53 . doi : 10.1215/21573689-1597669
- Reay DS, Davidson EA, Smith KA, Smith P, Melillo JM, Dentener Fand Crutzen PJ (2012) Global agriculture and nitrous oxide emissions. *Nature Climate Change.* 2. DOI: 10.1038/NCLIMATE1458
- Rochester I J (2003) Estimating nitrous oxide emissions from flood-irrigated alkaline grey clays. *Australian Journal of Soil Research*, 41: 197–206
- Rodrigues PPGW, Barnes J, Upstill-Goddard R (2007). Simulating estuarine nitrous oxide production by means of a dynamic model. *Mar Poll Bull* 54:164-172.
- Rudaz, AO, Walti, E, Kyburz, G et al. (1999). Temporal variation in N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> fluxes from a permanent pasture in Switzerland in relation to management, soil water content and soil temperature. *Agric. Ecosyst. Environmt* 73 : 83-91
- Saggar S, Jha N, Deslippe J, Bolan NS, Luo J, Giltrap DL, Kim DG, Zaman M, Tillman RW (2013). Denitrification and N<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> production in temperate grasslands: Processes, measurements, modelling and mitigating negative impacts. *Sci Tot Envir* 465: 173-194
- Scheer, C. Wassmann, R. Butterbach-Bahl, K et al. (2009) The relationship between N<sub>2</sub>O, NO, and N<sub>2</sub> fluxes from fertilized and irrigated dryland soils of the Aral Sea Basin, Uzbekistan *Plant & Soil.* 314: 273-283

- Simek M, Jisova L & Hopkins DW (2002). What is the so-called pH-optimum of denitrification? *Soil Biology and Biogeochemistry* 34:1227-1234.
- Sebilo, M., Billen, G., Grably, M., Mariotti, A. (2003). Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system. *Biogeochemistry*, 63: 35-51.
- Syakila, A. & Kroeze, C. (2011) The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measure. Manage.* 1, 17–26.
- Talleg G., Garnier J., Billen G., Gousailles M. (2006). Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: Effect of oxygenation level. *Water Research*. 40: 2972-2980
- Talleg G., Garnier J., Billen G., Gousailles M. (2008). Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. *Bioresource Technology* 99: 2200–2209
- Turner PA, Griffis TJ, Lee X, BakerJM, Venterea RT, and Wood JD (2015). Indirect nitrous oxide emissions from streams within the US Corn Belt scale with stream order. *PNAS* [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1503598112](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1503598112)
- Vilain, G., Garnier, J., Talleg, G., and Cellier, P (2010). Effect of slope position and land use on nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emissions (Seine Basin, France), *Agr. Forest Meteorol.*, 150, 1192–1202.
- Vilain, G., Garnier, J., Talleg, G., and Tournebize, J. (2011). Indirect N<sub>2</sub>O emissions from shallow groundwater in an agricultural catchment (Seine Basin, France), *Biogeochemistry*, doi:10.1007/s10533-011-9642-7.
- Vilain, G., Garnier, J., Passy, P., Silvestre, M. and Billen, G. (2012). Budget of N<sub>2</sub>O emissions at the watershed scale: role of land cover and topography (the Orgeval basin, France). *Biogeosciences*, 9, 1085–1097, 2012
- Weier, K.L., Doran, J.W., Power, J.F., Walters, D.T., 1993. Denitrification and the dinitrogen nitrous-oxide ratio as affected by soil–water, available carbon, and nitrate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 571, 66–72.



## **Dynamique du carbone dans le continuum aquatique : quantification des sources, modélisation et bilans à l'échelle de la Seine.**

Audrey Marescaux<sup>1,2</sup>, Vincent Thieu<sup>1,2\*</sup>, Nathalie Gypens<sup>3</sup>, Goulven G. Laruelle<sup>4</sup>, Marie Silvestre<sup>2</sup>, Josette Garnier<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Université, CNRS, EPHE, Institut Pierre Simon Laplace FR 636, UMR 7619 METIS, Paris, France

<sup>2</sup> Sorbonne Université, CNRS, Fédération Ile-de-France de Recherche sur l'Environnement FR3020, Paris, France

<sup>3</sup> Université Libre de Bruxelles, Ecologie des Systèmes Aquatiques, Brussels, Belgium

<sup>4</sup> Université Libre de Bruxelles, Department of Geoscience, Environment & Society, Brussels, Belgium

\* [vincent.thieu@sorbonne-universite.fr](mailto:vincent.thieu@sorbonne-universite.fr)

### **Résumé**

Les eaux continentales ont été reconnues comme une composante active du cycle du carbone où les transformations et les transports sont associés au dégazage du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Afin d'estimer le devenir du carbone dans le continuum aquatique, nous proposons une approche de modélisation en formalisant un module de carbone inorganique intégré au modèle biogéochimique pyNuts-Riverstrahler. Notre approche a été mise en œuvre sur la Seine (France) impactée par l'homme. Les contraintes diffuses et ponctuelles du modèle ont été caractérisées par des mesures de terrain dans les eaux souterraines et les stations d'épuration des eaux usées et, par l'exploration des bases de données existantes. Sur la période étudiée (2010-2013), la moyenne annuelle des émissions de CO<sub>2</sub> par l'hydrosystème a été estimée par simulation à  $364 \pm 99$  Gg C an<sup>-1</sup>. Les simulations du carbone inorganique dissous, de l'alcalinité totale, du pH et des concentrations de CO<sub>2</sub> ont montré une bonne concordance avec les observations, et la variabilité saisonnière a pu être reproduite. Le métabolisme dans le réseau hydrographique de la Seine a mis en évidence l'importance des activités benthiques dans les petits cours d'eau d'amont tandis que les activités planctoniques étaient principalement observées en aval dans les plus grandes rivières. La sursaturation en CO<sub>2</sub> de l'hydrosystème par rapport aux concentrations atmosphériques a été démontrée. Le dégazage est le plus important dans les petits cours d'eau d'amont, tandis que des pics de concentration sont simulés en aval de l'effluent de la plus grande station d'épuration du bassin. Des simulations couplées au modèle d'estuaire C-GEM montrent également que 23% des émissions aquatiques de CO<sub>2</sub> se produisent dans cette partie avale très réactive qui contribue de manière significative à la cascade du carbone le long du continuum terre-mer.

---

Pour citer cet article : Marescaux A., Thieu V., Gypens N., Laruelle G.G., Silvestre M., Garnier J. *Dynamique du carbone dans le continuum aquatique : quantification des sources, modélisation et bilans à l'échelle de la Seine*, dans Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

## Points clefs

- Le module de carbone inorganique a été implémenté avec succès dans le modèle PyNuts-Riverstrahler.
- Les concentrations de CO<sub>2</sub> dans les rivières du bassin de la Seine sont plus influencées par le débit des eaux souterraines que par le métabolisme des cours d'eau.
- Les émissions de CO<sub>2</sub> représentent en moyenne sur la période 2010-2013 : 31 % des exportations de carbone inorganique, le reste étant exporté sous forme de DIC.
- Le couplage au modèle C-GEM montre que l'estuaire contribue également significativement à la cascade du carbone le long du continuum terre-mer (environ 27% des émissions aquatiques pour l'année 2010)

**Mots-clés** : Dégazage de CO<sub>2</sub> ; modélisation du carbone inorganique ; métabolisme des rivières; bilans de carbone et alcalinité

## Sommaire

Introduction.....	154
1. Matériel et méthodes.....	155
1.1. Étude de site et stratégie d'échantillonnage des émissions indirectes .....	155
1.2. Emissions de gaz à effet de serre d'origine agricole .....	157
1.3. Emissions urbaines de gaz à effet de serre .....	159
2. Résultats .....	159
2.1. Concentrations des gaz à effet de serre dans le réseau hydrologique .....	159
2.2. Émissions des gaz à effet de serre du réseau hydrographique .....	162
2.3. Émissions agricoles des gaz à effet de serre.....	163
2.4. Émissions urbaines (non agricoles) des gaz à effet de serre .....	164
2.5 Émissions comparées des gaz par compartiment de l'environnement.....	165
3. Discussion .....	166
Bibliographie.....	168

## Introduction

Le rôle actif des rivières dans le transport, la transformation, le stockage et le dégazage du carbone inorganique et organique est aujourd'hui reconnu (Cole et al., 2007). Bien qu'il existe de grandes incertitudes sur la quantification des flux provenant des eaux continentales vers l'atmosphère, le dégazage de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est un flux important soumis à de larges variations régionales (Cole et al., 2007 ; Battin et al., 2009a ; Aufdenkampe et al, 2011 ; Lauerwald et al, 2015 ; Regnier et al, 2013 ; Raymond et al, 2013a ; Sawakuchi et al, 2017 ; Drake et al, 2017). Ces variabilités sont contrôlées par le climat régional et les caractéristiques des bassins hydrographiques, et sont liées aux exportations de carbone terrestre sous différentes formes, du carbone organique au carbone inorganique, et du carbone dissous au carbone particulaire. Le carbone organique qui arrive dans les cours d'eau peut provenir d'écosystèmes terrestres comme les détritiques végétaux, le lessivage ou l'érosion du sol ou de l'approvisionnement en eau souterraine, mais il peut également être produit lors de la photosynthèse ou apporté par dépôts des particules de poussière (Prairie et Cole, 2009 ; Drake et al., 2017). Les sources de carbone inorganique proviennent des eaux souterraines, de la lixiviation du sol et de l'échange par diffusion à l'interface air-eau, selon la pression partielle du CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) à la surface de l'eau par rapport à la pCO<sub>2</sub> atmosphérique (Cole et al., 2007 ; Drake et al., 2017 ; Marx et al., 2018). D'autres échanges de carbone, comme l'incorporation dans des structures biominéralisées ou la remise en suspension, ont lieu à l'interface eau-sédiments et peuvent être enfouis (Regnier et al., 2013a). Dans l'ensemble, les hydrosystèmes oligo- et mésotrophes agissent généralement comme source de carbone alors que la surface des systèmes eutrophes peut être sous-saturée par rapport à la pCO<sub>2</sub> atmosphérique (Prairie et Cole, 2009 ; Xu et al, 2019 ; Yang et al, 2019).

Les mesures directes de pCO<sub>2</sub> le long du réseau de drainage sont actuellement trop rares pour permettre des analyses temporelles et spatiales précises de la variabilité du CO<sub>2</sub>. Bien que les calculs à partir du pH, de la température et de l'alcalinité puissent aider à reconstituer les dynamiques spatio-temporelles du CO<sub>2</sub> (Marescaux et al., 2018a), seuls les outils de modélisation peuvent prédire le devenir du carbone dans des systèmes aquatiques complets. En effet, les approches de modélisation ont permis de simuler et de quantifier les flux de carbone entre différents réservoirs : atmosphère, biosphère, hydrosphère et lithosphère (ex. Bern-SAR, Joos et al, 1996 ; ACC2, Tanaka et al, 2007 ; TOTEM, Mackenzie et al, 2011 ; MAGICC6, Meehl et al, 2007). En plus de ces approches « modèle de boîte », un certain nombre de modèles mécanistes plus complets, décrivant les processus biogéochimiques impliqués dans le cycle du carbone et l'évasion du CO<sub>2</sub>, ont été mis au point pour les océans (p. ex, Doney et al. 2004 ; Aumont et al. 2015), les eaux côtières (Borges et al. 2006 ; Gypens et al. 2004, 2009, 2011) et les estuaires (Cai et Wang 1998 ; Volta et al. 2014, Laruelle et al. 2019). Dans les eaux continentales, le modèle NICE-BGC (Nakayama, 2016) représente l'évasion du CO<sub>2</sub> à l'échelle mondiale. Cependant, à notre connaissance, alors que plusieurs modèles de rivières, dont Riverstrahler (Billen et al., 1994 ; Garnier et al., 2002) décrivent le cycle du carbone par l'apport de matière organique et la dégradation de celle-ci par les microorganismes aquatiques (p. ex, PEGASE, Smiltz et al, 1997 ; ProSe, Vilmin et al, 2018 ; QUAL2Kw, Pelletier et al, 2006 ; QUAL-NET, Minaudo et al, 2018, QUASAR, Whitehead et al, 1997), aucun d'eux ne décrit le cycle inorganique du carbone incluant le dégazage de dioxyde de carbone.

Le modèle biogéochimique fluvial Riverstrahler (Billen et al., 1994 ; Garnier et al., 1995) est un modèle générique de la qualité de l'eau et du fonctionnement biogéochimique des grands systèmes fluviaux. La Seine a longtemps été étudiée à l'aide du modèle Riverstrahler. Par exemple, le modèle a permis de quantifier les flux d'export à la zone côtière et de comprendre les phénomènes d'eutrophisation (Billen et Garnier, 2000 ; Billen et al., 2001 ; Passy et al., 2016), la transformation de l'azote et les émissions de N<sub>2</sub>O (Garnier et al, 2007 ; Garnier et al. 2009 ; Vilain et al. 2012) ainsi que la rétention des nitrates (Billen et Garnier, 2000 ; Billen et al. 2018) et le métabolisme du carbone organique (Garnier et Billen, 2007 ; Vilmin et al., 2016). Récemment, nous avons étudié la pCO<sub>2</sub> et souligné les facteurs contrôlant sa dynamique dans la Seine (Marescaux et al., 2018a).

Le but de cette étude est la mise en œuvre d'un module générique de carbone inorganique dans l'environnement de modélisation pyNuts nouvellement développé pour le modèle Riverstrahler afin de quantifier les sources, les transformations, les puits ainsi que les émissions gazeuses du carbone inorganique.



Un autre objectif est de quantifier et de discuter du caractère autotrophe ou hétérotrophe des rivières en fonction des concentrations en CO<sub>2</sub> et de la sursaturation du réseau de drainage. Dans de futurs travaux, un couplage systématique avec le modèle estuarien C-GEM pourrait permettre d'estimer les flux d'export du carbone dans l'océan comme le proposent déjà Laruelle et al (2019) pour l'année 2010.

Ce rapport de synthèse a déjà fait l'objet de trois publications (Marescaux et al., 2018a; Marescaux et al., soumis ; Laruelle et al., 2019) et de deux rapports annuels du PIREN-Seine (Marescaux et al., 2016; Marescaux et al., 2018), à consulter pour plus de détails.

## 1. Matériel et méthodes

### 2.1. Description du bassin de la Seine

Situé dans le nord-ouest de la France, le bassin de la Seine (~76.285 km<sup>2</sup>) a un climat tempéré et un régime hydrologique pluvio-océanique (figure 1). L'altitude moyenne du bassin est de 150 m (NGF) et 1% du bassin atteint plus de 550 m (NGF) dans le Morvan (Guerrini et al., 1998). Le débit d'eau annuel à Poses (ordre 7, superficie du bassin 64 867 km<sup>2</sup>), la station de surveillance la plus en aval sans influence des marées, était en moyenne de 490 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> sur la période 2010-2013 (base de données HYDRO, <http://www.hydro.eaufrance.fr>, dernière consultation 26/03/2019). Les principaux affluents sont la Marne en amont de Paris et, la Basse Seine et l'Oise en aval de Paris (figure 1a). Trois réservoirs principaux qui emmagasinent l'eau en hiver et maintiennent les étiages en été, sont situés en amont sur la Marne et en amont sur l'affluent de la Seine, l'Aube (figure 1a). La capacité totale de stockage de ces réservoirs est de 800 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> (Garnier et al., 1999). Le débit d'eau maximal de ces affluents se produit en hiver lorsque que la température et le taux d'évapotranspiration sont les plus faibles ; le comportement inverse est observé en été (Guerrini et al., 1998). A l'exception des roches cristallines du nord et des hautes terres du Morvan (sud), le bassin de la Seine est pour l'essentiel situé dans le bassin sédimentaires parisiens (Mégny, 1980 ; Pomerol et Feugueur, 1986 ; Guerrini et al., 1998). Les plus grands aquifères sont constitués de roches carbonatées (principalement du calcaire et de la craie) ou de matériaux détritiques (sable et grès) séparés par des couches imperméables ou moins perméables.

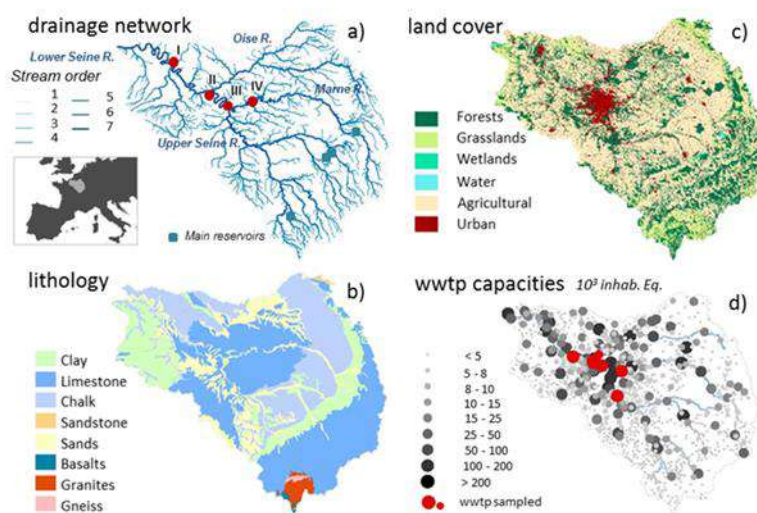


Figure 1. Caractéristiques du bassin de la Seine : a) la lithologie selon Albinet, (1967) ; b) l'occupation des sols selon la base de données Corine Land Cover (EEA, 2012) ; c) le réseau de drainage selon les ordres Strahler (Strahler, 1957), stations de surveillance (I : Poses, II : Poissy (Paris aval), III : Paris, IV : Ferté-sous-Jouarre (Paris amont) ; d) stations de traitement des eaux usées du bassin. Les points rouges représentent les stations d'épuration échantillonnées en 2018.

Le concept de hiérarchisation des cours d'eau par ordres de Strahler (Strahler, 1957) a été adopté pour décrire la géomorphologie d'un réseau de drainage dans le modèle Riverstrahler (Billen et al., 1994). Les petits cours

d'eau pérennes sont d'ordre 1. Seules les confluences entre deux tronçons fluviaux ayant le même ordre produisent un tronçon d'ordre supérieur (figure 1). Les caractéristiques hydro-physiques moyennes de la Seine sont agrégées par ordre de Strahler d'eau dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques moyennes du bassin versant de la Seine, par ordre de Strahler.

SO	Nombre de cours d'eau	Surface de drainage <i>km</i> <sup>2</sup>	Longueur cumulée <i>km</i>	Largeur <i>m</i>	Profondeur <i>M</i>	Pente <i>m m</i> <sup>-1</sup>	Débit <i>m</i> <sup>3</sup> <i>s</i> <sup>-1</sup>	Vitesse de l'eau <i>m s</i> <sup>-1</sup>
1	2643	30,097	10,688	2.42	0.14	0.00952	0.15	0.34
2	603	10,635	4488	5.12	0.29	0.00345	0.67	0.36
3	148	7798	2936	8.30	0.44	0.00224	2.04	0.46
4	47	6690	1792	22.15	0.79	0.00177	6.13	0.32
5	13	8627	1044	45.01	1.10	0.00103	24.89	0.45
6	4	7864	636	77.69	2.51	0.00100	82.22	0.42
7	1	4573	467	186.18	2.61	0.00101	416.20	0.81

Le bassin de la Seine est caractérisé par une agriculture intensive (plus de 50% du bassin, CLC - EEE, 2012). Le bassin de la Seine est densément peuplé (~ 230 habitants *km*<sup>-2</sup>). La population est majoritairement concentrée dans l'agglomération parisienne (12,4 millions d'habitants en 2015) (figure 1) (INSEE, 2015). Située à 70 km en aval de Paris, la plus grande station d'épuration d'Europe (Seine Aval, SAV WWTP) peut traiter jusqu'à 6 10<sup>6</sup> équivalent habitants par jour, libérant 15,4 *m*<sup>3</sup> *s*<sup>-1</sup> dans la Basse Seine (Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne ; SIAAP).

## 2.2. Le modèle pyNuts-Riverstrahler et son modèle biogéochimique RIVE.

Le cœur du calcul biogéochimique du modèle pyNuts-Riverstrahler est constitué par le modèle RIVE (Billen et al. 1994, Garnier et al. 1995, Garnier et al., 2002, Servais et al., 2007) (<https://www.fire.upmc.fr/rive/>), élaboré dans le cadre du PIREN-Seine depuis le début du programme. Jusqu'à présent, le carbone inorganique n'avait jamais été représenté dans le modèle RIVE. L'environnement de modélisation pyNuts permet de calculer les contraintes (sources diffuses et ponctuelles) de Riverstrahler à l'échelle de plusieurs bassins versants (Thieu et al., 2015b; Raimonet et al., 2018; Desmit et al., 2018). PyNuts-Riverstrahler est donc un modèle générique de la qualité de l'eau et du fonctionnement biogéochimique de grands réseaux de drainage, qui simule la qualité de l'eau dans l'ensemble d'un réseau hydrographique. Dans le cadre de cette étude, le bassin de la Seine a été décomposé en 80 unités de modélisation, dont 8 axes (axe-objet, résolution à 1km) et 72 sous-bassins amont (bassins idéalisés, avec leurs caractéristiques définies par ordre de Strahler).

Le module des carbonates représenté à la figure 2 a été développé à partir du modèle décrit dans Gypens et al (2004) et adapté aux milieux d'eau douce (N. Gypens et A.V. Borges, communication personnelle). Il vise à calculer la spéciation du système carbonate à partir de deux nouvelles variables d'état : le carbone inorganique dissous (DIC) et l'alcalinité totale (TA), permettant de calculer le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Le module utilise trois équations qui calculent également le bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), le carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et l'hydronium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). En effet, deux variables du système carbonate sont suffisantes pour calculer toutes les autres composantes (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Ici, les variables DIC et TA ont été choisies parce que les processus biologiques impliqués dans leur variabilité spatio-temporelle le long du continuum aquatique étaient déjà inclus dans le modèle RIVE (figure 2). Nous avons calculé le pH en fonction de l'alcalinité totale et du carbone inorganique dissous en utilisant l'équation de Culberson (Culberson, 1980).



Tableau 2. Stœchiométrie des processus biogéochimiques, influençant le carbone inorganique dissous et l'alcalinité totale des eaux douces prise en compte dans le nouveau module carbone inorganique.

Process	Equation	DIC	TA	Eq.
<i>FCO<sub>2</sub></i>	$CO_2(aq) \leftrightarrow CO_2(g)$	$\pm 1$	0	1
<i>Aerobic degradation</i>	$C_{106}H_{263}O_{11}N_{16}P + 106O_2$ $\rightarrow 92CO_2 + 14HCO_3^- + 16NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 92H_2O$	+1	+14/106	2
<i>Photosynthesis (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> uptake)</i>	$106CO_2 + 16NO_3^- + H_2PO_4^- + 122H_2O + 17H^+$ $\rightarrow C_{106}H_{263}O_{11}N_{16}P + 138O_2$	-1	+17/106	3
<i>Photosynthesis (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> uptake)</i>	$106CO_2 + 16NH_4^+ + H_2PO_4^- + 106H_2O$ $\rightarrow C_{106}H_{263}O_{11}N_{16}P + 106O_2 + 15H^+$	-1	-15/106	4
<i>Denitrification</i>	$5CH_2O + 4NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 5CO_2 + 2N_2 + 7H_2O$	+1	+4/5	5
<i>Nitrification</i>	$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_3^-$	0	-2	6

### 2.2.2. Documentation des nouvelles contraintes au modèle pyNuts Riverstrahler

Les premières mesures directes de CO<sub>2</sub> dans l'hydrosystème Seine que nous avons réalisées lors de 4 campagnes en 2016-2017 (Marescaux et al., 2018a) ont mis en évidence la nécessité d'une description précise de certaines entrées préexistantes du modèle pyNuts-Riverstrahler ainsi que le besoin d'ajouter de nouvelles variables en entrée du modèle afin de modéliser le carbone inorganique.

En effet, d'une part, l'influence de l'occupation du sol sur les concentrations en CO<sub>2</sub> et en carbone organique dissous (DOC) est significative (test statistique de Kruskal-Wallis,  $p < 0.05$ ,) (figure 3a et 3b). Et d'autre part, nous avons trouvé une relation linéaire positive entre la pCO<sub>2</sub> et le carbone organique dissous (DOC) ( $R^2 = 0,56$ ,  $n = 119$ ) (figure 3c). Le DOC mesuré dans les rivières drainant des prairies (DOC moyen : 10,3 mg L<sup>-1</sup>) et des milieux humides (DOC moyen : 21,0 mg L<sup>-1</sup>) ont montré des plages de concentration plus larges et plus élevées que celles drainant des terres arables (DOC moyen : 3,8 mg L<sup>-1</sup>) (figure 3a). En général, les concentrations de DOC et de pCO<sub>2</sub> étaient plus faibles en hiver et plus élevées en été/automne et pendant la crue printanière. Aucune relation significative n'a été trouvée entre le pCO<sub>2</sub> et le DIC, cependant, les concentrations élevées de pCO<sub>2</sub> sont en général associées à de hautes concentrations en DIC (figure 3c).

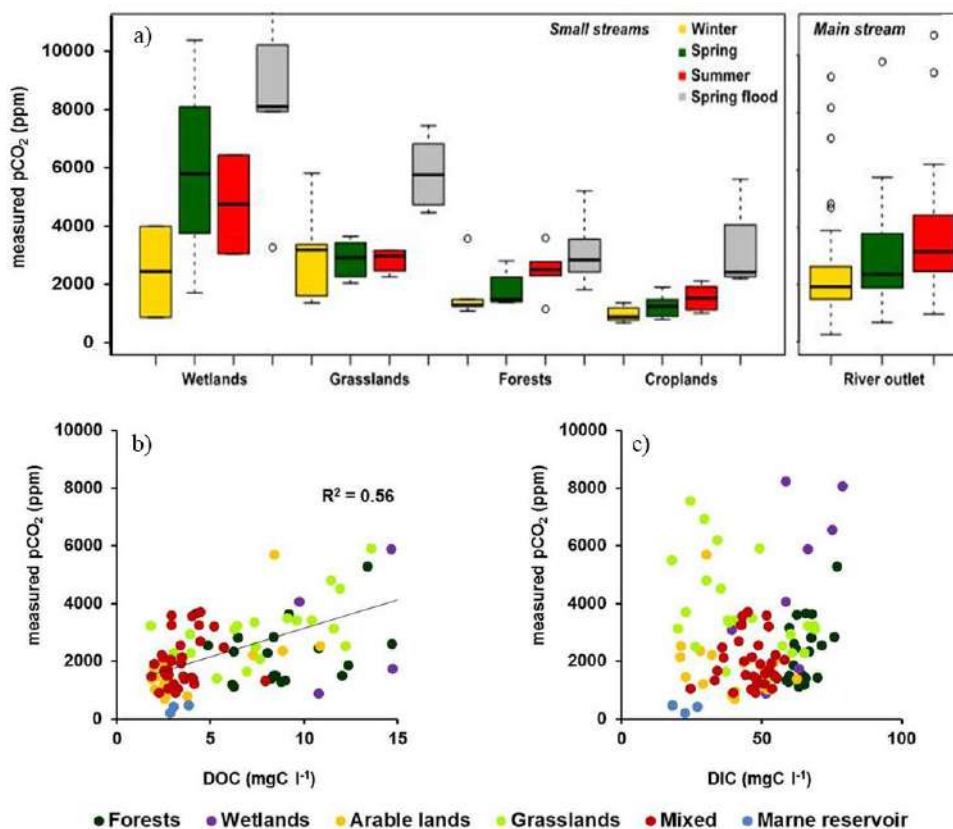


Figure 3. (a) Boxplots de pCO<sub>2</sub> assemblés en fonction des occupations du sol et des saisons étudiées. Les parties inférieure, intermédiaire et supérieure des boîtes représentent respectivement les 25<sup>e</sup>, 50<sup>e</sup> et 75<sup>e</sup> centiles et les cercles vides représentent les valeurs extrêmes. A gauche, les pCO<sub>2</sub> sont mesurées dans les cours d'eau (ordres de Strahler de 1 à 4) drainant les zones humides, les prairies, les forêts et les terres cultivées pendant les campagnes de terrain de 2016 et 2017. A droite, la pCO<sub>2</sub> est calculée à partir des données bimensuelles existantes sur le pH, l'alcalinité totale et la température de l'eau mesurées dans la Seine à Poses de 2013 à 2015 et agrégées par saisons (source des données : AESN). (b) Relation entre les pCO<sub>2</sub> mesurées et le carbone organique dissous (DOC). (c) Relation entre les pCO<sub>2</sub> mesurées et le carbone inorganique dissous (DIC) ;

Ces résultats nous ont motivés à raffiner les contraintes carbonées du modèle, notamment par occupation du sol.

#### Sources diffuses issues des sols et des eaux souterraines.

Les sources diffuses sont prises en compte en attribuant une concentration moyenne annuelle aux variables du modèle pour les deux composantes du débit : flux sous-racinaire et souterrain. Ces concentrations sont ensuite intégrées avec une représentation décadaire des écoulements pour simuler la contribution saisonnière des émissions diffuses au système hydrographique.

Les concentrations de carbone organique dissous (DOC) ont été extraites de la base de données ADES ([www.ades.eaufrance.fr](http://www.ades.eaufrance.fr)) pour les écoulements superficiels, puis agrégées par l'occupation des sols (moyenne: 3,13 mg C L<sup>-1</sup> pour la période 2010-2013). Pour les eaux souterraines, elles ont été extraites par masses d'eau MESO (Masse de l'Eau Souterraine; moyenne: 0,91 mg C L<sup>-1</sup> sur la période 2010-2013). Ces concentrations ont été séparées de manière similaire en fonction de leur dégradabilité, avec 7,5% de DOC rapidement biodégradable, 17,5% de lentement biodégradable et 75% de DOC réfractaire (Garnier, non publié).

Les apports totaux de POC ont été calculés sur la base des flux estimés des matières en suspension (TSS), associés à une teneur en carbone organique du sol (SOC) fournie par le projet LUCAS (échantillons de sols agricoles, Tóth et al., 2013), le projet BioSoil (échantillons de sols forestiers européens, Lacarce et al., 2009) et le projet SoilTrEC (échantillons de données locales du sol de cinq différents observatoires des zones

critiques (CZO) en Europe, Menon et al., 2014) (Aksoy et al., 2016). Les concentrations de MES ont été calculées en utilisant les flux de MES fournis par WaTEM-SEDEM (Borrelli et al., 2018) et la moyenne des écoulements sur la période 1970-2000 (SAFRAN-ISBA-MODCOU, SIM ; Habets et al., 2008). La moyenne en POC est de  $8,2 \text{ mgC L}^{-1}$  (sd,  $10,4 \text{ mgC L}^{-1}$ ) dans les eaux de ruissellement souterraines et  $0,8 \text{ mgC L}^{-1}$  (sd,  $1,0 \text{ mgC L}^{-1}$ ) dans les eaux souterraines. Le même ratio de réactivité du DOC a été appliqué pour trois classes de dégradabilité du POC.

Les concentrations en  $\text{CO}_2$  ne sont pas mesurées en routine dans les eaux souterraines (cf. ADES), contrairement au  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Pour calculer les concentrations en DIC dans les eaux souterraines, nous avons donc utilisé nos propres mesures de  $\text{CO}_2$ , équivalentes en moyenne à  $15,92 \text{ mgC-CO}_2 \text{ L}^{-1}$  qui ont été ajoutées à celles de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  (de la base ADES).

Les valeurs du carbone inorganique dissous (DIC) des eaux souterraines sont donc en partie extraites de la base de données ADES et regroupées par masse d'eau (moyennées pour les 48 masses d'eau de nappe non captives -MESO -pour la période 2010-2015). Pour les eaux superficielles parvenant au réseau hydrographique, il n'existe pas de mesures de routine de ces apports qui sont soumis à un dégazage très important (Öquist et al., 2009). Nous avons donc considéré des concentrations identiques à celles obtenues dans les eaux souterraines (de 25 à  $92 \text{ mgC L}^{-1}$  de DIC selon les masses d'eau MESO).

Les valeurs d'alcalinité totale (TA) des eaux souterraines sont aussi issues de la base de données ADES, moyennées par masse d'eau. Pour les eaux superficielles, comme il n'existe pas non plus de mesures de routine, nous avons donc aussi considéré des concentrations identiques à celles obtenues pour les eaux souterraines ( $663$  à  $5580 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de TA selon les masses d'eau MESO).

**Sources ponctuelles en provenance des effluents des stations d'épuration.** Pour le modèle pyNuts-Riverstrahler, les émissions ponctuelles correspondent aux teneurs des rejets de carbone et de nutriments à la rivière. Ces apports dépendent donc du type de traitement et des volumes traités dans les stations d'épuration. Dans le bassin de la Seine, la plupart de ces rejets sont relativement bien traités, et sont estimés entre  $2,9$  et  $9,4 \text{ gC hab}^{-1} \text{ jour}^{-1}$  pour le DOC et entre  $0,9$  et  $24 \text{ gC hab}^{-1} \text{ jour}^{-1}$  pour le POC selon le type de traitement (Garnier et al. 2006; Servais et al. 1999). Pour TA et DIC des mesures ont été spécifiquement effectuées sur 8 stations d'épuration du bassin de la Seine, sélectionnées pour refléter diverses capacités de traitement (de  $6 \cdot 10^3$  à  $6 \cdot 10^6 \text{ Eq. hab.}$ ), et différents types de traitements (boues activées, filtre biologique aéré Biostyr®) (Voir Marescaux et al., 2018a pour les protocoles d'échantillonnage). Cet échantillonnage n'ayant pas permis de mettre en évidence des différences de TA et DIC par Eq. hab, nous avons utilisé des valeurs moyennes pondérées par la capacité de traitement ( $3993 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  pour TA et  $70 \text{ mgC L}^{-1}$  pour DIC), ce qui correspond aux valeurs de Alshboul et al. (2016) trouvées dans la littérature.

**Les observations nécessaires à la validation du modèle.** La période de validation choisie est 2010-2013, comprenant des conditions hydrologiques contrastées (sèche et humide). Les valeurs de  $\text{pCO}_2$  (ppmv) ont été calculées à l'aide d'algorithmes logiciels CO2SYS (version 25b06, Pierrot et al., 2006) en fonction des observations existantes de pH, de TA et de la température de l'eau (AESN). Les constantes de dissociation des carbonates (K1 et K2) appliquées ont été calculées à partir de Millero (1979) avec une salinité nulle et en fonction de la température de l'eau. Pour calculer la moyenne interannuelle sur la période 2010-2013, les données ont été agrégées mensuellement, puis annuellement à chaque station de mesure, puis moyennées spatialement (par ex., par ordre de Strahler). Quatre stations offrant suffisamment de données sur la période 2010-2013 ont été sélectionnées pour évaluer les tendances saisonnières. Elles sont situées le long de l'axe principal de la Marne et de la Basse Seine et ont été choisies pour leur situation: Poses (exutoire de la Seine), Poissy (en aval de la STEP SAV), la Ferté-sous-Jouarre (en amont de Paris sur la Marne) et Paris, prenant en compte tout le bassin amont (Figure 1).

Tableau 3. Résumé des apports liés au carbone du modèle pyNuts-Riverstrahler

<i>Input variables</i>	<i>Flow</i>	<i>Database</i>	<i>Averaged</i>	<i>values</i>	<i>source</i>
<b>DOC</b>	<i>subsurface</i>	AESN	<i>land use</i>	<i>mean: 3.13 mgC L<sup>-1</sup>; sd: 4.56 mgC L<sup>-1</sup></i>	<a href="http://www.eau-seine-normandie.fr/">http://www.eau-seine-normandie.fr/</a>
	<i>groundwater</i>	ADES	<i>MESO units</i>	<i>mean: 0.91 mgC L<sup>-1</sup>; sd: 0.8 mgC L<sup>-1</sup></i>	<a href="http://www.ades.eaufrance.fr">www.ades.eaufrance.fr</a>
<b>POC</b>	<i>subsurface</i>	LUCAS, BioSoil and SoilTrEC Projects	<i>based on estimated total suspended solids (TSS) fluxes, associated with a soil organic carbon (SOC) content</i>	<i>mean: 8.2 mgC L<sup>-1</sup>, sd: 10.4 mgC L<sup>-1</sup></i>	(Aksoy et al., 2016)
	<i>groundwater</i>			<i>mean: 0.8 mgC L<sup>-1</sup>, sd: 1.0 mgC L<sup>-1</sup></i>	
<b>DIC</b>	<i>subsurface</i>	ADES	<i>MESO units</i>	<i>from 25 to 92 mgC L<sup>-1</sup></i>	<a href="http://www.ades.eaufrance.fr">www.ades.eaufrance.fr</a>
	<i>groundwater</i>			<i>from 25 to 92 mgC L<sup>-1</sup></i>	
<b>TA</b>	<i>subsurface</i>	ADES	<i>MESO units</i>	<i>from 663 to 5580 μmol L<sup>-1</sup></i>	<a href="http://www.ades.eaufrance.fr">www.ades.eaufrance.fr</a>
	<i>groundwater</i>			<i>from 663 to 5580 μmol L<sup>-1</sup></i>	
<b>DOC</b>	<i>Point sources</i>	<i>Measurements</i>	<i>According to WWTP treatment and capacity</i>	<i>2.9 to 9.4 gC inhab<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup></i>	(Garnier et al. 2006; Servais et al. 1999)
<b>POC</b>	<i>Point sources</i>	<i>Measurements</i>		<i>0.9 to 24 gC inhab<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup></i>	
<b>DIC</b>	<i>Point sources</i>	<i>Measurements</i>	<i>weighted mean by WWTP capacity</i>	<i>70 mgC L<sup>-1</sup></i>	<i>This study</i>
<b>TA</b>	<i>Point sources</i>	<i>Measurements</i>	<i>weighted mean by WWTP capacity</i>	<i>3993 μmol L<sup>-1</sup></i>	<i>This study</i>
<b>DIC</b>	<i>Reservoirs</i>	<i>Measurements in the Der Lake</i>	<i>by year</i>	<i>mean: 23 mgC L<sup>-1</sup>, sd: 4 mgC L<sup>-1</sup></i>	<i>This study</i>
<b>TA</b>	<i>Reservoirs</i>	<i>Measurements in the Der Lake</i>	<i>by year</i>	<i>mean: 1890 μmol L<sup>-1</sup>, sd: 350 μmol L<sup>-1</sup></i>	<i>This study</i>

### 2.2.3. Évaluation du modèle

Des erreurs quadratiques moyennes et normalisées sur les observations (NRMSE) ont été effectuées pour évaluer le modèle pyNuts-Riverstrahler incluant le module inorganique. Les NRMSE ont été réalisées sur la base de variations interannuelles par décade pour la période 2010-2013, combinant des observations et des simulations à quatre stations principales de surveillance le long du profil longitudinal de la Seine : Poses, Poissy (Aval Paris), Paris, Ferté-sous-Jouarre (Amont Paris).

## 3. Résultats

### 3.1. Simulations des variations spatiales et saisonnières de pCO<sub>2</sub>.

#### 3.1.1. Émissions de CO<sub>2</sub> depuis les petits cours d'eau jusqu'au secteur aval de la Seine

Les concentrations moyennes de CO<sub>2</sub> simulées pour la période 2010-2013 par Strahler montrent la capacité de pyNuts-Riverstrahler à reproduire les tendances générales des observations de CO<sub>2</sub> (7565 données) (figure 4). Les concentrations moyennes en CO<sub>2</sub> tendent à diminuer depuis les petits ordres (SO1) (largeur < 100 m) vers les ordres 5 (SO5), puis finalement à augmenter dans les derniers ordres (largeur > 100 m) de SO6 à SO7, en aval de l'agglomération parisienne (tendances non significatives). Une certaine divergence apparaît pour l'ordre 1, avec des simulations plus élevées que les observations, alors que pour les ordres 2 à 7, les simulations étaient systématiquement plus faibles que les observations. Les valeurs de *k* (vitesse de transfert de gaz) calculées pour la Seine varient de 0,04 à 0,23 m h<sup>-1</sup> avec des valeurs plus élevées dans les premiers cours d'eau et des valeurs plus faibles dans les secteurs aval. Les émissions de CO<sub>2</sub> étant positivement liées à la valeur de *k*.



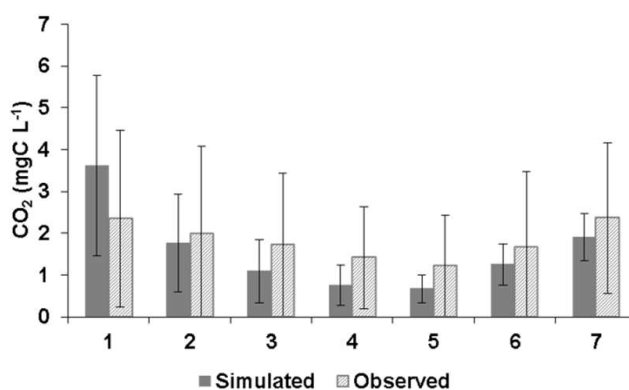


Figure 4. Concentrations de dioxyde de carbone dans les eaux de Seine ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{mgC-CO}_2 \text{ L}^{-1}$ ) simulées par le modèle pyNuts-Riverstrahler (gris foncé) et observées (gris clair) en fonction de l'ordre de Strahler pour la période 2010-2013 (les moustaches indiquant les écarts types).

### 3.1.2. Profils de l'axe principal Marne - Basse Seine (à Poses)

Sur la même période (2010-2013), une attention particulière a été portée sur l'axe principal de la Marne (SO6) jusqu'à l'exutoire de la Seine (à Poses, SO7) et a montré que les variations longitudinales sont bien représentées par le modèle. Le profil longitudinal se caractérise par des concentrations plus élevées de  $\text{CO}_2$  en aval de Paris et un pic immédiat en aval de la STEP SAV, puis par une diminution progressive jusqu'à l'estuaire (figure 5). Il est à noter que les concentrations de  $\text{CO}_2$  estuarien ont été modélisées spécifiquement par Laruelle et al. (2019), prenant en compte à l'entrée de l'estuaire, les résultats des simulations de Riverstrahler à Poses.

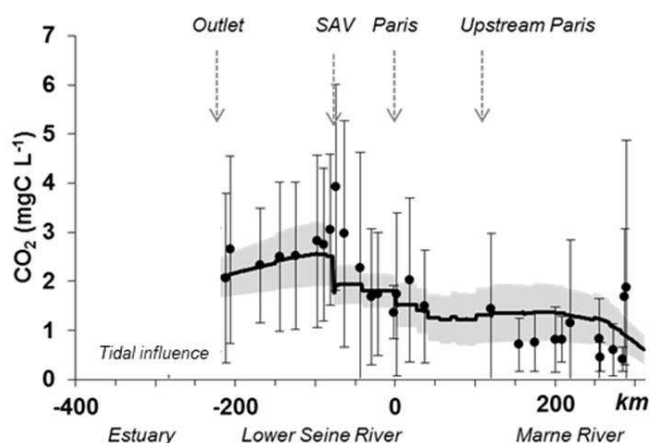


Figure 5. Concentrations moyennes de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{mgC L}^{-1}$ ) observées (points) et simulées (ligne) le long de l'axe principal de la Marne (km -350 à 0) et de la Basse Seine (km 0-350) en moyenne sur la période 2010-2013. L'enveloppe de simulation (zone grise) représente les écarts-types du  $\text{CO}_2$  simulé. Les barres d'erreurs sont des écarts-types entre les concentrations de  $\text{CO}_2$  observées.

### 3.1.3. Variations saisonnières

En amont, à Paris et en aval de l'agglomération, les simulations ont fourni des niveaux relativement bons de  $\text{CO}_2$ , DIC, TA et pH (figure 6). Outre les niveaux satisfaisants de ces valeurs, les simulations du DIC et de TA ont reproduit les tendances saisonnières observées avec une diminution des concentrations en été/automne liée au soutien d'étiage par les réservoirs. En effet, les réservoirs présentent des concentrations en TA et de DIC inférieures à celles des rivières (tableau 3). En plus des variations amont-aval du  $\text{CO}_2$  (figure 4), le  $\text{CO}_2$  varie fortement selon les saisons (figure 6). Bien que les concentrations de  $\text{CO}_2$  simulées correspondent assez bien au niveau des observations (NRMSE = 15%), le modèle tend à surestimer les valeurs hivernales en amont et à Paris (figure 6, à gauche).

Pour le DIC, les simulations en amont de Paris (figure 6, à droite) semblent plus faibles que les observations (mais les données estivales manquent) ; cependant, en aval aux trois autres stations sélectionnées, les simulations représentent bien les observations (figure 6, NRMSE = 15%). Les variations saisonnières en TA

ont été reproduites de manière satisfaisante par les simulations, bien qu'elles soient légèrement sous-estimées par le modèle aux stations en amont et en aval de Paris (figure 6, NRMSE = 25%). En ce qui concerne le pH, les simulations se situent dans une gamme similaire à celle des observations (7,5-8,5)(figure 6, NRMSE = 17%).

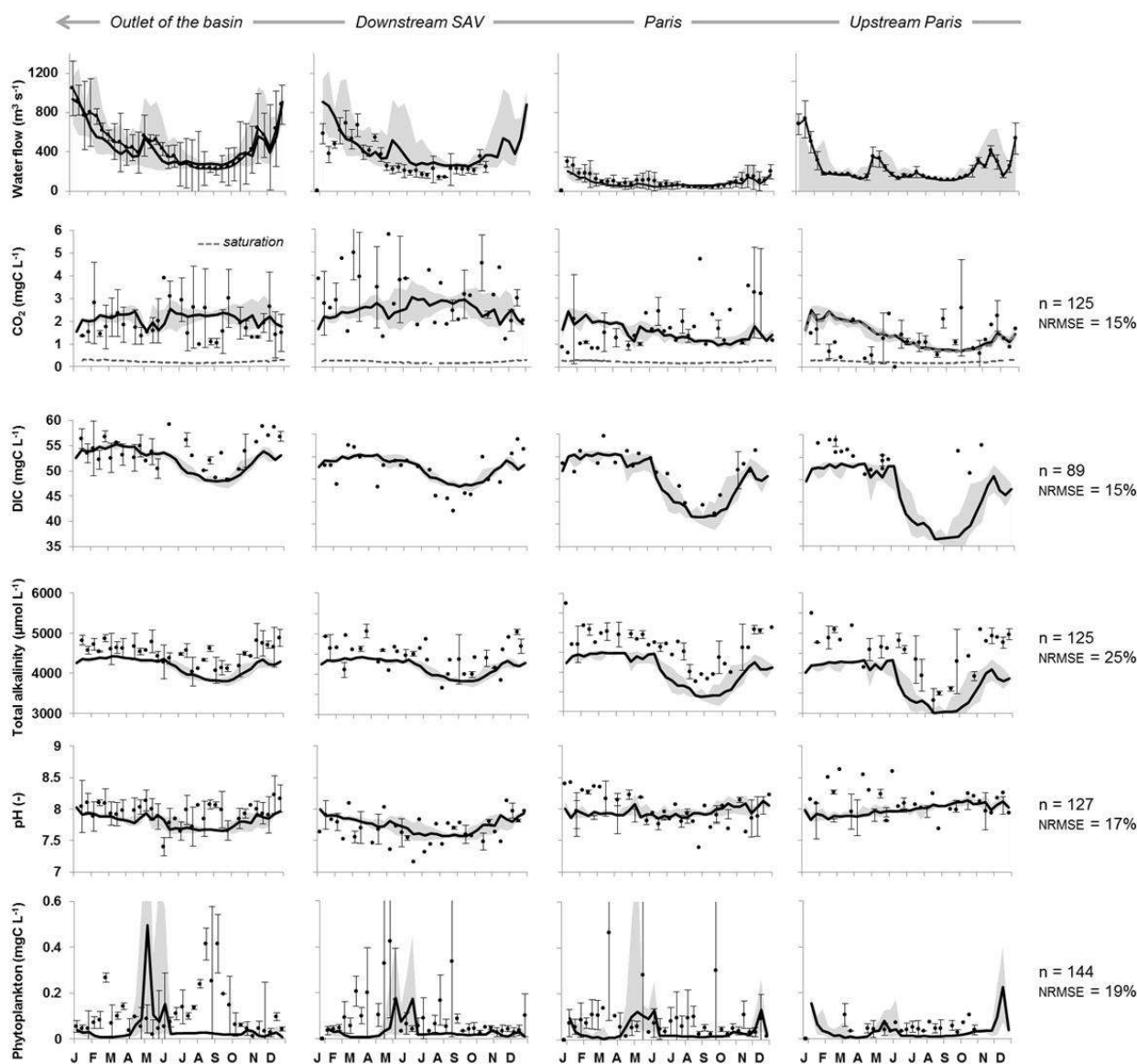


Figure 6. Débits d'eau simulés (lignes) et observés (points) ( $Q$ ,  $m^3 s^{-1}$ ), concentrations de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ,  $mgC L^{-1}$  et  $CO_2 sat$ ,  $mgC L^{-1}$ ), carbone inorganique dissous (DIC,  $mgC L^{-1}$ ), alcalinité totale (Total Alkalinity, TA,  $\mu mol L^{-1}$ ), pH (-) et phytoplancton ( $mgC L^{-1}$ ) intégrés sur dix jours au cours de la période 2010-2013. L'enveloppe de simulation correspond aux écarts-types. Pour les données observées, les barres d'erreurs sont les écarts-types. Quatre stations de surveillance le long de l'axe principal Marne-Poses sont montrées : Ferté-sous-Jouarre (en amont de Paris sur la Marne), Paris (en amont à Charenton), en aval de la station d'épuration Seine-Aval (SAV) et à la sortie du bassin (Poses).

Bien que le niveau de biomasse phytoplanctonique soit correctement simulé, le bloom estival observé à l'exutoire n'est pas bien rendu par le modèle, alors que le bloom printanier précoce observé en Basse-Seine a été simulé avec un décalage par rapport aux observations (figure 6, NRMSE = 19 %).

### 3.1.4. Sélection d'une vitesse de transfert de gaz

La façon de prendre en compte la vitesse de transfert des gaz ( $k$ ) dans l'approche de modélisation pourrait expliquer ces écarts dans les ordres 6-7 (figure 4). Différentes valeurs de  $k$  ont été explorées (figure 7). En

effet, la valeur de la vitesse de transfert de gaz rapportée par Alin et al (2011) a été utilisée pour les cours d'eau jusqu'à 100 m de largeur, comme recommandé. Alors que ces valeurs de  $k$  ont fourni des simulations en accord avec les observations dans la rivière jusqu'à 100 m de largeur, pour des largeurs de rivière supérieures à 100 m, nous avons testé différents  $k$ , pour améliorer l'adéquation simulation-observations. Dans les plus grands ordres de rivières (6-7), nous avons montré que les calculs de  $k$  selon l'équation 2 du tableau 5 de Raymond et al (2012) induisent un dégazage trop élevé alors que la valeur de  $k$  proposée par Ho et al (2016) conduit à un comportement opposé avec un dégazage beaucoup trop faible en  $\text{CO}_2$ .

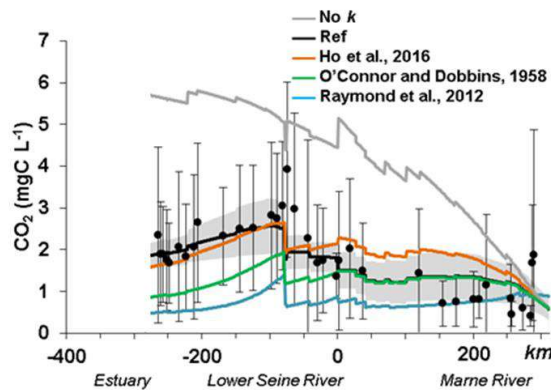


Figure 7. Concentrations moyennes de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{mgC L}^{-1}$ ) observées (points) et simulées (ligne) le long de l'axe principal de la Marne (km -350 à 0) et de la Basse Seine (km 0-350), en moyenne sur la période 2010-2013. Les différentes lignes correspondent à différentes simulations utilisant des équations différentes pour le calcul de la vitesse de transfert de gaz (aucune valeur de  $k$  –no  $k$ -, Ho et al., 2016, O'Connor and Dobbins, 1958, Raymond et al., 2012). La référence correspond aux équations choisies dans le modèle basées sur Ho et al. 2016 et O'Connor et Dobbins (1958).

Par conséquent, pour des largeurs de rivière supérieures à 100 m (ordres 6-7), une équation du  $k_{600}$  basée sur les travaux de O'Connor et Dobbins (1958) et Ho et al (2016), a été choisie, en négligeant toutefois le terme lié au vent. Les concentrations de  $\text{CO}_2$  simulées sont alors en meilleur accord avec les observations. Bien que ces résultats puissent être améliorés, les bilans de carbone organique et inorganique et d'alcalinité totale peuvent être calculés pour la première fois à l'échelle d'un bassin versant, dans son ensemble.

### 3.2. Bilans d'alcalinité et de carbone inorganique et organique

Nous avons établi des bilans moyens pour la période étudiée (2010-2013) (tableau 4). Les bilans du carbone inorganique et organique (IC et OC) de l'ensemble du bassin de la Seine (des cours d'eau d'amont jusqu'à l'entrée de l'estuaire) montrent la forte contribution des apports externes (la somme des sources ponctuelles et diffuses représente respectivement 92% et 68% des apports en IC et en OC) et des exportations fluviales (68% et 66% des sorties en IC et en OC, respectivement). Ces exportations étaient d'au moins un ordre de grandeur plus élevé pour le budget de l'IC (tableau 4). La contribution importante du débit de l'aquifère de la Seine apporte un flux de IC plus important que le flux sous-racinaire (respectivement 57,5% contre 34% des apports totaux en IC), tandis que pour le OC, les flux sous-racinaires sont supérieurs à ceux des eaux souterraines (54% contre 14% des flux totaux en OC).

Il est intéressant de noter que la contribution relative des sources ponctuelles aux intrants du CO est supérieure à celle en IC (23 % et 7 % des intrants en OC et du IC, respectivement) (tableau 4).

La respiration hétérotrophe par des microorganismes ne représente que 1,5 % des apports en IC. De même, les pertes en IC par la production primaire nette (NPP) représentent également une faible proportion, soit 0,6 % des intrants en IC. Pour le bilan du OC, malgré une contribution des apports autochtones provenant des métabolismes biologiques intrinsèques qui est relativement élevée (NPP et nitrification, 9 % des apports, et respiration hétérotrophe, 7 %), comparativement à leur faible proportion dans les flux de IC (2,3 %), les apports terrestres allochtones dominent également le bilan de l'OC (tableau 4).

La Seine, à son embouchure (Poses), exporte 68 % du flux en IC entrant ou produit dans le réseau de drainage, et 66 % du flux en OC apporté dans la rivière (tableau 5). Les pertes en OC dans le cours d'eau sont liées à la respiration hétérotrophe (7 %) et à un transfert net vers le compartiment sédimentaire benthique

(estimé à 28 % des pertes). Dans le bilan du IC, la ventilation du CO<sub>2</sub> est un processus physique important (31 % des pertes globales) (tableau 4).

Un calcul similaire a été effectué pour le bilan de l'alcalinité totale (TA). La contribution des processus internes est restée relativement faible par rapport aux niveaux élevés de TA, dans les apports latéraux (sources diffuses : 93 % ; sources ponctuelles : 6 %) et par rapport aux flux exportés à Poses (97 %). En effet, la production en TA dans le cours d'eau repose principalement sur la respiration hétérotrophe (< 1 %) alors que la dénitrification semble négligeable. La photosynthèse peut également produire ou consommer de l'alcalinité, selon que le NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> soient la source préférentielle d'absorption de l'azote par le phytoplancton, mais elle n'implique qu'une réduction nette de 2% du bilan, tandis que la nitrification contribue également à moins de 1% du TA produit.

Tableau 4. Bilan du carbone (kgC km<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>) inorganique et organique ainsi que de l'alcalinité (mol km<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>) pour l'hydrosystème de la Seine tel que calculé par le modèle pyNuts-Riverstrahler moyennés sur la période 2010-2013. Processus impliqués dans les différents bilans, apports (diffus et ponctuels) et exports à l'exutoire à Poses). \*Bilan net de l'absorption du NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup> lors de la production primaire nette – NPP-. \*\*La perte nette au niveau du sédiment est la différence entre l'érosion et la sédimentation calculée par le modèle.

2010-2013	<b>Processes involved in inorg C budget</b>	kgC km <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup>	%
<b>Input to river</b>	Diffuse sources from subroot	5 963	34.4
	Diffuse sources from groundwater	9 968	57.5
	Urban point sources	1 135	6.6
	Heterotrophic respiration	266	1.5
	Denitrification	0	0.0
<b>Output from river</b>	Delivery to the outlet	12 483	68.4
	Ventilation	5 619	30.8
	Nitrification	37	0.2
	NPP	105	0.6
2010-2013	<b>Processes involved in TA budget</b>	mol km <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup>	%
<b>Input to river</b>	Diffuse sources from subroot	360 983	34.9
	Diffuse sources from groundwater	604 145	58.4
	Urban point sources	66 770	6.4
	Heterotrophic respiration	2 972	0.3
	Denitrification	0	0.0
<b>Output from river</b>	Delivery to outlet	1 004 299	97.1
	Nitrification	6 219	0.6
	NPP *	24 352	2.4
2010-2013	<b>Processes involved in org C budget</b>	kgC km <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup>	%
<b>Input to river</b>	Diffuse sources from subroot	870	53.9
	Diffuse sources from groundwater	227	14.1
	Urban point sources	375	23.2
	Nitrification	37	2.3
	NPP	105	6.5
<b>Output from river</b>	Delivery to the outlet	1 086	65.7
	Heterotrophic respiration	110	6.7
	Net sedimentation **	456	27.6

### 3.3. Processus internes du cycle de carbone dans le réseau hydrographique

Alors que les bilans en carbone inorganique et organique (IC et OC) de l'hydrosystème de la Seine sont clairement dominés par les apports terrestres et les exports vers la mer, nous avons tenté ici d'analyser les processus de flux internes impliqués dans ces cycles IC et OC (figure 8, figure 9).

La distribution spatiale moyenne des processus liés au carbone inorganique (IC), telle que calculée par le modèle, a été cartographiée pour la période 2010-2013 (figure 8). Les activités benthiques sont les plus importantes dans les petits cours d'eau. En revanche, la production primaire nette et la respiration planctonique hétérotrophe, qui suivent toutes deux une tendance spatiale similaire, augmentent avec l'ordre de Strahler, atteignant leur valeur maximale dans la Basse Seine. Tous ces processus biologiques impliqués

dans le cycle du IC sont très actifs dans les grands axes de rivières, alors que le dégazage de CO<sub>2</sub> se produit principalement dans les petits cours d'eau d'amont du bassin (figure 8).

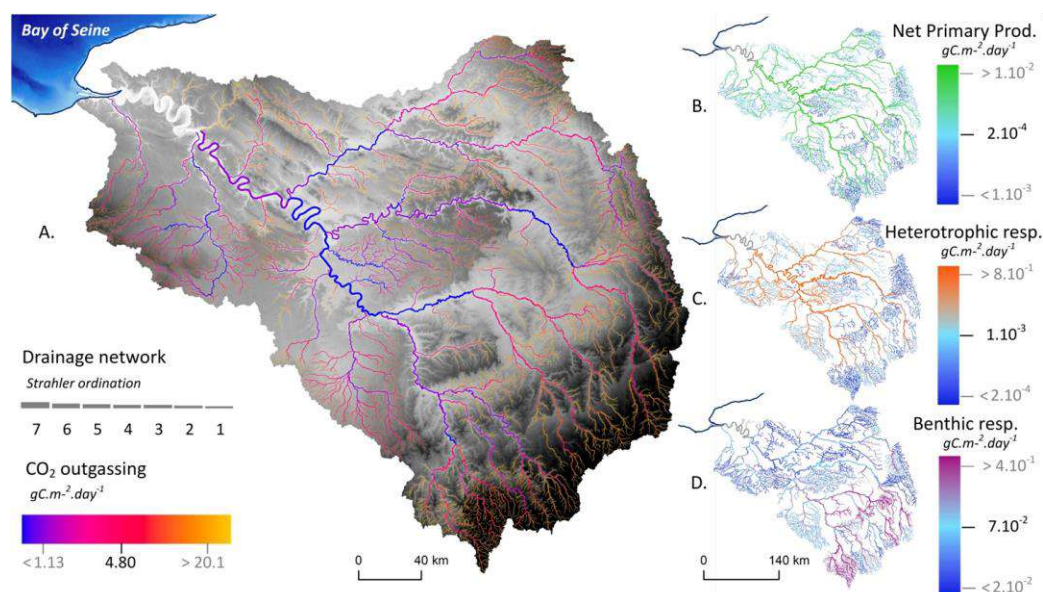


Figure 8. Processus biogéochimiques aquatiques impliqués dans le cycle du carbone inorganique tel que simulés par pyNuts-Riverstrahler. Moyennes calculées sur la période 2010-2013 pour l'ensemble du réseau de la Seine. a) le dégage de CO<sub>2</sub> (bleu-jaune, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>) ; b) la production primaire nette (bleu-vert, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>) ; c) la respiration planctonique hétérotrophe (bleu-orange, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>) ; et d) la respiration benthique (bleu-violet, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>).

Les processus principalement liés à l'activité biologique et au carbone organique (OC) ont été analysés en termes de métabolisme de l'écosystème (figure 9). La production nette de l'écosystème (NEP, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>) est définie comme suit :

$$NEP = NPP - \text{Het. Respiration}$$

où NPP est la production primaire nette (gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>) et correspond à la croissance du phytoplancton et contribue à la formation de la biomasse phytoplanctonique constituant un stock de carbone organique, qui est émis à son tour sous forme de CO<sub>2</sub> par respiration (Het. respiration, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>).

Les simulations montrent que la NEP demeure négative dans l'ensemble du réseau hydrographique (figure 9). Cependant, la NEP doit être analysée avec prudence, car le profil du phytoplancton n'est pas bien représenté (voir la figure 6). Aux premiers ordres, cette NEP négative est associée à une NPP presque nulle, et la respiration hétérotrophe est dominée par les activités benthiques (voir la figure 8). A l'ordre 5, la NEP est moins négative que dans les petits ordres (figure 9), la respiration hétérotrophe y étant plus faible et la NPP plus élevée. Dans le cours inférieur de la Seine (ordre 7), la NPP augmente ainsi que la respiration hétérotrophe, qui a atteint sa valeur la plus élevée dans ce tronçon en aval recevant les effluents traités des STEP. Par conséquent, l'augmentation de la NPP ne donne pas lieu à une NEP positive.

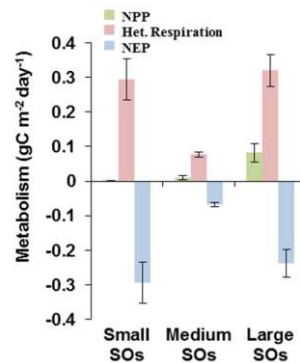


Figure 9. Métabolisme des petits, moyens et grands ordres de Strahler (SO) (ici représentées respectivement par les ordres 1 (SO1), 5 (SO5) et 7 (SO7)) du bassin de la Seine simulés par pyNuts-Riverstrahler et moyennés sur la période 2010-2013. Production primaire nette (NPP, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>), respiration hétérotrophe (Het. Respiration, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>), production nette des écosystèmes (NEP, gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>).

Les résultats des simulations montrant une respiration hétérotrophe et des pCO<sub>2</sub> plus importantes dans la Basse Seine que dans les ordres moyens sont confirmés par l'analyse de données (Marescaux et al. 2018a).

En effet, afin de mettre en évidence le lien entre la respiration hétérotrophe, la pCO<sub>2</sub> et les rejets des STEPs, nous avons analysé des données dans l'axe principal de la Seine. Depuis les années 1970, en amont du rejet des effluents traités de la STEP SAV, la moyenne des valeurs de pCO<sub>2</sub> à Paris a varié autour de 5000 ppm (pCO<sub>2</sub> Paris, figure 10a). Quelques kilomètres en aval, à la sortie de la Seine à Poses (fortement influencée par les rejets d'eaux usées parisiens), la pCO<sub>2</sub> a augmenté progressivement pour atteindre un maximum de 12 000 ppm dans les années 1990, puis a lentement diminué pour atteindre les valeurs actuelles de 3000 - 4000 ppm (Figure 10a). Tout d'abord, l'augmentation de la pCO<sub>2</sub> est due à l'augmentation de la capacité de collecte des eaux usées en STEPs, mais où l'insuffisance des traitements entraînait de rejets importants de matière organique, minéralisée en CO<sub>2</sub> dans Basse Seine.

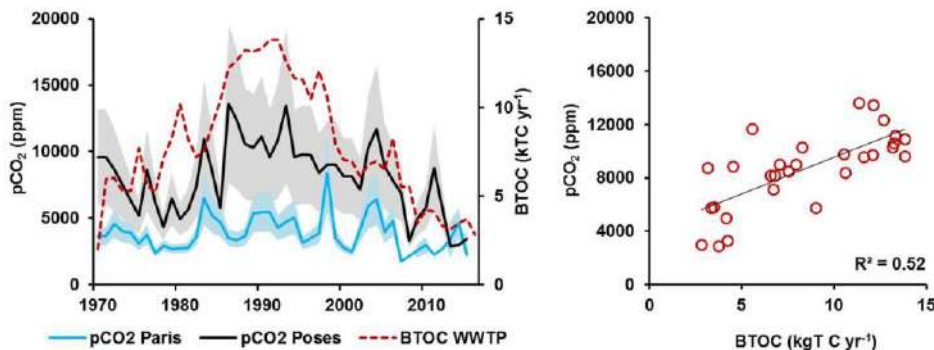


Figure 10. (a) Variations à long terme de la pCO<sub>2</sub> déterminée à l'entrée de Paris (courbe bleue) et à la sortie de Poses en aval de la principale station d'épuration du bassin - Seine-Aval (SAV), (courbe noire). Les zones ombrées associées représentent les intervalles de confiance à 95% (Source des données : AESN). La courbe en pointillés rouges représente les flux de carbone organique total biodégradable (BTOC) rejetés par la STEP SAV. Le BTOC a été estimé à partir de la relation  $BTOC = 0,35 BDO$  ( $R^2 = 0,91$ ,  $n = 23$ ) établie par Servais et al (1999) qui convertit la demande biologique en oxygène (BDO, issue de Rocher et Azimi, 2017) en BTOC ; (b) Relations entre pCO<sub>2</sub> calculé à Poses et BTOC de la STEP principale, SAV.

Dès les années 1990, la diminution de la pCO<sub>2</sub> est liée à une amélioration des traitements en STEP et une diminution des flux de carbone organique total biodégradable (BTOC) rejetés par les STEPs de l'agglomération parisienne (gérées et exploitées par la SIAAP) (figure 10a). En effet, de 1990 à 2015, la charge en BTOC a diminué de 80 % (de 13,8 à 2,8 kt BTOC an<sup>-1</sup>) suite à la construction (sur le site de la STEP SAV) d'une nouvelle STEP en 1991 et de trois nouvelles stations de traitement des eaux usées entre 2005 et 2008, parallèlement à une amélioration du traitement dans les stations existantes.



Une relation linéaire positive ( $R^2 = 0,52$ ,  $n = 29$ ,  $p < 0,05$ ) a été établie entre la  $p\text{CO}_2$  annuelle (reliée à la minéralisation) à la sortie de la Seine (Poses) et les flux de BTOC de la STEP SAV (figure 10b). Ainsi, cette analyse confirme que l'apport de matière organique a un rôle important sur la respiration hétérotrophe, les concentrations en  $\text{CO}_2$  et donc sur le métabolisme de la Basse Seine.

Au total, l'ensemble du réseau hydrographique est sursaturé en  $\text{CO}_2$  par rapport aux concentrations atmosphériques, et constitue une source de  $\text{CO}_2$  vers l'atmosphère. Cette sursaturation était plus élevée dans les petites ordres que dans les ordres intermédiaires et ré-augmente dans la Basse Seine (figure 4, voir aussi figure 8).

## 4. Discussion

### 4.1. Évaluation du modèle

Les concentrations en  $\text{CO}_2$  simulées ont tendance à être plus élevées que celles observées dans les premiers ordres. Ces différences peuvent être liées à la forte variabilité du  $\text{CO}_2$  dans ces secteurs amont, ainsi qu'à la rareté des mesures au printemps. Toutefois, Öquist et al. (2009) ont estimé que jusqu'à 90 % de l'apport en DIC dans les cours d'eau était émis dans l'atmosphère dans les premiers 200 m. Comme les concentrations dans l'eau des sols sont difficiles à estimer, nous avons considéré que les concentrations des eaux souterraines (DIC et TA) reflétaient les concentrations des sources diffuses des sols. Cette hypothèse sous-estime probablement le rapport DIC/TA apporté à la rivière dans les cours d'eau d'ordre inférieur. Contrairement aux ordres 1, les concentrations simulées dans les ordres de 2 à 7, sont inférieures aux valeurs observées (figure 4). Dans l'ensemble, les NRMSE indiquent un pourcentage de variation inférieur à 20 %, sauf pour le TA (25 %).

En ce qui concerne les valeurs de  $k$  (vitesse de transfert de gaz), une équation pour les grandes rivières sans influence de marée utilisant la vitesse du vent pourrait être plus appropriée (Alin et al., 2011) et pourrait diminuer la NRMSE. Cependant, le modèle Riverstrahler ne considère pas le vent comme une variable d'entrée. Cela aurait nécessité une résolution spatio-temporelle beaucoup plus élevée pour refléter l'hétérogénéité des vitesses du vent dans le bassin de la Seine, avec par exemple la prise en compte du cycle diurne, affecté par des phénomènes comme les brises (Quintana-Seguí et al., 2008). De futurs travaux avec des mesures directes de  $k$  et/ou une nouvelle représentation des valeurs de  $k$  dans le modèle pourraient aider à améliorer les simulations de dégazage avec pyNuts-Riverstrahler.

L'analyse des tendances saisonnières, montre des amplitudes pour le DIC et de l'alcalinité fidèlement restitué par le modèle, avec une gamme de variations correctes. Les observations du DIC et du TA ont montré une forte diminution de juin/juillet à novembre (diminution maximale de  $10 \text{ mgC L}^{-1}$  et  $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  respectivement), comme l'illustre le modèle. Cette diminution est liée au soutien d'étiage par les réservoirs en amont, représentant une part importante du débit de la rivière en été, avec des concentrations plus faibles en TA, DIC et  $\text{CO}_2$ . Ces résultats encouragent fortement la mise en œuvre d'un module de carbone inorganique dans le modèle des réservoirs, déjà couplé avec Riverstrahler pour les nutriments et le carbone organique (Garnier et al., 1999).

Pour le phytoplancton, bien que le niveau des valeurs de la biomasse soit cohérent avec les observations, le modèle ne reproduit pas de façon satisfaisante les variations saisonnières. Cependant, les blooms algaux ont été considérablement réduites par rapport à ceux observés dans les années 1990, lorsque la chlorophylle  $a$  atteignait  $150 \text{ } \mu\text{gChla L}^{-1}$  (Garnier et al., 1995). En effet, l'amélioration des traitements dans les stations d'épuration ont fortement réduit l'eutrophisation du fleuve (Romero et al., 2016). Les paramètres du phytoplancton du modèle RIVE ont été déterminés par des expériences en laboratoire à l'époque où les efflorescences algales étaient beaucoup plus importantes qu'aujourd'hui. De nouvelles expériences en laboratoire visant à prendre en compte d'autres groupes ou espèces de phytoplancton dans ces nouvelles conditions trophiques et/ou coupler la modélisation stochastique et mécaniste pourraient être nécessaires pour mieux représenter la dynamique temporelle actuelle du phytoplancton dans le modèle. De plus, dans le cadre de futurs travaux, explorer différentes formulations de calcul du pH (p. ex. à l'aide de Follows et al., 2006) pourrait améliorer nos simulations de pH.



## 4.2. Métabolisme

Les simulations avec le nouveau module de carbone inorganique peuvent être utilisées pour analyser les variations spatiales du CO<sub>2</sub> en termes d'activités métaboliques dans les cours d'eau. Le modèle souligne l'importance de l'activité benthique dans les cours d'eau d'amont (figure 8) qui diminue en aval à mesure que les activités planctoniques hétérotrophes augmentent dans les plus grandes rivières. Ce modèle traduit bien le concept du continuum fluvial (RCC, Vannote et al., 1980), largement étudié sur la Seine (Billen et al., 1994 ; Garnier et al., 1995 ; Garnier et Billen, 2007). Ces résultats sont également en accord avec ceux de Hotchkiss et al (2015), qui suggèrent que le pourcentage des émissions de CO<sub>2</sub> provenant du métabolisme augmente avec la taille des cours d'eau alors que les émissions de CO<sub>2</sub> des cours d'eau d'ordre inférieur sont liées au CO<sub>2</sub> d'origine terrestre allochtone. De même, Battin et al. (2009b) décrivent les activités benthiques comme étant les plus élevées là où la biomasse microbienne est associée aux lits de cours d'eau caractérisés par des échanges avec les eaux souterraines apportant nutriments et oxygène et, augmentant la minéralisation. C'est également ce que nous avons observé dans notre étude (figure 8)

D'après les résultats du modèle, la production nette de l'écosystème (NEP) resterait en moyenne négative dans l'ensemble du bassin en raison des conditions hétérotrophes produisant du CO<sub>2</sub> (figure 8 et figure 9). Cependant, même si le niveau de biomasse du phytoplancton a été correctement simulé, la prolifération estivale en aval n'a pas été correctement reproduite par le modèle et pourrait entraîner une sous-estimation de la production primaire nette (NPP). Comme nous nous y attendions, les valeurs NPP des petits cours d'eau sont inférieures à celles situées dans ordres plus élevés, en raison notamment de temps de séjour plus courts. La respiration benthique dans les petits ordres est relativement élevée (figure 9) et rend la NEP très négative. De plus, les petits ordres sont les plus concentrées en CO<sub>2</sub> en raison de la forte contribution des eaux souterraines. Les ordres intermédiaires ont montré les plus faibles respirations avec des NEP inférieures à -0,1 gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>. Cela peut s'expliquer par une augmentation de la NPP due à un taux de dilution inférieur au taux de croissance du phytoplancton (Garnier et al., 1995), et à un rapport réduit de la surface des sédiments par rapport au volume de la colonne d'eau, diminuant la respiration hétérotrophe en proportion. Dans les ordres les plus élevés, la NPP et la respiration hétérotrophe sont les plus élevées, mais conduisaient à des NEP négatives inférieures aux valeurs des ordres 1 (figure 8 et figure 9). Malgré la réduction des concentrations en CO<sub>2</sub> par la photosynthèse (figure 6), les concentrations en CO<sub>2</sub> dans les ordres les plus élevés sont affectées par l'apport de matière organique des effluents d'eaux usées, ce qui entraîne une NEP globalement négative.

Au cours de la période étudiée 2010-2013, et dans tous les ordres, la NPP n'a jamais dépassé la respiration hétérotrophe (rapport NPP/Het.-Resp ou P/R < 1) (figure 9). Dans le passé, l'eutrophisation de la Seine entraînait un rapport P/R supérieur à 1 dans les grands cours d'eau, et lors des blooms printaniers les valeurs P et R atteignaient 2,5 gC m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup> (Garnier et Billen, 2007). Ces changements, liés à une diminution globale du métabolisme biologique, s'expliquent par l'amélioration du traitement dans les stations d'épuration des eaux usées, qui diminue la charge de carbone organique rejetée dans les cours d'eau, et donc la concentration en CO<sub>2</sub> le long de la Basse Seine (Marescaux et al, 2018a). Ces améliorations du traitement des eaux usées a aussi réduit les apports de nutriments en Seine, en particulier les phosphates, qui limitent aujourd'hui le développement des algues dans les ordres 5 et 6, réduisant les pics de 150 µgChla L<sup>-1</sup> des années 1990 à souvent moins de 50 µgChla L<sup>-1</sup> actuellement (Romero et al., 2016 ; Aissa-Grouz et al., 2016).

## 4.3. Flux d'exportés à l'estuaire

La mise en œuvre d'un module de carbone inorganique dans pyNuts-Riverstrahler permet d'estimer le dégazage de CO<sub>2</sub> de la Seine à 364 ± 100 GgC an<sup>-1</sup>. Ce chiffre est nettement inférieur à une estimation précédente de 590 GgC an<sup>-1</sup> basée uniquement sur les mesures de CO<sub>2</sub> (Marescaux et al., 2018b). Cette différence n'est pas entièrement compensée par la divergence des simulations des concentrations effectuées (NRMSE 15%). Elle est également due au fait que, dans la précédente étude, nous avons utilisé la même valeur de *k* pour tous les ordres de flux basés sur l'équation 5 du tableau 2 dans Raymond et al (2012). La description plus précise de la valeur de *k* adoptée ici avec des valeurs de *k* différentes pour les petits et les grands cours d'eau serait responsable d'une moindre estimation du dégazage. Le dégazage surfacique de la rivière est de 1302 ± 352 gC m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> et se situe au milieu de la gamme des estimations moyennes mentionnées dans d'autres études (de 70 à 4008 gC m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> ; Li et al. 2013 et références incluses, par

exemple Butman et Raymond, 2011). Pour des cours d'eau tempérés, les estimations de dégazage par ex. pour le fleuve Saint-Laurent (Yang et al., 1996), la rivière des Outaouais (Telmer et Veizer, 1999), le fleuve Hudson (Raymond et al., 1997) et le fleuve Mississippi (Dubois et al., 2010) montrent des taux inférieurs à ceux de la Seine (de 70 à 1284 gC m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>). Cette grande variabilité pour des rivières tempérées dépend fortement de la prise en compte ou non des premiers ordres dans le dégazage. Butman et Raymond (2011) prennent en effet en compte, comme nous ici, les petits cours d'eau d'ordre inférieur, alors que les autres études, avec de plus faibles émissions, ne portent que sur des grandes rivières.

Le dégazage de CO<sub>2</sub> est donc souvent plus importants dans les cours d'eau d'amont que dans les grands cours d'eau en raison de concentrations de CO<sub>2</sub> plus élevées ainsi que des vitesses de transfert de gaz plus élevées (Marx et al., 2017 ; Raymond et al., 2012a). La cartographie du dégazage de CO<sub>2</sub> dans le bassin de la Seine montre clairement ces tendances spatiales (voir figure 8).

En ce qui concerne le carbone organique, Meybeck (1993) a estimé l'exportation du carbone organique dissous (DOC) en climat tempéré vers l'océan à 1,5 gC m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>, une valeur supérieure à notre estimation du carbone organique (OC) qui est de 1,1 gC m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> pour le bassin de la Seine. Cela pourrait s'expliquer par la faible altitude de la Seine, qui limite l'érosion (Guerrini et al., 1998) et par le changement de l'état trophique des rivières après la mise en œuvre des directives sur l'eau à la fin des années 1990 (Rocher et Azimi, 2017 ; Romero et al., 2016). De plus, le rapport des flux de CO<sub>2</sub>/OC à l'estuaire est de 5,2, supérieur à celui du Mississippi (4,1 ; Dubois et al., 2010b ; Li et al., 2013). Notons toutefois que qu'un petit bassin comme la Seine, n'exporte que 70 ± 99 GgC an<sup>-1</sup> par rapport au Mississippi dont les exportations s'élèvent à 2435 GgC an<sup>-1</sup> de OC (Dubois et al., 2010), sa superficie étant plus de 40 fois supérieure à celle de la Seine. Il est intéressant de noter que les exportations de la Seine trois fois moindre que celles calculées en 1979 (250 Gg C an<sup>-1</sup>, Kempe, 1984). Cette différence doit être liée à l'amélioration des traitements de l'eau dans le bassin, les concentrations de DOC dans la Seine étant 2,8 fois plus faibles depuis les années 1990 (Rocher et Azimi, 2017) et, à une réduction remarquable des proliférations phytoplanctoniques (Aissa Grouz et al., 2016).

L'exportation du DIC de la Seine est de 820 ± 220 GgC an<sup>-1</sup>, une valeur supérieure à celle de bassins de même taille ou même plus grands (p. ex. 149 000 km<sup>2</sup>, 520 GgC an<sup>-1</sup>, Telmer et Veizer, (1999) ; Li et al (2013)). Les fortes concentrations de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans le bassin de la Seine s'expliquent par sa lithologie (calcaires et gypse du Crétacé et du Tertiaire) (Kempe, 1982 ; 1984). Avec des exportations élevées de CO<sub>2</sub> et de DIC, le rapport des exportations de CO<sub>2</sub>/DIC de la Seine est le même que le rapport à l'échelle globale (0,5, Li et al., 2013).

#### 4.4. Prise en compte de l'estuaire de Seine : couplage avec le modèle C-GEM

Cette analyse a été complétée par un couplage entre le modèle de réseau hydrographique : pyNuts-Riverstrahler, et le modèle générique d'estuaire : C-GEM afin de proposer une modélisation intégrée de la dynamique du carbone et des nutriments le long du continuum rivière-estuaire en Seine (Laruelle et al. 2019). Les simulations effectuées pour la seule année 2010 restituent correctement les profils longitudinaux et les variations saisonnières de toutes les variables conjointement simulées par les deux modèles. Cela a également permis de calculer un bilan carbone intégré « rivière-estuaire » qui met en évidence l'importante contribution de l'estuaire au dégazage du CO<sub>2</sub> et à la dégradation du carbone organique. La pCO<sub>2</sub> simulée par la chaîne de modélisation Riverstrahler-C-GEM permet d'estimer un dégazage pour la section estuarienne de 101 Gg·C·yr<sup>-1</sup> (pour l'année 2010, Figure 11), soit 23 % de l'ensemble des émissions aquatiques de CO<sub>2</sub> du réseau fluvial. L'estuaire transforme 65 % du carbone organique sous forme inorganique entre l'exutoire de la Seine à Poses et Le Havre, abaissant ainsi le rapport OC/IC de 0,1 en amont de Poses à 0,04 à l'embouchure de l'estuaire. Cet effet filtre intense confirme l'hypothèse selon laquelle, en raison de sa largeur (et donc de sa surface d'échange supérieure) la partie la plus aval du réseau fluvial contribue de manière très significative à la transformation du carbone dans le continuum rivière-estuaire.

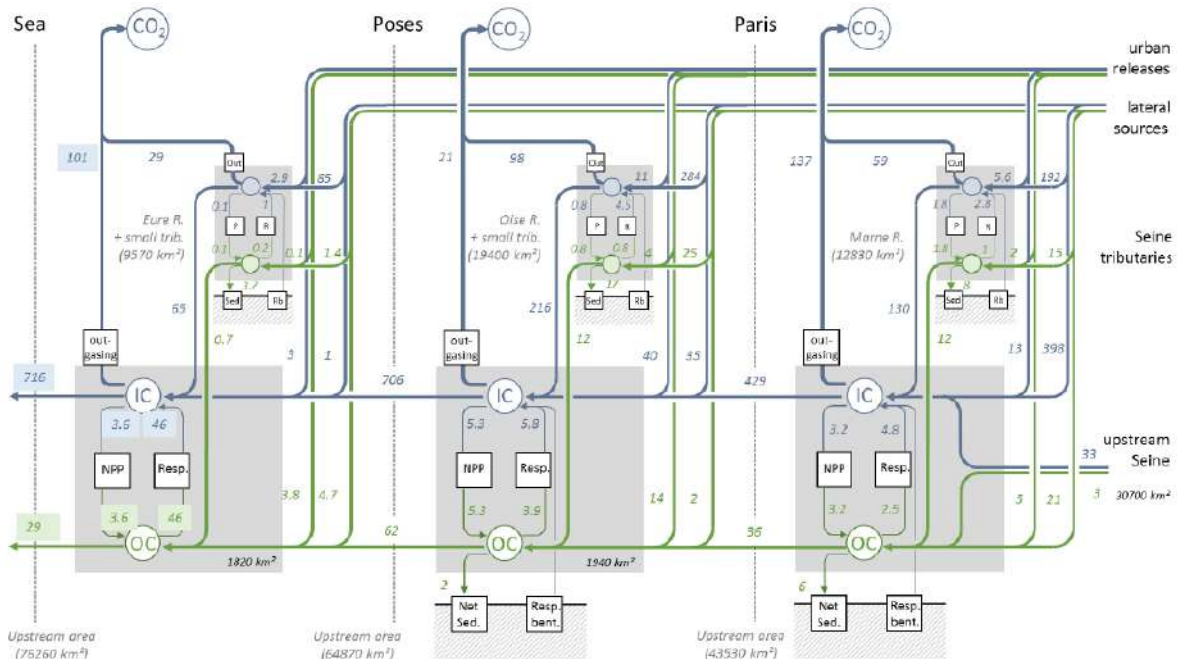


Figure 11. Bilan du carbone organique (vert) et inorganique (bleu) dans le continuum rivière-estuaire. La superficie des différents sous-bassins est indiquée en italique.

L'approche par modélisation intégrée « rivière-estuaire » proposée par les modèles génériques pyNuts-Riverstrahler et C-GEM est transposable à d'autres hydrosystèmes et plus généralement à des ensembles de régions littorales. Ce type d'application est en cours de développement à l'échelle de la façade Atlantique et permettra de déterminer la représentativité du fonctionnement de la Seine parmi les hydrosystèmes français, pour au final, parvenir à mieux contraindre les bilans de carbone et de nutriments à plus grande échelle.

## 5. Conclusions

Le modèle biogéochimique pyNuts-Riverstrahler, incluant désormais les processus impliqués dans le cycle inorganique du carbone, représente bien les concentrations de  $\text{CO}_2$  et le dégazage le long de l'hydrosystème Seine.

La sensibilité des simulations aux différentes valeurs de vitesse de transfert de gaz a mis en évidence la nécessité de mesures supplémentaires dans la Seine pour choisir la meilleure équation parmi celles qui existent ou en proposer une nouvelle. De plus, la révision de la description du phytoplancton dans le modèle pourrait permettre une meilleure simulation de la dynamique temporelle du phytoplancton. Enfin, une représentation explicite de la chaîne de réduction anaérobie du benthos pourrait permettre de préciser l'impact du benthos sur le TA et le DIC.

Les concentrations de  $\text{CO}_2$  semblent être contrôlées différemment le long de l'hydrosystème de la Seine. Dans les petits ordres de Strahler, les concentrations sont principalement dues aux apports d'eaux souterraines. Dans les grands cours d'eau, en plus de l'influence des eaux souterraines et du soutien d'étiage par les réservoirs, les concentrations montrent des variations liées aux métabolismes des hydrosystèmes. En effet, les efflorescences algales ont tendance à diminuer les concentrations de  $\text{CO}_2$ , bien que l'hydrosystème demeure hétérotrophe et sursaturé par rapport aux concentrations atmosphériques de  $\text{CO}_2$ . La respiration hétérotrophe augmente les concentrations de  $\text{CO}_2$  en aval des effluents des stations d'épuration enrichies en carbone organique.

Environ 31 % des apports en carbone inorganique (IC), largement dominés par les sols, les eaux souterraines et/ou les effluents des stations de traitement des eaux usées, sont dégazés, tandis que 68 % sont exportés dans l'estuaire. Ce dernier, très actif malgré sa longueur plus réduite, participe à près d'un quart de l'ensemble des émissions aquatiques de  $\text{CO}_2$  dans le continuum terre-mer (calcul pour l'année 2010).

## Bibliographie

- Abril, G., Bouillon, S., Darchambeau, F., Teodoru, C.R., Marwick, T.R., Tamoooh, F., Ochieng Omengo, F., Geeraert, N., Deirmendjian, L., Polsenaeere, P., Borges, A. V., 2015. Technical Note: Large overestimation of pCO<sub>2</sub> calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences* 12, 67–78. doi:10.5194/bg-12-67-2015
- Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G., 2016. Long trend reduction of phosphorus wastewater loading in the Seine: determination of phosphorus speciation and sorption for modeling algal growth. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–14. doi:10.1007/s11356-016-7555-7
- Aksoy, E., Yigini, Y., Montanarella, L., 2016. Combining soil databases for topsoil organic carbon mapping in Europe. *PLoS One* 11, 1–17. doi:10.1371/journal.pone.0152098
- Alin, S.R., Rasera, M.D.F.F.L.M.M.D.F.F.L.F.L., Salimon, C.I., Richey, J.E., Holtgrieve, G.W., Krusche, A. V., Snidvongs, A., 2011a. Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets. *J. Geophys. Res.* 116, 17. doi:10.1029/2010JG001398
- Alin, S.R., Rasera, M.M.D.F.F.L., Salimon, C.I., Richey, J.E., Holtgrieve, G.W., Krusche, A. V., Snidvongs, A., 2011b. Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets. *J. Geophys. Res.* 116, 17. doi:10.1029/2010jg001398
- Alshboul, Z., Encinas-Fernández, J., Hofmann, H., Lorke, A., Encinas-ferna, J., Hofmann, H., Lorke, A., Encinas-Fernández, J., Hofmann, H., Lorke, A., 2016. Export of dissolved methane and carbon dioxide with effluents from municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 0. doi:10.1021/acs.est.5b04923
- Arnold, J.G., Allen, P.M., 1999. Automated methods for estimating baseflow and ground water recharge from streamflow records. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 35, 411–424. doi:10.1111/j.1752-1688.1999.tb03599.x
- Aufdenkampe, A.K., Mayorga, E., Raymond, P.A., Melack, J.M., Doney, S.C., Alin, S.R., Aalto, R.E., Yoo, K., 2011. Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Front. Ecol. Environ.* 9, 53–60. doi:10.1890/100014
- Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., Gehlen, M., 2015. PISCES-v2: An ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies. *Geosci. Model Dev.* 8, 2465–2513. doi:10.5194/gmd-8-2465-2015
- Battin, T.J., Kaplan, L. a., Findlay, S., Hopkinson, C.S., Marti, E., Packman, A.I., Newbold, J.D., Sabater, F., 2009a. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nat. Geosci.* 2, 595–595. doi:10.1038/ngeo602
- Battin, T.J., Luysaert, S., Kaplan, L. a., Aufdenkampe, A.K., Richter, A., Tranvik, L.J., 2009b. The boundless carbon cycle. *Nat. Geosci.* 2, 598–600. doi:10.1038/ngeo618
- Billen, G., Garnier, J., 2000. Nitrogen transfers through the Seine drainage network : a budget based on the application of the ‘ Riverstrahler ’ model. *Hydrobiologia* 139–150.
- Billen, G., Garnier, J., Ficht, A., Cun, C., Curie, M., Anti-pollution, C., Billen, G., Garnier, J., Ficht, A., Cun, C., 2001. Modeling the Response of Water Quality in the Seine River Estuary to Human Activity in its Watershed Over the Last 50 Years. *Estuaries* 24, 977–993.
- Billen, G., Garnier, J., Hanset, P., 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* 289, 119–137. doi:10.1007/BF00007414
- Billen, G., Garnier, J., Némery, J., Sebilo, M., Sferratore, a, Barles, S., Benoit, P., Benoît, M., 2007. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *Sci. Total Environ.* 375, 80–97. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.005
- Billen, G., Ramarson, A., Thieu, V., Théry, S., Silvestre, M., Pasquier, C., Hénault, C., Garnier, J., 2018. Nitrate retention at the river–watershed interface: a new conceptual modeling approach. *Biogeochemistry* 139, 31–51. doi:10.1007/s10533-018-0455-9
- Borges, A. V., Schiettecatte, L.S., Abril, G., Delille, B., Gazeau, F., 2006. Carbon dioxide in European coastal waters. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 70, 375–387. doi:10.1016/j.ecss.2006.05.046
- Borrelli, P., Van Oost, K., Meusburger, K., Alewell, C., Lugato, E., Panagos, P., 2018. A step towards a holistic assessment of soil degradation in Europe: Coupling on-site erosion with sediment transfer and

- carbon fluxes. *Environ. Res.* 161, 291–298. doi:10.1016/j.envres.2017.11.009
- Cai, W.-J., Wang, Y., 1998. The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. *Limnol. Oceanogr.* 43, 657–668. doi:10.4319/lo.1998.43.4.0657
- Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J., 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10, 172–185. doi:10.1007/s10021-006-9013-8
- Culberson, C.H., 1980. Calculation of the in situ pH of seawater. *Limnol. Oceanogr.* 25, 150–152. doi:10.4319/lo.1980.25.1.0150
- Desmit, X., Thieu, V., Billen, G., Campuzano, F., Dulière, V., Garnier, J., Lassaletta, L., Ménesguen, A., Neves, R., Pinto, L., Silvestre, M., Sobrinho, J.L., Lacroix, G., 2018. Reducing marine eutrophication may require a paradigmatic change. *Sci. Total Environ.* 635, 1444–1466. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.181
- Doney, S.C., Lindsay, K., Caldeira, K., Campin, J.M., Drange, H., Dutay, J.C., Follows, M., Gao, Y., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Madec, G., Maier-Reimer, E., Marshall, J.C., Matear, R.J., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R., Orr, J.C., Plattner, G.K., Sarmiento, J., Schlitzer, R., Slater, R., Totterdell, I.J., Weirig, M.F., Yamanaka, Y., Yool, A., 2004. Evaluating global ocean carbon models: The importance of realistic physics. *Global Biogeochem. Cycles* 18. doi:10.1029/2003GB002150
- Drake, T.W., Raymond, P.A., Spencer, R.G.M., 2017. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnol. Oceanogr. Lett.* doi:10.1002/lo2.10055
- Dubois, K.D., Lee, D., Veizer, J., 2010. Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 115, n/a–n/a. doi:10.1029/2009JG001102
- EEA, 2012. Copernicus Land Monitoring Service - Corine Land Cover (CLC), Copernicus Land Monitoring Service - Corine Land Cover. doi:https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/copernicus-land-monitoring-service-corine
- Follows, M. J., Ito, T., and Dutkiewicz, S., 2006. On the solution of the carbonate chemistry system in ocean biogeochemistry models. *Ocean Model.* 12, 290–301. doi: 10.1016/j.ocemod.2005.05.004
- Garnier, J., Billen, G., 2007. Production vs. respiration in river systems: an indicator of an “ecological status”. *Sci. Total Environ.* 375, 110–24. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.006
- Garnier, J., Billen, G., Cébron, A., 2007. Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): Impact of wastewater release on oxygenation and N<sub>2</sub>O emission. *Hydrobiologia* 588, 291–302. doi:10.1007/s10750-007-0670-1
- Garnier, J., Billen, G., Coste, M., 1995. Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: Observation and modeling. *Limnol. Oceanogr.* 40, 750–765. doi:10.4319/lo.1995.40.4.0750
- Garnier, J., Billen, G., Hannon, E., Fonbonne, S., Videnina, Y., Soulie, M., 2002. Modelling the Transfer and Retention of Nutrients in the Drainage Network of the Danube River. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 285–308. doi:10.1006/ecss.2000.0648
- Garnier, J., Billen, G., Vilain, G., Martinez, A., Silvestre, M., Mounier, E., Toche, F., 2009. Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in the Seine river and basin: Observations and budgets. *Agric. Ecosyst. Environ.* 133, 223–233. doi:10.1016/j.agee.2009.04.024
- Garnier, J., Leporcq, B., Sanchez, N., Phillippon, Garnier, J., Leporcq, B., Sanchez, N., Phillippon, 1999. Biogeochemical mass-balances (C, N, P, Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France). *Biogeochemistry* 47, 119–146. doi:10.1023/A:1006101318417
- Garnier, J., Ramarson, A., Billen, G., Théry, S., Thiéry, D., Thieu, V., Minaudo, C., Moatar, F., 2018. Nutrient inputs and hydrology together determine biogeochemical status of the Loire River (France): Current situation and possible future scenarios. *Sci. Total Environ.* 637–638, 609–624. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.045
- Guerrini, M.-C., Mouchel, J.-M., Meybeck, M., Penven, M.J., Hubert, G., Muxart, T., 1998. Le bassin de la Seine : la confrontation du rural et de l’urbain, in: Meybeck, M., de Marsily, G., Fustec, E. (Eds.), *La Seine En Son Bassin. Fonctionnement Écologique d’un Système Fluvial Anthropisé.* pp. 29–73.
- Gypens, N., Borges, a. V., Lancelot, C., 2009. Effect of eutrophication on air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the coastal

- Southern North Sea: A model study of the past 50 years. *Glob. Chang. Biol.* 15, 1040–1056. doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01773.x
- Gypens, N., Lacroix, G., Lancelot, C., Borges, a. V., 2011. Seasonal and inter-annual variability of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes and seawater carbonate chemistry in the Southern North Sea. *Prog. Oceanogr.* 88, 59–77. doi:10.1016/j.pocean.2010.11.004
- Habets, F., Boone, A., Champeaux, J.L., Etchevers, P., Franchistéguy, L., Leblois, E., Ledoux, E., Le Moigne, P., Martin, E., Morel, S., Noilhan, J., Seguí, P.Q., Rousset-Regimbeau, F., Viennot, P., 2008. The SAFRAN-ISBA-MODCOU hydrometeorological model applied over France. *J. Geophys. Res. Atmos.* 113, 1–18. doi:10.1029/2007JD008548
- Ho, D.T., Coffineau, N., Hickman, B., Chow, N., Koffman, T., Schlosser, P., 2016. Influence of current velocity and wind speed on air-water gas exchange in a mangrove estuary. *Geophys. Res. Lett.* 43, 3813–3821. doi:10.1002/2016GL068727.Received
- Hotchkiss, E.R., Hall, R.O., Sponseller, R., Butman, D., Klaminder, J., Laudon, H., Rosvall, M., Karlsson, J., 2015. Sources and control of CO<sub>2</sub> emissions change with the size of streams and rivers. *Nat. Geosci.* 8. doi:10.1038/ngeo2507
- INSEE, 2015. French National Institute of Statistics and Economic Studies, Recensement de la population 2015.
- Joos, F., Bruno, M., Fink, R., Siegenthaler, U., Stocker, T.F., Le Quéré, C., Sarmiento, J.L., 1996. An efficient and accurate representation of complex oceanic and biospheric models of anthropogenic carbon uptake. *Tellus, Ser. B Chem. Phys. Meteorol.* 48, 397–417. doi:10.1034/j.1600-0889.1996.t01-2-00006.x
- Kempe, S., 1984. Sinks of the anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. *J. Geophys. Res.* 89, 4657. doi:10.1029/JD089iD03p04657
- Kempe, S., 1982. Long-term records of CO<sub>2</sub> pressure fluctuations in fresh waters. *Transp. carbon Miner. major world rivers*, part 1 91–332.
- Lacarbe, E., Le Bas, C., Cousin, J.L., Pesty, B., Toutain, B., Houston Durrant, T., Montanarella, L., 2009. Data management for monitoring forest soils in Europe for the Biosoil project. *Soil Use Manag.* doi:10.1111/j.1475-2743.2009.00194.x
- Laruelle, G. G., Marescaux, A., Le Gendre R., Garnier J., Rabouille C., Thieu V., 2019, Carbon dynamics along the Seine River network: insight from a coupled estuarine/river modeling approach, *Frontiers in Marine Science* 6, 216, DOI: 10.3389/fmars.2019.00216
- Lauerwald, R., Laruelle, G.G., Hartmann, J., Ciais, P., Regnier, P.A.G., 2015. Spatial patterns in CO<sub>2</sub> evasion from the global river network. *Global Biogeochem. Cycles* 29, 534–554. doi:10.1002/2014GB004941
- Li, S., Lu, X.X., Bush, R.T., 2013. CO<sub>2</sub> partial pressure and CO<sub>2</sub> emission in the Lower Mekong River. *J. Hydrol.* 504, 40–56. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.09.024
- Mackenzie, F.T., De Carlo, E.H., Lerman, A., 2011. Coupled C, N, P, and O Biogeochemical Cycling at the Land-Ocean Interface, *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-374711-2.00512-X
- Marescaux A., Martinez A, Azougui A, Bosc S, Mercier B, Vieira Borges A, Thieu V, Garnier J (2016). Dynamique des formes du carbone dans le continuum aquatique de la Seine. In : PIREN-Seine – phase VII – rapport 2016, 12pp.
- Marescaux, A., Thieu, V., Borges, A.V., Garnier, J., 2018a. Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted Seine River in France. *Sci. Rep.* 8, 13961. doi:10.1038/s41598-018-32332-2
- Marescaux, A., Thieu, V., Garnier, J., 2018b. Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France. *Sci. Total Environ.* 643, 247–259. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.151.
- Marescaux A., Thieu V., Gypens N., Silvestre M., Garnier J. (2018). Modélisation de la dynamique du carbone inorganique et organique dans les rivières de la Seine. PIREN-Seine phase VII - rapport 2018, 14pp
- Marescaux A. Thieu V., Gypens N., Silvestre M., Garnier J. (in revision). Modelling carbon dynamics in the Seine River continuum in France. *Water Research*.
- Marx, A., Conrad, M., Aizinger, V., Prechtel, A., Van Geldern, R., Barth, J.A.C., 2018. Groundwater data improve modelling of headwater stream CO<sub>2</sub> outgassing with a stable DIC isotope approach.

Biogeosciences 15, 3093–3106. doi:10.5194/bg-15-3093-2018

- Marx, A., Dusek, J., Jankovec, J., Sanda, M., Vogel, T., van Geldern, R., Hartmann, J., Barth, J.A.C., 2017. A review of CO<sub>2</sub> and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Rev. Geophys.* 55, 560–585. doi:10.1002/2016RG000547
- Meehl, G. A., Stocker, T. F., Collins, W. D., Friedlingstein, P., G., A. T., Gregory, J. M., Kitoh, A., Knutti, R., Murphy, J. M., N., A., Raper, S. C. B., Watterson, I. G., J., W. A., Zhao, Z.-C., 2007. Global Climate Projections, in: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 996.
- Mégnién, C., 1980. Synthèse géologique du bassin de Paris, Mémoires du BRGM Fr. Édition du B.R.G.M.
- Menon, M., Rouseva, S., Nikolaidis, N.P., van Gaans, P., Panagos, P., de Souza, D.M., Ragnarsdottir, K.V., Lair, G.J., Weng, L., Bloem, J., Kram, P., Novak, M., Davidsdottir, B., Gisladdottir, G., Robinson, D.A., Reynolds, B., White, T., Lundin, L., Zhang, B., Duffy, C., Bernasconi, S.M., De Ruiter, P., Blum, W.E.H., Banwart, S.A., 2014. SoilTrEC: A global initiative on critical zone research and integration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* doi:10.1007/s11356-013-2346-x
- Meybeck, M., 1993. Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water, Air, Soil Pollut.* 70, 443–463. doi:10.1007/BF01105015
- Millero, F.J., 1979. The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1651–1661. doi:10.1016/0016-7037(79)90184-4
- Minardo, C., Curie, F., Jullian, Y., Gassama, N., Moatar, F., 2018. QUAL-NET, a high temporal-resolution eutrophication model for large hydrographic networks. *Biogeosciences* 15, 2251–2269. doi:10.5194/bg-15-2251-2018
- Nakayama, T., 2016. New perspective for eco-hydrology model to constrain missing role of inland waters on boundless biogeochemical cycle in terrestrial/aquatic continuum. *Ecohydrol. Hydrobiol.* 16, 138–148. doi:10.1016/j.ecohyd.2016.07.002
- O'Connor, D.J., Dobbins, W.E., 1958. Mechanism of reaeration in natural streams. *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.* 123, 641–684.
- Öquist, M.G., Wallin, M., Seibert, J., Bishop, K., Laudon, H., 2009. Dissolved Inorganic Carbon Export Across the Soil / Stream Interface and Its Fate in a Boreal Headwater Stream. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7364–7369.
- Passy, P., Le Gendre, R., Garnier, J., Cugier, P., Callens, J., Paris, F., Billen, G., Riou, P., Romero, E., 2016. Eutrophication modelling chain for improved management strategies to prevent algal blooms in the Bay of Seine. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 543, 107–125. doi:10.3354/meps11533
- Pelletier, G.J., Chapra, S.C., Tao, H., 2006. QUAL2Kw - A framework for modeling water quality in streams and rivers using a genetic algorithm for calibration. *Environ. Model. Softw.* 21, 419–425. doi:10.1016/j.envsoft.2005.07.002
- Pierrot, D., Lewis, D.E., Wallace, D.W.R., 2006. MS Excel Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Inf. Anal. Center, Oak Ridge Natl. Lab. U.S. Dep. Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi:10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS\_XLS\_CDIAC105a
- Pomerol, C., Feugueur, L.L., 1986. Bassin de Paris: Ile de France, Pays de Bray, Guides géologiques régionaux. Masson, Paris.
- Prairie, Y.T., Cole, J.J., 2009. Carbon , Unifying Currency. *Encycl. Inl. Waters* 2, 743–746. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00107-1
- QGIS Development Team, 2016. QGIS Geographic Information System 2.18. Open Source Geospatial Found.
- Quintana-Seguí, P., Le Moigne, P., Durand, Y., Martin, E., Habets, F., Baillon, M., Canellas, C., Franchisteguy, L., Morel, S., 2008. Analysis of near-surface atmospheric variables: Validation of the SAFRAN analysis over France. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 47, 92–107. doi:10.1175/2007JAMC1636.1
- R Core team, 2015. R Core Team. R A Lang. *Environ. Stat. Comput. R Found. Stat. Comput.* Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.
- Raymond, P.A., Caraco, N.F., Cole, J.J., 1997. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson River. *Estuaries* 20, 381–390. doi:10.1007/BF02690380
- Raymond, P.A., Hartmann, J., Lauerwald, R., Sobek, S., McDonald, C., Hoover, M., Butman, D., Striegl, R.,



- Mayorga, E., Humborg, C., Kortelainen, P., Dürr, H., Meybeck, M., Ciais, P., Guth, P., 2013. Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature* 503, 355–359. doi:10.1038/nature12760
- Raymond, P.A., Zappa, C.J., Butman, D., Bott, T.L., Potter, J., Mulholland, P., Laursen, A.E., McDowell, W.H., Newbold, D., 2012. Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnol. Oceanogr. Fluids Environ.* 2, 41–53. doi:10.1215/21573689-1597669
- Regnier, P., Arndt, S., Goossens, N., Volta, C., Laruelle, G.G., Lauerwald, R., Hartmann, J., 2013a. Modelling Estuarine Biogeochemical Dynamics: From the Local to the Global Scale. *Aquat. Geochemistry* 19, 591–626. doi:10.1007/s10498-013-9218-3
- Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F.T., Gruber, N., Janssens, I. a., Laruelle, G.G., Lauerwald, R., Luyssaert, S., Andersson, A.J., Arndt, S., Arnosti, C., Borges, A. V., Dale, A.W., Gallego-Sala, A., Goddéris, Y., Goossens, N., Hartmann, J., Heinze, C., Ilyina, T., Joos, F., LaRowe, D.E., Leifeld, J., Meysman, F.J.R., Munhoven, G., Raymond, P. a., Spahni, R., Suntharalingam, P., Thullner, M., 2013b. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nat. Geosci.* 6, 597–607. doi:10.1038/ngeo1830
- Rocher, V., Azimi, S., 2017. Evolution de la qualité de la Seine en lien avec les progrès de l’assainissement, Johanet. ed. Paris.
- Romero, E., Le Gendre, R., Garnier, J., Billen, G., Fisson, C., Silvestre, M., Riou, P., 2016. Long-term water quality in the lower Seine: Lessons learned over 4 decades of monitoring. *Environ. Sci. Policy* 58, 141–154. doi:10.1016/j.envsci.2016.01.016
- Sawakuchi, H.O., Neu, V., Ward, N.D., Barros, M. de L.C., Valerio, A.M., Gagne-Maynard, W., Cunha, A.C., Less, D.F.S., Diniz, J.E.M., Brito, D.C., Krusche, A. V., Richey, J.E., 2017. Carbon Dioxide Emissions along the Lower Amazon River. *Front. Mar. Sci.* 4, 1–12. doi:10.3389/fmars.2017.00076
- Servais, P., Billen, G., Goncalves, A., Garcia-Armisen, T., 2007. Modelling microbiological water quality in the Seine river drainage network: past, present and future situations. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 11, 1581–1592. doi:10.5194/hessd-4-1153-2007
- Servais, P., Billen, G., Hascoët, M.C., 1995. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Res.* 21, 445–450. doi:10.1016/0043-1354(87)90192-8
- Sferratore, A., Billen, G., Garnier, J., Smedberg, E., Humborg, C., Rahm, L., 2008. Modelling nutrient fluxes from sub-arctic basins: Comparison of pristine vs. dammed rivers. *J. Mar. Syst.* 73, 236–249. doi:10.1016/j.jmarsys.2007.10.012
- Smitz, J.S., Everbecq, E., Deliège, J.-F., Descy, J.-P., Wollast, R., Vanderborght, J.P., 1997. PEGASE, une méthodologie et un outil de simulation prévisionnelle pour la gestion de la qualité des eaux de surface. *Trib. l’eau.*
- Strahler, A.N., 1957. Quantitative Analysis of Watershed Geomorphology. *Geophys. Union Trans.* 38, 913–920. doi:10.1029/TR038i006p00913
- Tanaka, K., Kriegler, E., Bruckner, T., Georg, H., Knorr, W., Raddatz, T., 2007. Aggregated Carbon Cycle, Atmospheric Chemistry, and Climate Model (ACC2) – description of the forward and inverse modes. *Reports Earth Syst. Sci. Max Planck Institut Meteorol. Hambg.* 188.
- Telmer, K., Veizer, J., 1999. Carbon fluxes, pCO<sub>2</sub> and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives. *Chem. Geol.* 159, 61–86. doi:10.1016/S0009-2541(99)00034-0
- Thieu, V., Billen, G., Garnier, J., 2009. Nutrient transfer in three contrasting NW European watersheds: the Seine, Somme, and Scheldt Rivers. A comparative application of the Senèque/Riverstrahler model. *Water Res.* 43, 1740–54. doi:10.1016/j.watres.2009.01.014
- Thieu, V., Silvestre, M., Billen, G., Garnier, J., Passy, P., Lassaletta, L., 2015. Nutrient transfer in aquatic continuum and delivery to coastal zone: rising up the challenge of a generic application of the Riverstrahler ecological model to the watershed domain of the European North Atlantic Ocean., in: 2nd International Conference: Integrative Sciences and Sustainable Development of Rivers. Lyon - France, p. 2.
- Thieu, V., Silvestre, M., G., B., J., G., Passy, P., Lassaletta, L., 2015. Nutrient transfer in aquatic continuum and delivery to coastal zone: rising up the challenge of a generic application of the Riverstrahler ecological model to the watershed domain of the European North Atlantic Ocean, in: 2nd International Conference: Integrative Sciences and Sustainable Development of Rivers. Lyon - France. p. 2.
- Tóth, G., Jones, A., Montanarella, L., 2013. LUCAS Topsoil Survey: Methodology, Data, and Results. *Publ. Off. Eur. Union*, .... doi:10.2788/97922
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E., 1980. The River Continuum

- Concept. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37, 130–137. doi:10.1139/f80-017
- Venkiteswaran, J.J., Schiff, S.L., Wallin, M.B., 2014. Large carbon dioxide fluxes from headwater boreal and sub-boreal streams. *PLoS One* 9, 22–25. doi:10.1371/journal.pone.0101756
- Vilain, G., Garnier, J., Passy, P., Silvestre, M., Billen, G., 2012. Budget of N<sub>2</sub>O emissions at the watershed scale: Role of land cover and topography (the Orgeval basin, France). *Biogeosciences* 9, 1085–1097. doi:10.5194/bg-9-1085-2012
- Vilmin, L., Flipo, N., Escoffier, N., Groleau, A., 2018. Estimation of the water quality of a large urbanized river as defined by the European WFD: what is the optimal sampling frequency? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23485–23501. doi:10.1007/s11356-016-7109-z
- Vilmin, L., Flipo, N., Escoffier, N., Rocher, V., Groleau, A., 2016. Carbon fate in a large temperate human-impacted river system: Focus on benthic dynamics. *Global Biogeochem. Cycles* 30, 1086–1104. doi:10.1002/2015GB005271
- Volta, C., Arndt, S., Savenije, H.H.G., Laruelle, G.G., Regnier, P., 2014. C-GEM (v 1.0): A new, cost-efficient biogeochemical model for estuaries and its application to a funnel-shaped system. *Geosci. Model Dev.* 7, 1271–1295. doi:10.5194/gmd-7-1271-2014
- Whitehead, P.G., Williams, R.J., Lewis, D.R., 1997. Quality simulation along river systems (QUASAR): Model theory and development. *Sci. Total Environ.* 194–195, 447–456. doi:10.1016/S0048-9697(96)05382-X
- Yang, C., Telmer, K., Veizer, J., 1996. Chemical dynamics of the “St. Lawrence” riverine system:  $\delta$ DH<sub>2</sub>O,  $\delta$ 18OH<sub>2</sub>O,  $\delta$ 13CDIC,  $\delta$ 34Ssulfate, and dissolved  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 851–865. doi:10.1016/0016-7037(95)00445-9
- Zeebe, R., Wolf-Gladrow, D., 2001. *CO<sub>2</sub> in Seawater-Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier 100. doi:10.1016/S0422-9894(01)80002-7

## **Bilan des gaz à effet de serre dans le bassin de la Seine. Emissions directes et indirectes (réseau hydrographique) et directes (agricoles et urbaines)**

Josette Garnier<sup>1\*</sup>, Audrey Marescaux<sup>1</sup>, Gilles Billen<sup>1</sup>, Vincent Thieu<sup>1</sup>, Anun Martinez<sup>1</sup>, Benjamin Mercier<sup>1</sup>, Sébastien Bosc<sup>1</sup>, Abdel Azougui<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SU CNRS EPHE UMR Metis 7619, Boite 105, 4 place Jussieu 75005 Paris.

\* josette.garnier@upmc.fr

### **Résumé**

Nous avons montré que le réseau hydrographique de la Seine était sursaturé en GES (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) par rapport à leur concentration atmosphérique. Les émissions de GES de l'hydrosystème Seine ne représentent toutefois qu'environ 4% du total des GES émis par l'ensemble du bassin. Ces émissions par l'hydrosystème sont dominées par celles de CO<sub>2</sub> (95 % des ~4 %) liées à la nature carbonatée du sous-sol du bassin conduisant à des pCO<sub>2</sub> importantes dans les aquifères. Le lessivage du sol et les effluents urbains contribuent également à la sursaturation des cours d'eau de la Seine. Sur les ~75 % d'émissions de GES provenant du secteur urbain, les émissions de CO<sub>2</sub> contribuent à hauteur de 98 %, dont la plupart en provenance de la région Ile-de-France. Pour le secteur agricole, les ~22 % d'émissions de GES sont distribués dans des proportions similaires, 37%, 32% et 31% en N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> respectivement.

### **Points clefs**

- Les émissions de gaz à effet de serre du bassin de la Seine ont été quantifiées pour le réseau hydrographique, l'agriculture et les forêts, ainsi que pour les activités urbaines
- Les émissions de CO<sub>2</sub> dominent celles du N<sub>2</sub>O et du CH<sub>4</sub> dans le réseau hydrographique et pour l'activité urbaine, les 3 gaz étant en proportions semblables en agriculture.
- En équivalent CO<sub>2</sub>, les émissions proviennent pour près de 75% du secteur urbain, pour 22 % de l'agriculture et pour environ 4% du réseau hydrographique.

**Mots-clés** : gaz à effet de serre, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, réseau hydrographique de la Seine, agriculture, émissions urbaines

---

Pour citer cet article : Garnier J., Marescaux A., Thieu V., Martinez A., Mercier B., Bosc S., Azougui A., Billen G. *Bilan des gaz à effet de serre dans le bassin de la Seine. Emissions directes et indirectes (réseau hydrographique) et directes (agricoles et urbaines)*, dans Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer, Garnier J. & Gasperi J. (eds.), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

## Sommaire

Introduction .....	154
1. Matériel et méthodes .....	155
1.1. Étude de site et stratégie d'échantillonnage des émissions indirectes .....	155
1.2. Emissions de gaz à effet de serre d'origine agricole .....	157
1.3. Emissions urbaines de gaz à effet de serre .....	159
2. Résultats .....	159
2.1. Concentrations des gaz à effet de serre dans le réseau hydrologique .....	159
2.2. Émissions des gaz à effet de serre du réseau hydrographique .....	162
2.3. Émissions agricoles des gaz à effet de serre.....	163
2.4. Émissions urbaines (non agricoles) des gaz à effet de serre .....	164
3.5 Émissions comparées des gaz par compartiment de l'environnement.....	165
3. Discussion .....	166
Bibliographie.....	168

## Introduction

Les concentrations atmosphériques en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>) et de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) ont été identifiées à 80% comme responsables du forçage radiatif positif des gaz à effet de serre (GES) contribuant au changement climatique. Le N<sub>2</sub>O contribue également à la destruction de l'ozone stratosphérique (Myhre et al., 2013). Du début de la période industrielle en Europe (1750) jusqu'en 2011, les concentrations atmosphériques de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O ont augmenté respectivement de 40%, 150% et 20% atteignant des valeurs de 390,5 (± 0,2) ppm, 1803,2 (± 0,2) ppb et 324,2 (± 0,2) ppb (Hartmann et al., 2013). La prise en compte des durées de vie dans l'atmosphère est nécessaire pour interpréter les concentrations atmosphériques en fonction de l'évolution des émissions. Dans le cas du N<sub>2</sub>O, une durée de 121 ans serait nécessaire pour qu'une stabilisation des émissions globales se traduisent en une concentration atmosphérique stable (Ciais et al., 2013). Cette durée de vie est plus courte pour le CH<sub>4</sub> : 12,4 ans, et n'est pas quantifiable pour le CO<sub>2</sub>, du fait des processus impliqués à grande échelle temporelle (ex. : fossilisation, production d'hydrocarbure...). Ces durées de vie (N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>) ont permis au groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC/IPCC, 2014) de calculer un potentiel de réchauffement global (PRG) sur 100 ans exprimé dans une unité commune basée sur le potentiel de réchauffement global du CO<sub>2</sub> (PRG pour 100 ans: CO<sub>2</sub>, 1 (référence) ; CH<sub>4</sub>, 28 ; N<sub>2</sub>O, 265).

Les cours d'eau et les lacs contribuent aux émissions de GES, qui diffusent de la colonne d'eau vers l'atmosphère. A l'échelle planétaire, les émissions de CO<sub>2</sub>, de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> des cours d'eau et des rivières représentent un flux important du bilan continental des GES. A l'échelle régionale, la comparaison des émissions de GES dans les écosystèmes lenticques est bien documentée (Galil-Lacaux et al., 1997) (Soumis et al., 2004) (Guérin et al., 2006) (Huang et al. al., 2015) (Wang et al., 2017). De nombreuses études régionales ont également porté sur les eaux continentales concernant les émissions de CO<sub>2</sub> (Butman et Raymond 2011, Denfeld et al 2013, Abril et al., 2014, Ran et al., 2017), de CH<sub>4</sub> (Bastviken et al., 2004, Sawakuchi et al., 2015, McGinnis et al., 2016) ou de N<sub>2</sub>O (Seitzinger et al., 2000; Yu et al, 2013; Turner et al., 2015) mais peu d'études comparent les trois comportements de ces GES dans les rivières. Les émissions de N<sub>2</sub>O de l'hydrosystème fortement urbanisé de la Seine ont été estimées à 100-200 10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>O an<sup>-1</sup> (Garnier et al., 2009) alors que les émissions de CH<sub>4</sub> ont été estimées à 500 10<sup>3</sup> kg C an<sup>-1</sup> (dont 40% émis par ébullition) (Garnier et al., 2013). Les émissions de CO<sub>2</sub> du bassin de la Seine n'avaient pas encore été étudiées à part des valeurs ponctuelles de pCO<sub>2</sub> dans la Seine à Paris (moyenne annuelle de 1975 – 1979 : 1997 ppmv) (Kempe 1982).

Selon le rapport du GIEC (2013), 60,4% de ces émissions de GES sont attribuées à l'agriculture et aux déchets, 10,6% à la combustion de la biomasse et des biocarburants et, 29% à la combustion de combustibles fossiles. A l'échelle mondiale, les activités agricoles et les changements d'occupation du sol contribuent pour 24% au réchauffement climatique. Les facteurs de contrôle des émissions agricoles de N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont très différents pour ces trois gaz. Les flux de N<sub>2</sub>O sont associés aux apports en fertilisants azotés minéraux (Bouwman, 1996; Skiba et al., 1996; Smith et al., 1997; ENA, 2011) ou organiques (Aguilera et al., 2013). Les flux de méthane sont essentiellement issus de la fermentation entérique des ruminants ou du stockage des déjections animales (Moss et al., 2000; Vermorel et al., 2008, Springmann et al. 2018). Le bilan des émissions de CO<sub>2</sub> par les sols agricoles dépend de manière complexe du bilan des apports de carbone organique humifié et de leur minéralisation à long terme (Le Noë et al., 2018), les émissions de CO<sub>2</sub> liées à l'utilisation de combustibles fossiles pour la fabrication des machines, le travail du sol, le chauffage des bâtiments d'élevage, la fabrication des engrais de synthèse et le transport des intrants agricoles contribuent directement au bilan des gaz à effet de serre de l'agriculture (Gingrich et al., 2007, Dyer et al., 2010; Aguilera et al., 2015). Ces émissions ne sont pourtant en général pas comptabilisées en tant qu'émissions agricoles.

L'objectif de ce rapport de synthèse est de comparer les quantités d'émissions de GES de l'hydrosystème Seine, tempéré et urbanisé, appelées émissions indirectes, ainsi que les émissions dites directes, rurales (Agriculture et forêt) et urbaines (Chauffage, transport, industrie, etc.). Dans cette étude, les concentrations des eaux de rivières, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O sont quantifiées à partir de mesures de terrain et d'autres variables physico-chimiques (température, pH, alcalinité). La variabilité spatiale de la pCO<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub>O est analysée en fonction des ordres de Strahler. Les émissions d'origine agricole ont fait l'objet d'une remise à jour méthodologique profonde. Les émissions « urbaines » ont été nouvellement estimées.

Ce rapport synthétise trois publications aux cours de cette phase 7 du PIREN-Seine (Marescaux et al, 2018a, b; Garnier et al., 2019) et deux rapports annuels du PIREN-Seine (Marescaux et al., 2017 ; Garnier et al., 2018), à consulter pour plus de détails.

## 1. Matériel et méthodes

### 1.1. Étude de site et stratégie d'échantillonnage des émissions indirectes

#### 1.1.1. Le bassin hydrographique de la Seine

Le bassin versant de la Seine a une superficie d'environ  $\sim 75\,000\text{ km}^2$ , et un débit annuel moyen de  $500\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$  à l'exutoire (au cours des 10 dernières années). C'est un bassin fortement peuplé ( $> 230$  habitants  $\text{km}^{-2}$  avec une densité de population atteignant  $> 20\,000$  habitants  $\text{km}^{-2}$  dans Paris *intra-muros* (INSEE 2013)) et caractérisé par un grand nombre d'industries ainsi qu'une agriculture intensive. L'axe principal de la Marne (ordre 6) draine principalement des terres d'agriculture intensive et, à l'aval de Paris, la Seine (ordre 7) reçoit les effluents traités des 12 millions d'habitants avec un impact important sur la basse Seine.

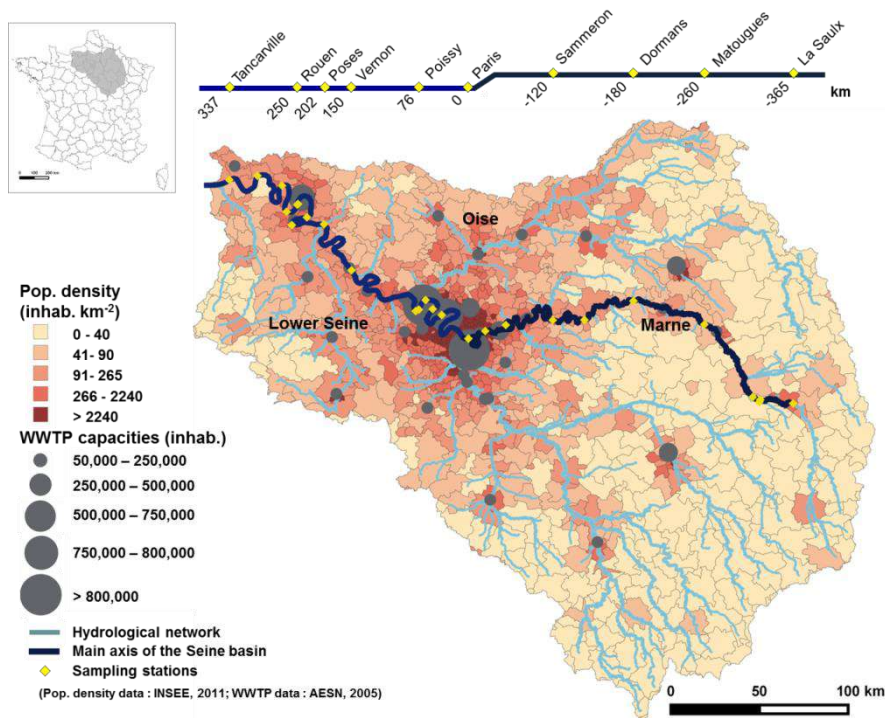


Figure 1. Densité de population et capacités des principales stations d'épuration des eaux usées du bassin versant de la Seine (France) (INSEE, 2010 et AESN, <http://www.eau-seine-normandie.fr/>, 2005). Les losanges jaunes représentent les stations de mesure échantillonnées le long de l'axe principal de la Seine (Marne et Basse Seine) en 2010 (03-04 mai, 5-7 juillet, 2-6 octobre 2010) en 2011 (17-19 mai; 23-28 août), en 2012 (4-10 avril, 28 août-03 septembre), en 2013 (13-18 février, 17-23 juin 2013) et en 2014 (13-17 mai, 9-12 septembre). En haut de la figure, l'axe principal de la Seine est représenté avec certaines stations d'échantillonnage et les kilomètres associés à partir de Paris (km = 0).

#### 1.1.2. Stratégie d'échantillonnage

Plusieurs campagnes de terrain ont été réalisées à 23 stations de mesure situées le long de l'axe principal du de la Marne et de la basse Seine, sur une distance de 700 km, en 2010 (03-04 mai, 5-7 juillet, 2-6 octobre), 2011 (17-19 mai, 23-28 août), 2012 (4-10 avril, 28 août- 3 septembre), 2013 (13-18 février, 17-23 juin 2013) et 2014 (13- 17 mai). De plus, des petits ordres de Strahler ont également été échantillonnés lors de quatre campagnes en 2016 (22 février - 10 mars, 23 mai - 2 juin et 7-14 septembre) et 2017 (14 - 23 mars). Dans un

premier temps, nous avons écarté les résultats de mai-juin 2016 obtenus lors d'une crue exceptionnelle à cette époque de l'année. Des rivières drainant des sols d'occupation différente ont été échantillonnées (forêts, prairies, terres cultivées et zones urbaines) (Marescaux et al., 2018a).

Sur le terrain, des flacons de 100 ml ont été remplis d'eau, sans air, pour les analyses de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>. Pour stopper les processus biologiques 50 µl de HgCl<sub>2</sub> (2%) ont été ajoutés dans des flacons, ensuite scellés avec un septum en caoutchouc. De plus, des bidons de 5 litres (polyéthylène haute densité) ont été remplis pour les analyses en laboratoires, et diverses variables de qualité dont la température de l'eau, la concentration en oxygène, le pH et la conductivité, ont été mesurées sur le terrain grâce à une sonde multiparamètres (YSI® 6600 V2),.

En laboratoire, l'alcalinité totale (TA) (µmol kg<sup>-1</sup>) a été mesurée sur trois répliques de 20 mL d'eau filtrée (GF / F: 0,7 µm) avec un titrateur automatique (TitroLine® 5000) et de l'HCl (0,1M). Les formes dissoutes des nutriments, N, P, Si, ont été mesurés sur de l'eau filtrée (GF/F: 0,7 µm) avec un analyseur automatisé (Gallery™ Automated Photometric Analyzer).

### 1.1.3. Analyse de gaz et calculs des émissions de l'hydrosystème

**Concentrations en dioxyde de carbone dissous.** Les pressions partielles de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) (ppmv) ont été mesurées dans les cours d'eau de petits ordres (1-3) en utilisant une méthode « headspace » impliquant des prélèvements d'eau et d'air avec des seringues couplés à un analyseur de gaz infrarouge (LI-820 ou LI-840) (Abril et al., 2015). Dans les grands ordres, la pCO<sub>2</sub> a le plus, souvent été calculées à partir du pH, de la température et de l'alcalinité grâce au logiciel CO2SYS (Pierrot et al., 2006).

**Protoxyde d'azote dissous.** Les concentrations de N<sub>2</sub>O ont été déterminées avec un chromatographe en phase gazeuse (Perichrom ST 200) combiné à un détecteur à capture d'électrons (ECD).

**Méthane dissous.** Les concentrations de CH<sub>4</sub> ont également été mesurées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

**Le flux diffus de GES** (f(GHG), mgC-CO<sub>2</sub>, mgC-CH<sub>4</sub> ou mgN-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>) à l'interface de la rivière et de l'atmosphère peut être calculé selon (Equ. 1), ci-dessous:

$$f(GHG) = k_{GHG} ([GHG] - [GHG]_{eq}) \quad \text{Equ. 1}$$

où [GHG] est la concentration de gaz à effet de serre dans l'eau (mgC-CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>, mgC-CH<sub>4</sub> m<sup>-3</sup>, mgN-N<sub>2</sub>O m<sup>-3</sup>), et [GHG]<sub>eq</sub> est la concentration des gaz à l'équilibre par rapport aux concentrations atmosphériques de (mgC-CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>, mgC-CH<sub>4</sub> m<sup>-3</sup>, mgN-N<sub>2</sub>O m<sup>-3</sup>).

Selon Wanninkhof (1992), Wilke et Chang (1955) et Raymond et al. (2012), la vitesse de transfert des gaz k<sub>GHG</sub> (m jour<sup>-1</sup>) avec des conditions de vent négligeables peut être calculée suivant (Equ. 2), ci-dessous:

$$k_{GHG} = k_{600} \cdot \sqrt{\frac{600}{Sc_{GHG}(T)}} \quad \text{Equ. 2}$$

Le k<sub>600</sub> calculé par l'équation (equ. 5 dans le tableau 2) de Raymond et al (2012) a été choisi comme étant approprié pour comparer les émissions de GES à grande échelle spatiale et pour analyser des bilans biogéochimiques globaux (Equ. 3 ci-dessous).

$$k_{600} = v \cdot S \cdot 2841 \pm a + 2.02 \pm b \quad \text{Equ. 3}$$

où v est la vitesse de l'eau (m s<sup>-1</sup>) et S la pente -m.m<sup>-1</sup>; k<sub>600</sub> est le vitesse de transfert de gaz pour un nombre



de Schmidt de 600 (m jour<sup>-1</sup>). Les coefficients a et b sont les écarts-types respectifs égaux à 107 et 0,209, respectivement. La base de données de l'AESN, a permis l'estimation de la vitesse de l'eau pour la période 2012-2014 et fournit les pentes des cours d'eau. Pentes et vitesses de l'eau ont été ensuite moyennées par ordre et par saison.

Le nombre de Schmidt (ScGHG (T), sans dimension) dépend de la température de l'eau T (°C) comme décrit dans Wanninkhof (1992) (Equ. 4, 5, 6), ci-dessous.

$$Sc_{CO_2}(T) = 1911.1 - 118.11T + 3.4527T^2 - 0.041320T^3 \quad \text{Equ. 4}$$

$$Sc_{CH_4}(T) = 1897.8 + 114.28T + 3.2902T^2 - 0.039061T^3 \quad \text{Equ. 5}$$

$$Sc_{N_2O}(T) = 2055.6 - 137.11T + 4.3173T^2 - 0.054350T^3 \quad \text{Equ. 6}$$

Enfin, le flux total d'émission de l'hydrosystème (mgC j<sup>-1</sup>) correspond à la somme des flux de GES calculés par ordre (F) multipliés par le nombre d'ordre du bassin (n<sub>SO</sub>) et la surfaces d'eau moyenne de ces ordres (A<sub>SO</sub>) ((Equ.7).

$$\text{Flux total de l'hydrosystème} = \sum_{SO=1}^8 F \cdot n_{SO} \cdot A_{SO} \quad \text{Equ. 7}$$

Ensuite, la multiplication par le nombre de jours «été» et «hiver» (365/2) a permis une estimation annuelle (voir Garnier et al., 2009, 2013).

## 1.2. Emissions de gaz à effet de serre d'origine agricole

Le bilan d'émissions de GES de l'agriculture et de la forêt a été estimé par l'addition des émissions de N<sub>2</sub>O des terres arables, des prairies et des forêts (Tableau 1), du CH<sub>4</sub> émis par la fermentation entérique et le traitement des déjections du bétail (cf. Garnier et al., 2013), et du CO<sub>2</sub> émis par la combustion des combustibles fossiles liée au travail du sol, à la fabrication et au transport des intrants agricoles et à la fabrication des aliments pour bétail importés (Tableau 2). La séquestration de C par les sols a été estimée par ailleurs (Le Noë, 2018).

**Emission de N<sub>2</sub>O.** Une revue de la littérature sur les émissions de N<sub>2</sub>O des terres agricoles établie par Garnier et al. (2009) et Cayuela et al. (2017) a été complétée pour un total de 208 observations d'émissions annuelles de terres arables, et 138 observations de prairies, avec les valeurs associées de fertilisation azotée, de température et de pluviométrie. Pour les forêts, 38 observations annuelles ont été répertoriées.

Sur cette base, une relation empirique a été établie entre émission annuelle de N<sub>2</sub>O (N<sub>2</sub>O<sub>em</sub>, en kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>), apports d'azote sous forme organique ou minérale (N<sub>imp</sub> en kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup>), pluviométrie (Rain, en mm an<sup>-1</sup>) et température (T, in °C), de la forme :

$$N_2O_{em} = (a + b N_{imp}^d) * (Rain/Rain_{ref})^c * Q_{10}^{T/10} \quad \text{Equ. 8}$$

où a, b, c, Rain<sub>ref</sub>, d et Q<sub>10</sub> sont des paramètres à calibrer. Cette relation suppose une relation non nécessairement linéaire avec les apports d'azote et la pluviométrie, et une relation exponentielle avec la température. Une routine d'optimisation systématique a été établie pour définir la meilleure combinaison de valeurs de paramètres permettant de minimiser l'écart quadratique entre les observations et leur prédiction par la relation (Equ. 8). Les valeurs de paramètres retenus sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1. a. Résumé des données rassemblées pour la calibration de la relation entre les émissions de N<sub>2</sub>O et leurs variables de contrôle. b. Relation et valeurs des paramètres optimisées pour les terres arables et les prairies et c. pour les forêts.

a.					
n= 394	Nuombre de valeurs	apports, kgN ha <sup>-1</sup> an <sup>-1</sup>	pluviométrie, mm an <sup>-1</sup>	Temp, °C	Emissions, kgN-N <sub>2</sub> O ha <sup>-1</sup> an <sup>-1</sup>
Terres aral	208	0-450	327-1250	2.75-18.5	0.01-11.00
prairies	138	0-753	400-1837	1.0-16.0	-0.5-18.9
Forêts	48	0	607-1239	3.6-10.1	0.17-4.90

b.			c.		
	$N_2O_{Em} = (a + b \cdot N_{app}^d) \cdot [(Plu/Plu_{ref})^c] \cdot [Q10^{(Temp^\circ C/10)}]$			$N_2O_{Em} = a \cdot [(Plu/Plu_{ref})^c] \cdot [Q10^{(Temp^\circ C/10)}]$	
a	kgN/ha/an	0.15	a	kgN/ha/an	1.90
b	sans dim	0.02	b	sans dim	0.00
c	sans dim	1.20	c	sans dim	1.00
d	sans dim	1.00	d	sans dim	0.00
Q10	sans dim	1.20	Q10	sans dim	1.20
PLUref	mm/an	1000	PLUref	mm/an	1400
NRMSE	sans dim	0.14	NRMSE	sans dim	0.23
Biais	%	0.01	Biais	%	0.72

**Emission de CH<sub>4</sub>.** Les émissions de CH<sub>4</sub> sont estimées à partir du nombre de têtes de bétail et de facteurs d'émissions pour chaque classe d'animal et d'âge.

Les facteurs d'émissions actuels (en kgCH<sub>4</sub>/tête/an) pour la fermentation entérique et la gestion des déjections sont issus de Garnier et al. (2013), compilés principalement de Vermorel et al. (2008), GIEC/IPCC (1997) et Zhou et al. (2007). Un facteur pour les émissions humaines a également été pris en compte Crutzen et al. (1986).

**Emission de CO<sub>2</sub>.** Les émissions de CO<sub>2</sub> liées directement ou indirectement à la combustion des combustibles fossiles par le secteur agricole ont été calculées selon l'approche officielle CLIMAGRI (Doublet et al., 2011) sur base de facteurs d'émission établis pour le travail mécanique du sol et les activités d'élevage, ainsi que pour la production et le transport des intrants agricoles (engrais et aliments pour bétail) (Tableau 2). Ces données sont relatives à la situation actuelle de l'agriculture

Tableau 2. Coefficients d'émission de CO<sub>2</sub> pour les principales activités agricoles ou agro-industrielles émettrices. Fertilisants N et P concernent la production des engrais de synthèse, Aliment pour bétail concerne l'importation d'aliments pour bétail, construction de machine correspond au coût énergétique de la fabrication des équipements mécaniques, travail mécanique et énergie pour l'élevage correspond à la consommation de combustibles fossiles pour le travail du sol ou les activités d'élevage (d'après Doublet 2011). SAU, surface agricole utile, UGB, unité grand bétail.

Principaux secteurs d'émissions de CO <sub>2</sub>	Unités	Coefficients
Fertilisants azotés	tC-CO <sub>2</sub> /tN	1.12
Fertilisants phosphorés	tC-CO <sub>2</sub> /tP	0.46
Aliments pour bétail	tC-CO <sub>2</sub> /tN importé	1.339
Construction de machines	tC-CO <sub>2</sub> /ha/an	0.026
Travail mécanique des terres agricoles	tC-CO <sub>2</sub> /ha SAU/an	0.077
Travail mécanique des prairies	tC-CO <sub>2</sub> /ha SAU/an	0.055
Energie pour l'élevage	tC-CO <sub>2</sub> /UGB/an	0.056

### 1.3. Emissions urbaines de gaz à effet de serre

Nous avons estimé les émissions de GES non agricoles à partir des données de Wu (2016) et Staufer et al. (2016) pour la Région Ile-de-France, tandis que les données CITEPA ont été utilisées pour le reste du bassin de la Seine, à l'échelle des départements administratifs français, hors Ile-de-France (<https://www.citepa.org/fr/>, dernier accès : 1er mai 2018, du CITEPA, Centre technique interprofessionnel français d'études sur la pollution atmosphérique).

Le CITEPA fournit des données de recensement précises sur les émissions de GES en milieu urbain, notamment la transformation de l'énergie, l'industrie manufacturière, le secteur des services et les transports en utilisant la méthodologie CORINAIR (CORE Inventory AIR emissions methodology ; <https://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR>) de l'Agence européenne pour l'environnement avec une résolution NUTS 3 (Départements français).

Pour analyser séparément les émissions urbaines (non agricoles), nous avons regroupé les différents secteurs en trois grandes classes :

- (i) transformation de l'énergie + fabrication,
- (ii) secteurs résidentiel + tertiaire,
- (iii) le transport

Toutes les émissions de GES non agricoles ont été collectées de manière spatialisée et traitées sous QGIS (2012) pour les limiter au bassin de la Seine.

## 2. Résultats

### 2.1. Concentrations des gaz à effet de serre dans le réseau hydrologique

Les concentrations de CO<sub>2</sub> dans l'eau sont plus élevées pour les premiers ordres (1 – 2) (> 2 000 µgC l<sup>-1</sup>) que pour les ordres moyens (3 – 6) et augmentent ensuite pour les ordres supérieurs (7 – 8) (Figure 2). Dans les petits ordres, ces concentrations élevées peuvent être dues à la minéralisation *in situ* de la matière organique et aux apports des eaux souterraines alors que dans les plus grands ordres, la dégradation de la matière organique autochtone, mais également allochtone, peut soutenir des concentrations de nouveau plus importantes (Jones et Mulholland 1998, Garnier et al. 2013).

Pour les ordres médians (3-4) des rivières, les concentrations moyennes de CO<sub>2</sub> sont de 1500 µgC l<sup>-1</sup>. Ainsi, le CO<sub>2</sub> apparaît plus de quatre cents fois plus concentré que les concentrations en N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> mesurées précédemment (Garnier et al., 2009, 2013). De plus, les concentrations estivales de CO<sub>2</sub> sont plus élevées que les concentrations hivernales (Figure 2). La même tendance a été observée pour le CH<sub>4</sub> (à l'exception de l'ordre 6). Le N<sub>2</sub>O présente également les mêmes tendances en fonction des ordres avec des concentrations en N<sub>2</sub>O plus élevées en été aux ordres 7 et 8 (Figure 2).

Les concentrations atmosphériques en CO<sub>2</sub> sont d'environ 385 ppmv en 2010-2012 (Division Physical Sciences and NOAA Earth System Research Laboratory), ce qui donne une concentration à l'équilibre de 274 µgC l<sup>-1</sup>. Ainsi, les concentrations aquatiques de CO<sub>2</sub> (hiver et été) apparaissent toujours en large excès par rapport à l'équilibre avec la concentration atmosphérique.

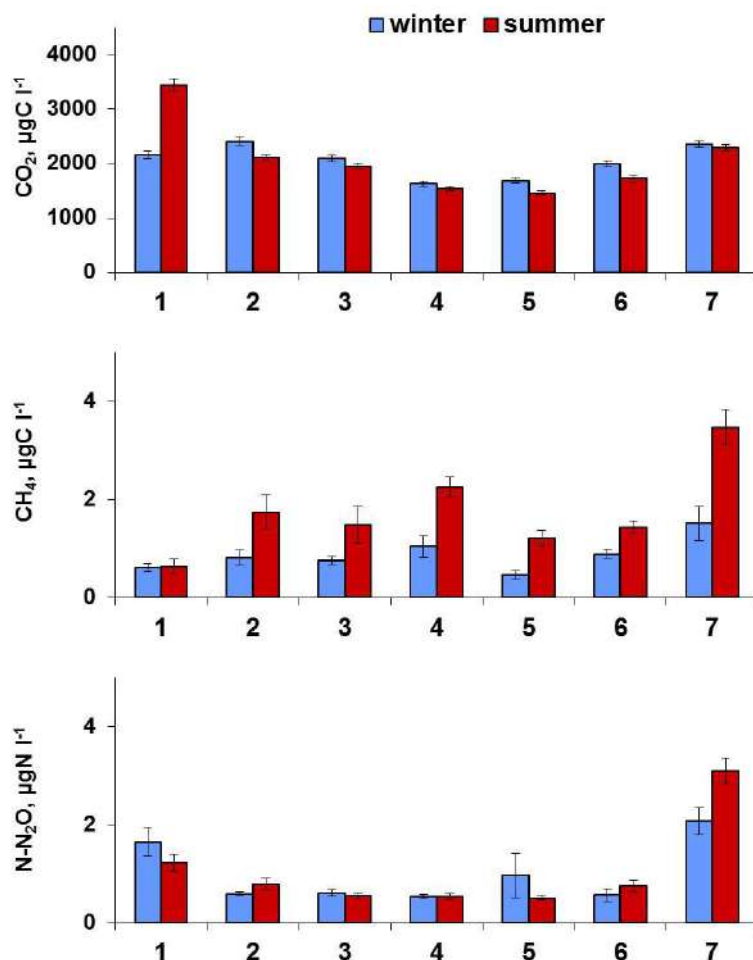


Figure 2. Concentrations des gaz à effet de serre ( $\mu\text{gC-CO}_2 \text{ l}^{-1}$ ,  $\mu\text{gC-CH}_4 \text{ l}^{-1}$  et  $\mu\text{gN-N}_2\text{O l}^{-1}$ ), dans l'hydrosystème du bassin de la Seine en fonction des ordres de Strahler lors de deux périodes (hiver et été). Les concentrations obtenues lors des 14 campagnes réalisées entre 2010 et 2017 ont été moyennées.

Les données de pH, température et alcalinité précédemment recueillies, ont permis de reconstruire les profils longitudinaux de  $\text{pCO}_2$  le long de l'axe principal de la Marne et de la Basse Seine. Nous avons comparé les profils de  $\text{pCO}_2$  aux profils du  $\text{CH}_4$  (Garnier et al., 2013), du  $\text{N}_2\text{O}$  et de l'oxygène dissous (Figure 3). En ce qui concerne les profils longitudinaux des trois GES ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), les tendances spatiales sont similaires à la fois lors d'une année pluvieuse (2010) et lors d'une année sèche (2011) (Figure 3). En effet, les concentrations sont les plus élevées en aval des principales villes, à Paris (échantillonnage en aval de la station d'épuration des eaux usées (STEP) de Seine Aval (SA)- STEP SA) et de celle de Rouen. La tendance inverse a été observée pour l'oxygène dissous.

L'augmentation de la matière organique biodégradable (cf. DOC, carbone organique dissous) dans la rivière permet la minéralisation qui consomme de l'oxygène et augmente la  $\text{pCO}_2$ . En mai 2011, les pics de  $\text{pCO}_2$  (ou  $\text{CH}_4$ ) en aval des STEPs ont à peu près la même amplitude, mais celui localisé après la STEP Seine-Aval a un impact plus étendu vers l'aval du réseau hydrographique (approx. 100 km) comparé à celui situé à l'aval de la STEP de Rouen. En effet, la diminution du pic de la STEP Seine-Aval est deux fois plus lente que celle de Rouen qui traite une densité de population quatre fois inférieure à Paris, avec une charge organique rejetée plus faible. De même, les concentrations élevées en  $\text{CH}_4$  doivent être liées à la minéralisation des apports organiques par les effluents des STEPs et à la méthanogénèse benthique (Garnier et al., 2013).

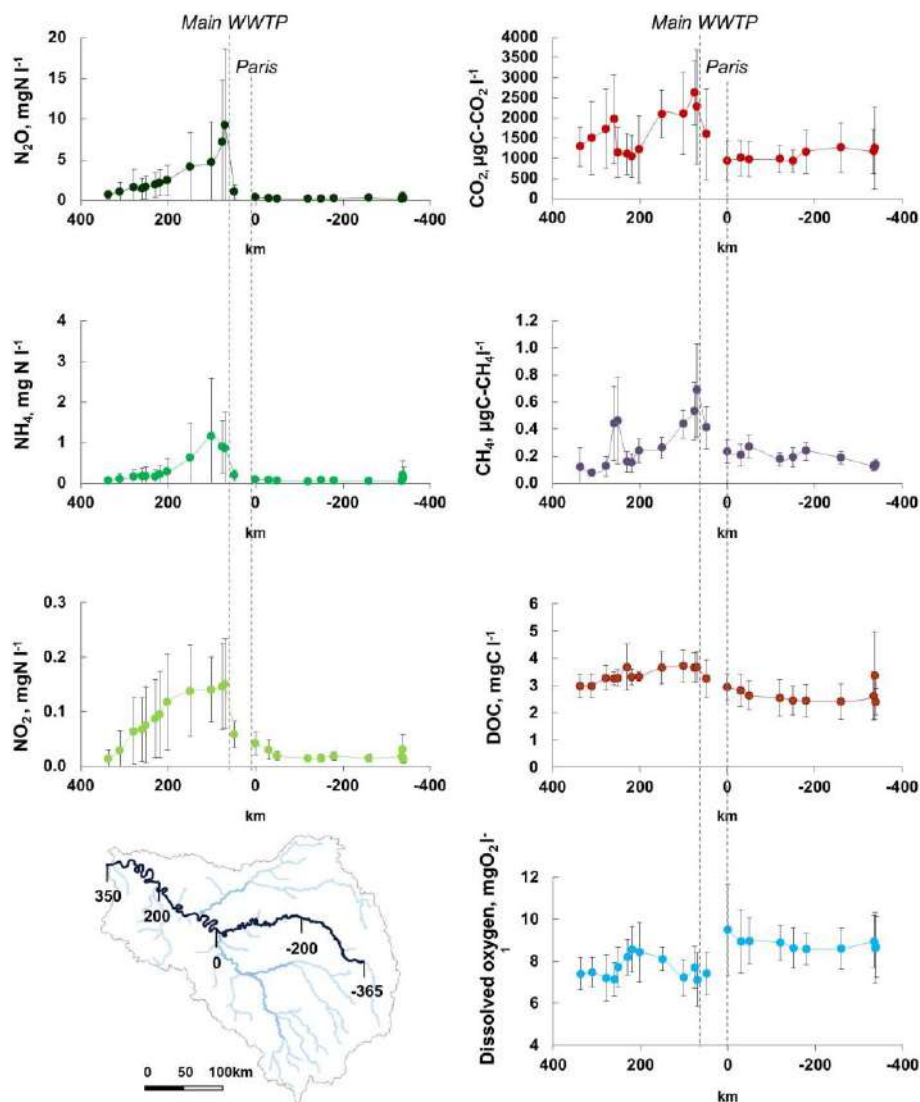


Figure 3. Concentrations des gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$ ) et de l'oxygène dissous ( $\text{O}_2$ ), le long de l'axe principal du bassin de la Seine depuis le site échantillonné le plus en amont (à gauche) vers le site le plus en aval (à droite). Les concentrations de  $\text{CO}_2$  ( $\mu\text{gC l}^{-1}$ ) ont été calculées à partir du pH, de la température, de l'alcalinité et du logiciel CO2SYS (Pierrot et al., 2006). Les mesures de  $\text{CH}_4$  ( $\mu\text{gC-CH}_4 \text{ l}^{-1}$ ), de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\mu\text{gN-N}_2\text{O l}^{-1}$ ) et d' $\text{O}_2$  ( $\text{mgO}_2 \text{ l}^{-1}$ ) ont été précédemment décrites par Garnier et al. (2009, 2013). Les campagnes de terrain ont été réalisées en mai, juillet, octobre 2010 ainsi qu'en mai et août 2011.

Sur ces 11 campagnes, huit ont montré une relation significative positive ( $R^2 > 0.55$  ;  $n = 23$ ) entre les concentrations de  $\text{N}_2\text{O}$  et de  $\text{NO}_2^-$ , et pour six d'entre elles, le  $\text{N}_2\text{O}$  est également corrélé avec le  $\text{NH}_4^+$  ( $R^2 > 0.40$  ;  $n = 23$ ) (Figure 3, Tableau 3). Aucune relation n'a été trouvée entre le  $\text{N}_2\text{O}$  et le  $\text{NO}_3^-$ . La  $\text{pCO}_2$  est corrélée positivement et significativement avec le carbone organique dissous, COD (six campagnes sur 11,  $R^2 > 0.27$  ;  $n = 23$ ) et négativement avec l'oxygène (cinq campagnes sur 11,  $R^2 > 0.35$ ), mais aucune corrélation n'a été trouvée entre les concentrations de  $\text{CH}_4$  et les autres variables d'intérêt (par exemple,  $\text{O}_2$ , DOC). Les pentes des relations varient considérablement (d'un facteur 100), selon le débit et la température lors des campagnes (Tableau 3).

**Tableau 3. Paramètres des relations linéaires (pente et R<sup>2</sup>) du N<sub>2</sub>O en fonction du nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) et de l'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), et du CO<sub>2</sub> en fonction de l'oxygène (O<sub>2</sub>) et du carbone organique dissous (DOC) pour chacune des 11 campagnes. Les valeurs correspondantes des débits moyens et des températures (temp) pour la durée de la campagne sont indiquées.**

\*Pente significativement différente de 0 pour R<sup>2</sup> > 0.16 (n > 20)

Dates	Discharge m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	temp °C	N <sub>2</sub> O vs. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µgN mgN <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	N <sub>2</sub> O vs. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> µgN mgN <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> vs. O <sub>2</sub> µgC mgC <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> vs. DOC µgC mgC <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
3-5 May 2010	282.3	14.8	57.5	0.58	9.9	0.80	-315.2	0.58	466.2	0.17
5-7 July 2010	161.0	16.1	39.8	0.78	12.7	0.61	-30.2	0.01*	183.9	0.06*
2, 4-7 October 2010	347.3	16.1	85.3	0.73	21.7	0.81	-290.4	0.14*	398.0	0.36
17-19 May 2011	184.3	18.4	1.4	0.29	0.1	0.17	-143.6	0.36	307.0	0.27
23-25, 27-28 August 2011	229.7	22.0	15.5	0.57	2.5	0.17	-34.8	0.12*	57.2	0.12*
4-10 April 2012	289.0	12.8	33.5	0.77	7.9	0.42	-60.7	0.004*	177.4	0.013*
29 Sept-3 August 2012	169.3	21.0	62.5	0.59	21.1	0.75	-633.7	0.44	1416.0	0.36
17-20, 22-23 June 2013	659.7	18.8	18.1	0.67	3.7	0.25	-306.7	0.23	275.2	0.21
16, 18-19, 21-22 Sept. 2013	353.6	16.9	2.6	0.32	0.2	0.21	-1308.1	0.64	2551.8	0.44
13-17 May 2014	327.6	15.3	8.1	0.28	0.7	0.12*	-554.5	0.37	526.6	0.65
9-11 Sept 2014	252.0	19.6	212.2	0.80	162.9	0.64	-179.5	0.14*	385.0	0.47

## 2.2. Émissions des gaz à effet de serre du réseau hydrographique

Le gradient de concentrations en GES entre l'atmosphère et la surface de l'eau, ainsi que les vitesses de transfert des gaz, contrôlent les émissions de GES. La vitesse de transfert des gaz dépend du paramètre k<sub>600</sub> (Eq. 3) et du nombre de Schmidt (Eq. 4-6). Le k<sub>600</sub> diminue en fonction de l'ordre en raison de la pente décroissante, et augmente avec la vitesse de l'eau à cause de la turbulence. Le nombre de Schmidt dépend de la solubilité spécifique des différents gaz en fonction de la température.

Les flux d'émissions de gaz à effet de serre montrent que le réseau hydrologique de la Seine émet du CO<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub>O. Les bilans ont en particulier montré que les émissions estivales de CO<sub>2</sub> (1 440 10<sup>3</sup> kgC-CO<sub>2</sub> j<sup>-1</sup>) sont inférieures aux émissions hivernales (1 800 10<sup>3</sup> kgC-CO<sub>2</sub> j<sup>-1</sup>) (soit, à l'échelle annuelle, des émissions atteignant 592 GgC-CO<sub>2</sub> an<sup>-1</sup> (1 GgC = 1 ktC), Figure 4). Les émissions saisonnières de CH<sub>4</sub> sont de 554 kgC-CH<sub>4</sub> j<sup>-1</sup> et de 433 kgC-CH<sub>4</sub> j<sup>-1</sup> en été et en hiver, respectivement (soit une émission annuelle moyenne de 0.180 GgC-CH<sub>4</sub> an<sup>-1</sup>). Les émissions de N<sub>2</sub>O s'élèvent à 708 kgN-N<sub>2</sub>O j<sup>-1</sup> en été et à 601 kgN-N<sub>2</sub>O j<sup>-1</sup> en hiver (soit en une valeur annuelle de 0.240 GgN-N<sub>2</sub>O an<sup>-1</sup>) (Figure 4). Par ailleurs, le bilan annuel montre que 44 % des émissions de CO<sub>2</sub> proviennent des ordres 1 et 2 du bassin de la Seine, tandis que les ordres 6 et 7 contribuent plus aux émissions du protoxyde d'azote, soit plus de 50 % des émissions. Les émissions de CH<sub>4</sub> sont réparties plus uniformément entre les tronçons amont (ordres 1, 2), intermédiaires (ordres 3, 4, 5) et aval (ordre 6, 7).

Compte tenu du potentiel de réchauffement global (PRG) des 100 dernières années, soit 28 pour le CH<sub>4</sub> et 265 pour le N<sub>2</sub>O, le bilan annuel d'émission de N<sub>2</sub>O de l'hydrosystème (99 GgCO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>) est 14 fois plus élevé que les émissions de CH<sub>4</sub> (7 GgCO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>), un bilan N<sub>2</sub>O lui-même environ 22 fois inférieur au bilan CO<sub>2</sub> (2170 GgCO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>) (Figure 4, tableau 4).



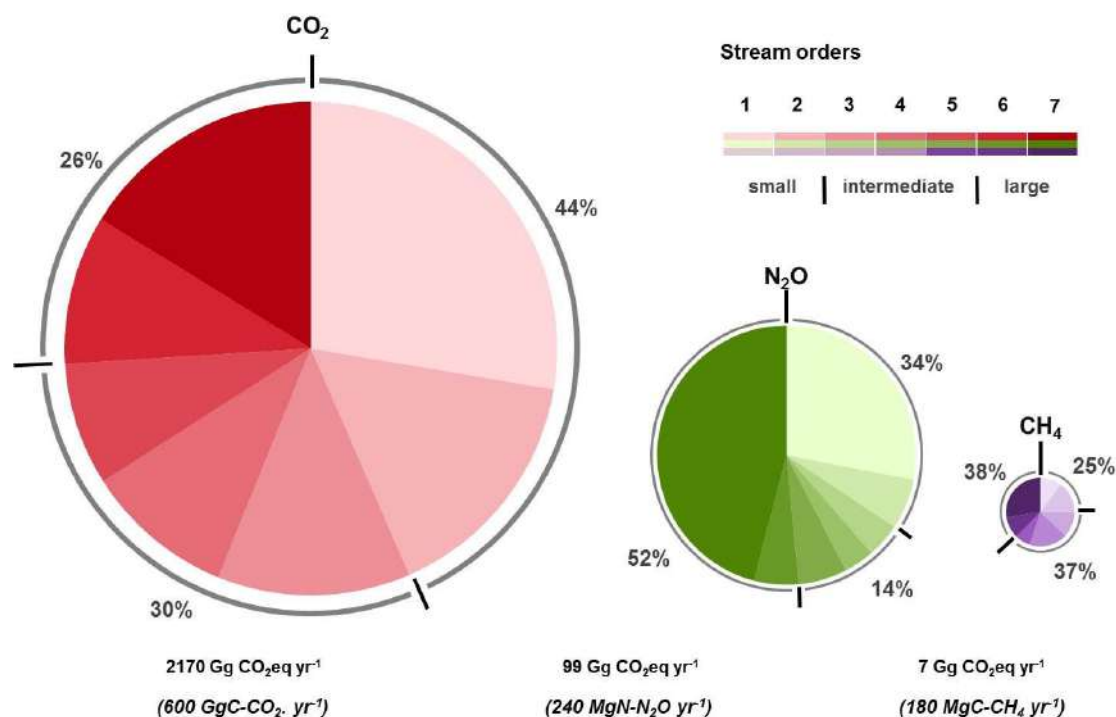


Figure 4. Émissions de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) du réseau hydrographique de la Seine (moyenne annuelle de 14 campagnes (2010-2017)). Les diagrammes circulaires représentent la proportion des émissions de GES exprimée en CO<sub>2</sub> eq an<sup>-1</sup>. Les contributions en pourcentage sont représentées par ordre des rivières du bassin de la Seine (petits ordres 1 et 2, moyens de 3 à 5, et grands, 6 et 7).

### 2.3. Émissions agricoles des gaz à effet de serre

La figure 5 montre un certain nombre de caractéristiques du système agro-alimentaire en 2014. Les travaux ont été réalisés à l'échelle de la France (Garnier et al., 2019), mais nous ne montrons ici que le Nord de la France, comprenant la Bretagne, outre le Bassin de la Seine.

Ces cartes montrent que le bassin de la Seine est dominé par la culture de céréales alors qu'il s'est vidé de son élevage. La situation inverse est observée en Bretagne. La forêt se maintient en périphérie du bassin de la Seine.

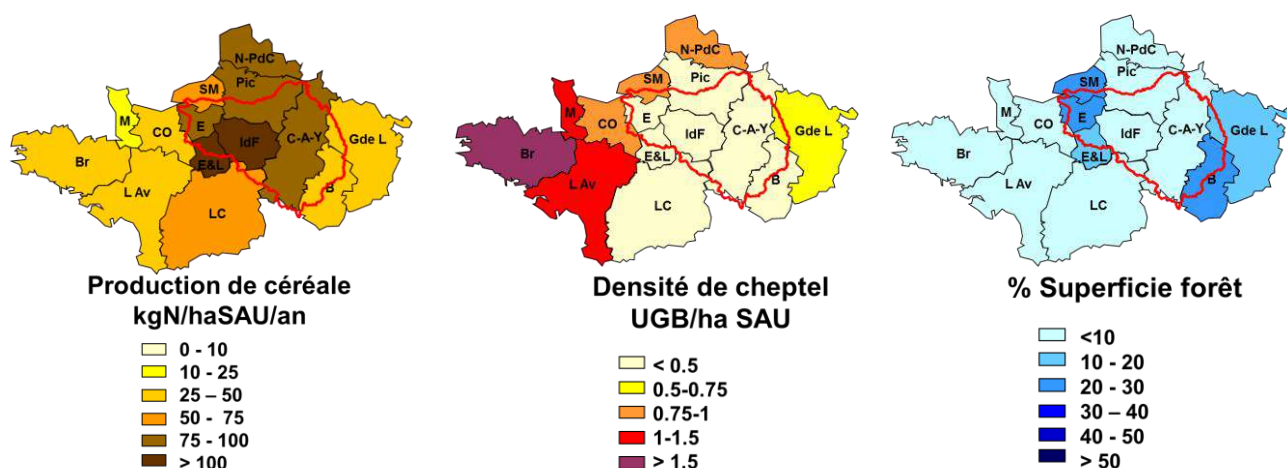


Figure 5. Distribution de la production céréalière, de la densité d'animaux et de la superficie de la forêt dans le nord de la France pour l'année 2014.



Les émissions de N<sub>2</sub>O agricoles (comprenant les terres cultivées, la prairie et la forêt) sont en général assez élevées dans l'ensemble du nord de la France, en raison d'une agriculture intensive impliquant une fertilisation totale importante (Figure 6). Cette fertilisation est la somme des fertilisations (chimique minérale, dépôt atmosphérique et organique -*fumier, excréation directe*-). On remarquera toutefois que ces émissions sont encore plus élevées en Bretagne notamment, car elles augmentent en effet non seulement en fonction de la fertilisation mais aussi en fonction de la pluviométrie et de la température. Pour les émissions de CH<sub>4</sub>, elles dominent évidemment dans les régions avec une forte densité de cheptel (Figures 5 et 6). Les émissions de CO<sub>2</sub> sont assez importantes, tant dans le bassin de la Seine qu'en Bretagne, les coefficients d'émissions (cf. Tableau 2), étant les plus élevés pour la production de fertilisants minéraux (cf. Bassin de la Seine), mais aussi pour l'importation de nourriture pour les animaux (cf. Bretagne).

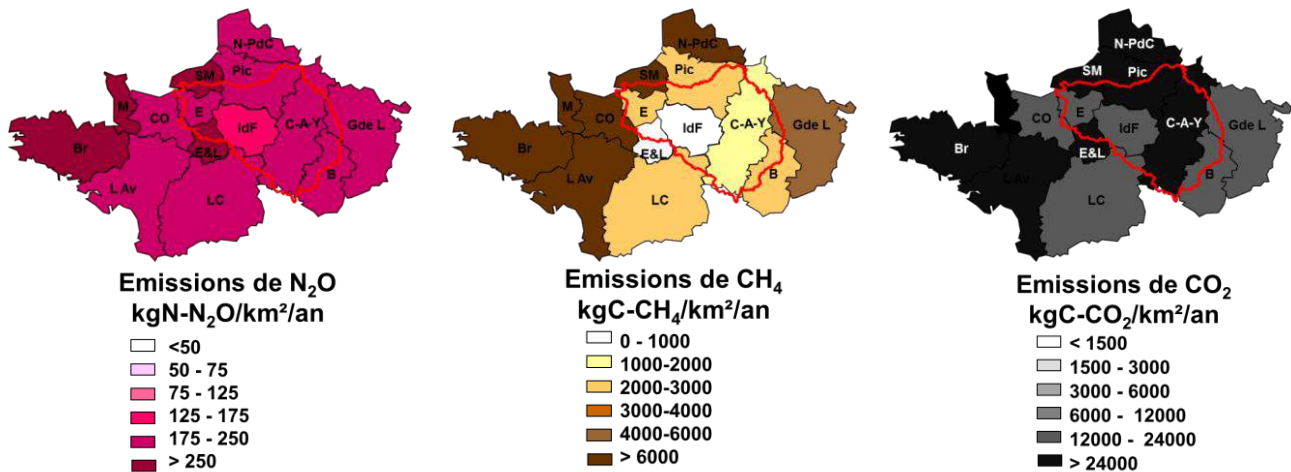


Figure 6. Distribution des émissions de N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> dans le nord de la France pour l'année 2014.

#### 2.4. Émissions urbaines (non agricoles) des gaz à effet de serre

Pour une comparaison des émissions par les différents gaz et pour les différents secteurs considérés (réseau hydrographique, agriculture et urbain non agricole), les valeurs ont été converties en CO<sub>2</sub> équivalent, en considérant le pouvoir de réchauffement global de chacun (cf. méthodologie).

Les émissions directes totales de GES du bassin « urbain » ont été estimées à 44 714 Gg CO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>, la majorité provenant de la région Ile-de-France (92%). Les émissions urbaines non agricoles de CO<sub>2</sub> sont plus de 150 fois supérieures à celles du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub>O (Figure 7). Alors que les émissions de CO<sub>2</sub> sont plutôt réparties équitablement entre les catégories, les émissions de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O sont principalement produites dans le secteur de l'énergie et de l'industrie. Ces dernières émissions sont environ trois fois plus élevées que la somme de celles des secteurs résidentiel, tertiaire, transports et autres (Figure 7; Tableau 4).

Il apparaît donc clairement que les efforts de réduction des émissions urbaines de CO<sub>2</sub> du bassin doivent porter sur tous les secteurs en même temps, ce qui rend évidemment la tâche moins facile.

Le bassin de la Seine se distingue évidemment par l'agglomération parisienne et ses 12 M d'habitants qui accentuent évidemment les émissions du bassin de la Seine. Les émissions hors agglomération parisienne représentent en effet seulement 8 % des émissions totale du bassin, alors que la population représente 25%.

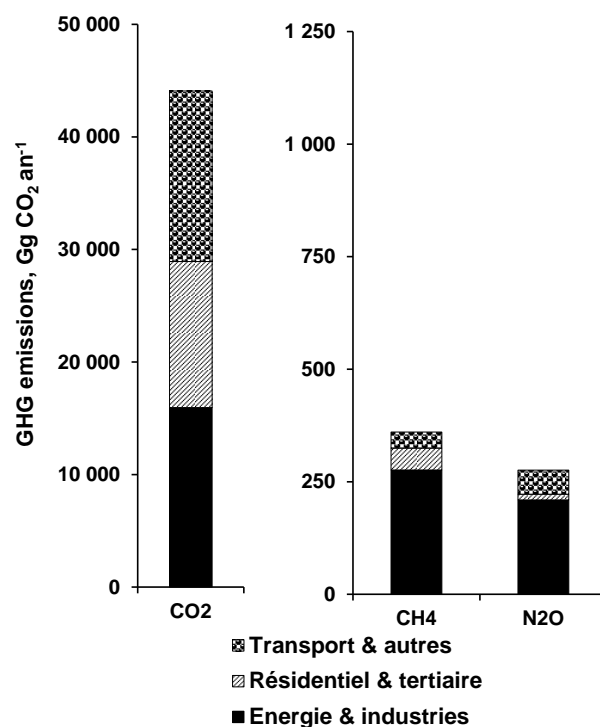


Figure 7. Émissions de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) du secteur urbain (non agricole) (Gg CO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>) dans le bassin versant de la Seine, comprenant la transformation de l'énergie & industrie, le résidentiel & tertiaire, le transport & autres (traitements SIG pour la bassin de la Seine appliqués aux données CITEPA départementales ; <https://www.citepa.org/fr/>, 2018/01/05)

### 3.5 Émissions comparées des gaz par compartiment de l'environnement

Par rapport au total des émissions du bassin, les émissions urbaines dominent à environ 75%, suivies par les émissions agricoles et forestières, ~22%, les émissions émises par le réseau hydrographique ne représentent qu'environ 4% (Tableau 4).

Même si l'on considère que les émissions du réseau hydrographique sont sous-estimées, ne comprenant pas explicitement les zones ripariennes, les réservoirs, les sablières, etc., la proportion des émissions par les différents compartiments de l'environnement reste la même.

Tableau 4. Comparaison des émissions de gaz à effet de serre (Gg CO<sub>2</sub> eq an<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) du réseau hydrographique, du bassin agricole (comprenant les terres cultivées, les prairies et les forêts et l'élevage selon Garnier et al (2009, 2013, 2019) et des secteurs urbains (non agricoles) (données CITEPA 2005 et Wu et al (2016) pour la région Ile-de-France).  $\Sigma$  GHG : somme des trois gaz.

	Hydrosystème	Agri + forêt Gg CO <sub>2</sub> eq an <sup>-1</sup>	Urbain	$\Sigma$ GES
CO <sub>2</sub>	2 170	4 025	44 077	<b>50 272</b>
CH <sub>4</sub>	14	4 154	360	<b>4 528</b>
N <sub>2</sub> O	99	4 730	276	<b>5 105</b>
$\Sigma$ GES	2 283	12 909	44 714	<b>59 905</b>

La figure 8, qui reprend le tableau 4, permet de clairement visualiser la dominance du CO<sub>2</sub> émis par les secteurs urbains. L'agriculture (avec la forêt) émet à peu près autant de CO<sub>2</sub> que de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O, alors que le principal gaz émis par le réseau hydrographique est le CO<sub>2</sub>. Les roches carbonatées du bassin de la Seine seraient, plus que les apports anthropiques, surtout responsables des émissions de CO<sub>2</sub>.

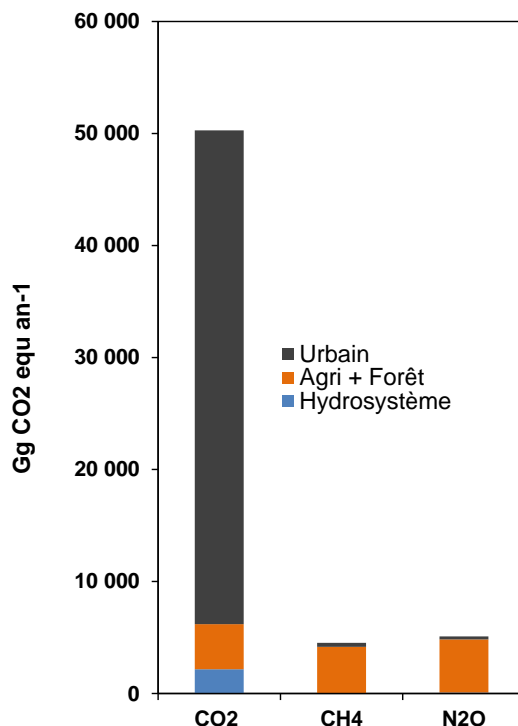


Figure 8. Émissions de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O en Gg CO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>) du réseau hydrographique de la Seine et celles du bassin versant, réparties entre agricoles et non agricoles (traitements SIG appliqués aux données CITEPA ; <https://www.citepa.org/fr/>, Les données pour l'Île-de-France proviennent de Wu et al (2016) et Stauffer et al (2016)).

### 3. Discussion

**Les émissions du réseau hydrographique.** Environ 95 % des émissions indirectes de GES par le réseau hydrographique de la Seine sont liées au CO<sub>2</sub>, comparativement aux émissions de CH<sub>4</sub> (<1% %) et de N<sub>2</sub>O (environ 4 %). Malgré la diminution récente de la prolifération d'algues (Aissa-Grouz et al., 2016) conduisant la Seine à devenir un système moins productif que par le passé (Garnier et al., 2005, 2007), une consommation de CO<sub>2</sub> dans les grands axes pouvait être attendue. L'étude de la pCO<sub>2</sub> à l'échelle de l'ensemble du réseau de drainage de la Seine a pourtant montré une sursaturation en CO<sub>2</sub> partout, que nous avons interprétée comme causée par les apports des aquifères où les concentrations sont jusqu'à dix fois plus élevées que celles des eaux de surface (20 000 à 60 000 ppm dans l'aquifère brie, données non représentées), par le lessivage du sol ainsi que par les rejets des effluents de STEP (Marescaux et al., 2018 a, b)

Cette sursaturation des GES par rapport aux concentrations atmosphériques observée dans la Seine (voir aussi Garnier et al., 2009, 2013), a déjà été observé pour la Meuse (Borges et al., 2017), les eaux souterraines étant également mentionnées comme une source principale de CO<sub>2</sub>.

En tête de bassin, le lessivage des matières organiques allochtones et des engrais azotés sont également des sources possibles d'émissions des autres gaz (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) provenant de la minéralisation du carbone organique dans le sol, dans les sédiments et les eaux souterraines, ainsi que de la dénitrification incomplète du nitrate dans les zones riveraines (Richey et al, 2002; Venkiteswaran et al, 2014). Nous avons en effet déjà montré que la dénitrification dans les sols ou les sédiments produit plus de N<sub>2</sub>O dans des conditions anoxiques ou suboxiques (Garnier et al., 2010 ; Vilain et al, 2014 ; Benoit et al, 2015) que la nitrification. En ce qui concerne le CH<sub>4</sub>, l'enrichissement organique et les conditions anoxique des berges ou des sédiments

dans les cours d'eau peut favoriser la méthanogénèse. Toutefois, le bassin de la Seine (intensivement cultivé) ne présente qu'une faible proportion des zones humides. Les émissions de CO<sub>2</sub> de petits cours d'eau d'amont représentent 44% des émissions totales de CO<sub>2</sub> sur tout le réseau, celles de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> représentant 34% et 25% de leurs émissions totales respectives (voir Figure 4).

Dans les ordres de Strahler moyens de la Seine, la diminution de la contribution relative des eaux souterraines pourraient expliquer la baisse des émissions.

Dans les ordres les plus élevées (6-7), l'augmentation des émissions des trois GES peut être interprétée comme une réponse aux effluents des STEPs rejetés par l'agglomération parisienne. Le CO<sub>2</sub> pourrait résulter de la respiration des matières organiques dans la colonne d'eau et dans les sédiments tandis que le CH<sub>4</sub> peut être lié à de la méthanogénèse dans des sédiments anoxiques riches en matières organiques (Battin et al. 2009 ; Vilmin et al. 2015 ; Garnier et al., 2009, 2013). Pour les émissions de N<sub>2</sub>O, outre la dénitrification dans les zones suboxiques (à l'interface sédiments-eau, mais aussi au niveau des particules en suspension (Garnier et al., 2007, 2009 ; Jia et al., 2016 ; Xia et al., 2017), la nitrification de l'ammonium en provenance des effluents est également une source d'émissions de N<sub>2</sub>O (Garnier et al., 2007, 2009; Burgos et al., 2017), cependant moindre actuellement depuis la mise en œuvre de la nitrification dans la STEP de Seine-Aval en 2007. Malgré une réduction des échanges gazeux dans les plus grands ordres, les émissions des GES dans ces ordres 6-7 représentent 26 %, 52 % et 38 % du flux total pour le CO<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub> et le N<sub>2</sub>O, respectivement (voir figure 4).

Il apparaît que malgré le rôle de la température sur les processus biologiques, l'augmentation des GES ne soit pas systématique en été, ce qui met en évidence des interactions complexes entre les processus microbiens dans les cours d'eau (minéralisation), la contribution des eaux souterraines (sources diffuses) et les rejets d'effluents (sources ponctuelles). Les profils moyens amont-aval (2010-2017) des concentrations des trois gaz, comprenant l'axe principal de la Marne et de la basse Seine, montrent des concentrations «de base» dans l'axe amont de la Marne par rapport à leur augmentation plus en aval lié aux rejets des STEPs de la région parisienne. Ce pic de concentrations diminue dans les 30 km en aval de Paris, en partie à cause de la dilution par l'Oise. Plus en aval encore, les concentrations de GES augmentent de nouveau dans l'agglomération rouennaise. Les relations significatives entre (i) le N<sub>2</sub>O, le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et le NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et (ii) le CO<sub>2</sub>, l'oxygène et le carbone organique dissous montrent l'importance des apports anthropiques des effluents urbains (minéralisation de la matière organique, dénitrification, nitrification, déficit en oxygène dans le secteur de la Basse Seine).

**Les émissions par l'agriculture et la forêt.** A cause de la complexité des processus responsables des émissions de gaz à effet de serre par l'agriculture, et de la difficulté de la mesure directe des flux émis sur le terrain, les approches de modélisation de ces émissions (par ex., NOE, DNDC, Gu et al., 2014; Gihlespy et al., 2014; Zimmerman et al., 2018) restent encore incertaines, particulièrement quand il s'agit d'évaluer les émissions à l'échelle territoriale. L'approche de comptabilité biogéochimique proposée ici, basée sur les données disponibles des statistiques agricoles ainsi que des relations établies entre des mesures d'émissions et des facteurs de contrôle à l'échelle locale, constitue donc une avancée notable.

Parmi les 22 % d'émissions agricoles, la proportion la plus élevée (37 %) est liée au N<sub>2</sub>O dû à la fertilisation chimique minérale (Bouwman, 1996 ; Cayuela et al., 2017), le CH<sub>4</sub> atteignant 32%, bien que depuis la fin des années 1970, le bétail soit confiné en périphérie du bassin de la Seine (Mignolet et al., 2007). Les émissions de CO<sub>2</sub> représentent 31 % des émissions agricoles, émissions plus élevées que celles habituellement renseignées qui ne prennent pas en compte les émissions liées à la production des fertilisants et à la fabrication des machines agricoles (Garnier et al., 2019).

### **Les émissions urbaines (non agricoles)**

Dans le bassin de la Seine, avec en son centre l'agglomération parisienne et ses 12M d'habitants, les émissions urbaines dominent à environ 75%. Malgré une agriculture pourtant intensive dans le bassin, les émissions agricoles ne représentent que près de 22% du total. Avec ~4% seulement des émissions totales, les émissions émises par le réseau hydrographique ne sont clairement pas prioritaires en terme d'effort de réduction (cf. Tableau 4).

Une proportion aussi élevée de GES urbain (chauffage, transport, énergie et industrie) provenant d'une zone très peuplée n'est pas surprenante et est en accord avec des résultats obtenus pour d'autres grandes villes (Pataki et al, 2006). La respiration humaine, qui représente 10 % du total (1 kg CO<sub>2</sub> hab<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup>, Prairie et Duarte 2007), et l'agriculture urbaine et autres secteurs marginaux (2.7 %) sont inclus dans ces estimations,

puisque les mesures proviennent de tours à flux intégrant toutes les émissions (Breón et al., 2015 ; Wu et al., 2016). Elles n'ont toutefois pas été soustraites du total, les flux nets de CO<sub>2</sub> étant finalement dominés par des émissions de combustibles fossiles. Ces émissions de carburants franciliens sont supposées représenter 12 % de celles de l'ensemble de la France (Boden et al., 2013).

Au total, la réduction des gaz à effet de serre dans le bassin de la Seine, doit porter en priorité sur le secteur urbain, tant en termes de transport, de chauffage, mais aussi d'industrie. Cependant, au-delà des réductions urbaines qui pourraient disposer d'options d'atténuation (technologies vertes, changements des modes de vie et de transport, meilleure isolation des bâtiments, etc.), il apparait que des changements structurels en agriculture (diminution des engrais minéraux, stockage du carbone) pourraient également contribuer globalement et significativement à la réduction des émissions des gaz à effet de serre.

## Bibliographie

- Abril, G., Martinez, J.-M., Artigas, L.F., Moreira-Turcq, P., Benedetti, M.F., Vidal, L., Meziane, T., Kim, J.-H., Bernardes, M.C., Savoye, N., Deborde, J., Souza, E.L., Albéric, P., Landim de Souza, M.F., Roland, F. (2014). Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. *Nature* 505, 395–8. doi:10.1038/nature12797
- Abril, G., Bouillon, S., Darchambeau, F., Teodoru, C.R., Marwick, T.R., Tamooh, F., Ochieng Omengo, F., Geeraert, N., Deirmendjian, L., Polsenaere, P., Borges, A. V. (2015). Technical Note: Large overestimation of pCO<sub>2</sub> calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences* 12, 67–78. doi:10.5194/bg-12-67-2015
- Aguilera, E., Guzmán, G., Alonso, A. (2015). Greenhouse gas emissions from conventional and organic cropping systems in Spain. II. Fruit tree orchards. *Agronomy for Sustainable Development*. 35: 725–737. DOI 10.1007/s13593-014-0265-y
- Aguilera, E., Lassaletta, L., Sanz-Cobena, A., Garnier, J., Vallejo, A. (2013). The potential of organic fertilizers and water management to reduce N<sub>2</sub>O emissions in Mediterranean climate cropping systems. A review. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 164. doi:10.1016/j.agee.2012.09.006
- Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G. (2016). Long trend reduction of phosphorus wastewater loading in the Seine: determination of phosphorus speciation and sorption for modeling algal growth. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–14. doi:10.1007/s11356-016-7555-7
- Bastviken, D., Cole, J., Pace, M., Tranvik, L. (2004). Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochem. Cycles* 18, 1–12. doi:10.1029/2004GB002238
- Battin, T.J., Kaplan, L. a., Findlay, S., Hopkinson, C.S., Marti, E., Packman, A.I., Newbold, J.D., Sabater, F. (2009a). Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nat. Geosci.* 2, 595–595. doi:10.1038/ngeo602
- Battin, T.J., Luysaert, S., Kaplan, L. a., Aufdenkampe, A.K., Richter, A., Tranvik, L.J. (2009b). The boundless carbon cycle. *Nat. Geosci.* 2, 598–600. doi:10.1038/ngeo618
- Benoit, M., Garnier, J., Billen, G., Tournebise, J., Gréhan, E., Mary, B. (2015). Nitrous oxide emissions and nitrate leaching in an organic and a conventional cropping system (Seine basin, France). *Agric. Ecosyst. Environ.* 213, 131–141. doi:10.1016/j.agee.2015.07.030
- Boden, T.A., Marland, G., Andres, R.J. (2013). Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO<sub>2</sub> Emissions. *Carbon Dioxide Inf. Anal. Center, Oak Ridge Natl. Lab. U.S. Dep. Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.* 53, 1689–1699. doi:10.3334/CDIAC/00001\_V2013
- Borges, A. V., Darchambeau, F., Lambert, T., Bouillon, S., Morana, C., Brouyère, S., Hakoun, V., Jurado, A., Tseng, H.-C., Descy, J.-P., Roland, F.A.E. (2017). Effects of Agricultural Land Use on Fluvial Carbon Dioxide, Methane and Nitrous Oxide Concentrations in a Large European River, the Meuse (Belgium). *Sci. Total Environ.* 610–611, 342–355. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.047
- Bouwman, A.F. (1996). Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 46, 53–70. doi:10.1007/BF00210224
- Breón, F.M., Broquet, G., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Remy, I., Ramonet, M., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Perrussel, O., Ciais, P. (2015). An attempt at estimating Paris area CO<sub>2</sub> emissions from atmospheric concentration measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 1707–1724. doi:10.5194/acp-15-1707-2015
- Burgos, M., Ortega, T., Forja, J.M. (2017). Temporal and spatial variation of N<sub>2</sub>O production from estuarine and marine shallow systems of Cadiz Bay (SW, Spain). *Sci. Total Environ.* 607–608, 141–151. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.021
- Butman, D., Raymond, P. (2011). Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. *Nat.*

Geosci. 4, 839–842. doi:10.1038/ngeo1294

- Cayueta, M.L., Aguilera, E., Sanz-Cobena, A., Adams, D.C., Abalos, D., Barton, L., Ryals, R., Silver, W.L., Alfaro, M.A., Pappa, V.A., Smith, P., Garnier, J., Billen, G., Bouwman, L., Bondeau, A., Lassaletta, L. (2017). Direct nitrous oxide emissions in Mediterranean climate cropping systems: emission factors based on a meta-analysis of available. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2016.10.006>
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Quéré, C. Le, Myneni, R.B., Piao, S., Thornton, P., France, P.C., Willem, J., Friedlingstein, P., Munhoven, G. (2013). Carbon and Other Biogeochemical Cycles. *Clim. Chang.* 2013 - Phys. Sci. Basis 465–570. doi:10.1017/CBO9781107415324.015
- Crutzen, P.J., Aselmann, I., Seiler, W. (1986). Methane Production by Domestic Animals, Wild Ruminants, Other Herbivorous Fauna, and Humans. *Tellus*, 38B: 271-284.
- Denfeld, B.A., Frey, K.E., Sobczak, W. V., Mann, P.J., Holmes, R.M. (2013). Summer CO<sub>2</sub> evasion from streams and rivers in the Kolyma river basin, north-east Siberia. *Polar Res.* 32, 1–15. doi:10.3402/polar.v32i0.19704
- Doublet, S. (2011). CLIMAGRI : bilan énergies et GES des territoires ruraux, la ferme France en 2006 et 4 scénarios pour 2030. Rapport ADEME. Available at : <http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/climagri-la-ferme-france-en-2006-et-4-scenarios-pour-2030.pdf>.
- Dyer, J.A., Kulshreshtha, S.N., McConkey, B.G., Desjardins, R.L. (2010). An assessment of fossil fuel energy use and CO<sub>2</sub> emissions from farm field operations using a regional level crop and land use database for Canada. *Energy* 35: 2261-2269.
- ENA (2011). European Nitrogen Assessment, Ed. Sutton et al. Cambridge University Press. London, 612pp.
- Galy-Lacaux, C., Delmas, R., Jambert, C., Dumestre, J.F., Labroue, L., Richard, S., Gosse, P., 1997. Gaseous emissions and oxygen consumption in hydroelectric dams: A case study in French Guyana. *Global Biogeochem. Cycles* 11, 471–483. doi:10.1029/97GB01625
- Garnier, J., Némery, J., Billen, G., Théry, S. (2005). Nutrient dynamics and control of eutrophication in the Marne River system: Modelling the role of exchangeable phosphorus. *J. Hydrol.* 304, 397–412. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.07.040
- Garnier, J., Billen, G., Cébron, A. (2007). Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): Impact of wastewater release on oxygenation and N<sub>2</sub>O emission. *Hydrobiologia* 588, 291–302. doi:10.1007/s10750-007-0670-1
- Garnier, J., Billen, G., Vilain, G., Martinez, A., Silvestre, M., Mounier, E., Toche, F. (2009). Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in the Seine river and basin: Observations and budgets. *Agric. Ecosyst. Environ.* 133, 223–233. doi:10.1016/j.agee.2009.04.024
- Garnier, J., Mounier, E.M., Laverman, A.M., Billen, G.F., 2010b. Potential Denitrification and Nitrous Oxide Production in the Sediments of the Seine River Drainage Network (France). *J. Environ. Qual.* 39, 449. doi:10.2134/jeq2009.0299
- Garnier, J., Vilain, G., Silvestre, M., Billen, G., Jehanno, S., Poirier, D., Martinez, A., Decuq, C., Cellier, P., Abril, G. (2013). Budget of methane emissions from soils, livestock and the river network at the regional scale of the Seine basin (France). *Biogeochemistry* 116, 199–214. doi:10.1007/s10533-013-9845-1
- Garnier, J., Ramarson, A., Billen, G., Théry, S., Thiéry, D., Thieu, V., Minaudo, C., Moatar, F. (2018). Nutrient inputs and hydrology together determine biogeochemical status of the Loire River (France): current situation and possible future scenarios. *Science of the Total Environment.* 637–638: 609–624. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.045
- Garnier, J., Le Noë, J., Marescaux, A., Sanz-Cobena, A., Lassaletta, L., Silvestre, M., Thieu, V., Billen, G. (2018). Trajectoire à long terme des émissions de gaz à effet de serre de l’agriculture française (1852-2014) : de l’agriculture traditionnelle aux systèmes spécialisés intensifs. PIREN-Seine phase VII - rapport 2018, 15pp
- Garnier, J., Le Noë, J., Marescaux, A., Sanz-Cobena, A., Lassaletta, L., Silvestre, M., Thieu, V., Billen, G. (2019). Long term changes in greenhouse gas emissions of French agriculture (1852-2014): from traditional agriculture to conventional intensive systems”. *Sci. Tot. Environ.* 10.1016/j.scitotenv.2019.01.048
- GIEC/IPCC (1997). Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Reference Manual. IPCC <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs6.html> (accessed 27.10.18.).
- GIEC/IPCC, 2014. In: Pachauri, R.K., Meyer, L.A. (Eds.), *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, Geneva, Switzerland Core Writing Team. (151 pp).
- Gilhespy, S.L., Anthony, S., Cardenas, L., Chadwick, D., del Prado, A., Li, C.S., Misselbrook, T., Rees, R.M., Salas, W., Sanz-Cobena, A., Smith, P., Tilston, E.L., Topp, C.F.E., Vetter, S., Yeluripati, J.B. (2014). First 20 years of DNDC (DeNitrification DeComposition): Model evolution. *Ecological Modelling.* 292 : 51–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2014.09.004>
- Gingrich, S., Erb, K-H., Krausmann, F., Gaube, V., Haberl, H. (2007). Long-term dynamics of terrestrial carbon stocks in Austria: a comprehensive assessment of the time period from 1830 to 2000. *Regional Environmental Change.* 7:37-47. doi:10.1007/s10113-007-0024-6

- Gu, J., Loustau, D., Hénault, C., Rochette, P., Cellier, P., Nicoulaud, B., Grossel, A., Richard, G. (2014). Modeling nitrous oxide emissions from tile-drained winter wheat fields in Central France. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 98: 27–40. DOI 10.1007/s10705-013-9593-6
- Guérin, F., G. Abril, S. Richard, B. Burbhan, C. Reynouard, P. Seyler, and R. Delmas. 2006. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers. *Geophys. Res. Lett.* **33**: 1–6. doi:10.1029/2006GL027929
- Hartmann, D.L., Klein Tank, A.M.G., Rusticucci, M., Alexander, L. V, Brönnimann, S., Charabi, Y.A.R., Dentener, F.J., Dlugokencky, E.J., Easterling, D.R., Kaplan, A., Soden, B.J., Thorne, P.W., Wild, M., Zhai, P. (2013). Observations: Atmosphere and surface, in: *Climate Change 2013 the Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. pp. 159–254. doi:10.1017/CBO9781107415324.008
- Huang, W., Bi, Y., Hu, Z., Zhu, K., Zhao, W., Yuan, X. (2015). Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China. *Ecol. Eng.* **83**, 28–32. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.04.088
- Jia, Z., Liu, T., Xia, X., Xia, N. (2016). Effect of particle size and composition of suspended sediment on denitrification in river water. *Sci. Total Environ.* **541**, 934–940. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.012
- Jones, J. B., and P. J. Mulholland. 1998. Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water. *Biogeochemistry* **40**: 57–72. doi:10.1023/A:1005914121280
- Kempe, S. (1982). Long-term records of CO<sub>2</sub> pressure fluctuations in fresh waters. *Transp. carbon Miner. major world rivers*, part 1 91–332.
- Le Noë, J., Billen, G., Esculier, F., Garnier, J. (2018). Long term socio-ecological trajectories of agro-food systems revealed by N and P flows: the case of French regions from 1852 to 2014. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **265**: 132–143. doi.org/10.1016/j.agee.2018.06.006.
- Marescaux, A., Thieu, V., Martinez, A., Mercier, B., Garnier, J. (2017). Bilan des gaz à effet de serre dans le réseau hydrographique de la Seine. In : *PIREN-Seine – phase VII – rapport 2017*, 15p
- Marescaux, A., Thieu, V., Borges, A.V., Garnier, J. (2018a). Seasonal and spatial variability of the partial pressure of CO<sub>2</sub> in the human-impacted Seine River (2018): present-day and long-term. *Scientific Reports*, 8:13961 | DOI:10.1038/s41598-018-32332-2.
- Marescaux, A., Thieu, V., Garnier, J. (2018b). Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France. *Science of the Total Environment*. **643**: 247–259. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.151.
- McGinnis, D.F., Bilsley, N., Schmidt, M., Fietzek, P., Bodmer, P., Premke, K., Lorke, A., Flury, S. (2016). Deconstructing Methane Emissions from a Small Northern European River: Hydrodynamics and Temperature as Key Drivers. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 11680–11687. doi:10.1021/acs.est.6b03268
- Mignolet, C., Schott, C., Benoît, M., 2007. Spatial dynamics of farming practices in the Seine basin: Methods for agronomic approaches on a regional scale. *Sci. Total Environ.* **375**, 13–32. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.004
- Moss, A.R., Jouany, J.-P., Newbold, J. (2000). Methane production by ruminants: its global contribution to global warming. *Annales de Zootechnie*. **49**: 231-253. DOI: 10.1051/animres:2000119.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhang, H. (2013). Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. *Clim. Chang. 2013 Phys. Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.* 659–740. doi:10.1017/CBO9781107415324.018
- Pataki, D.E., Alig, R.J., Fung, A.S., Golubiewski, N.E., Kennedy, C.A., Mcpherson, E.G., Nowak, D.J., Pouyat, R. V., Lankao, P.R. (2006). Urban ecosystems and the North American carbon cycle. *Glob. Chang. Biol.* **12**, 2092–2102. doi:10.1111/j.1365-2486.2006.01242.x
- Pierrot, D., Lewis, D.E., Wallace, D.W.R. (2006). MS Excel Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Inf. Anal. Center, Oak Ridge Natl. Lab. U.S. Dep. Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi:10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS\_XLS\_CDIAC105a
- Prairie, Y.T., Duarte, C.M. (2006). Direct and indirect metabolic CO<sub>2</sub> release by humanity. *Biogeosciences Discuss.* **3**, 1781–1789. doi:10.5194/bg-4-215-2007
- Ran, L., Lu, X.X., Liu, S. (2017). Dynamics of riverine CO<sub>2</sub> in the Yangtze River fluvial network and their implications for carbon evasion. *Biogeosciences* **14**, 2183–2198. doi:10.5194/bg-14-2183-2017
- Raymond, P.A., Zappa, C.J., Butman, D., Bott, T.L., Potter, J., Mulholland, P., Laursen, a. E., McDowell, W.H., Newbold, D. (2012). Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnol. Oceanogr. Fluids Environ.* **2**, 41–53. doi:10.1215/21573689-1597669
- Richey, J.E., Melack, J.M., Aufdenkampe, A.K., Ballester, V.M., Hess, L.L. (2002). Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature* **416**, 617–620. doi:10.1038/416617a
- Sawakuchi, H.O., Bastviken, D., Sawakuchi, A.O., Krusche, A. V., Ballester, M.V.R., Richey, J.E. (2014). Methane emissions from Amazonian Rivers and their contribution to the global methane budget. *Glob. Chang. Biol.* **20**, 2829–2840. doi:10.1111/gcb.12646
- Seitzinger, S.P., Kroeze, C., Styles, R. V. (2000). Global distribution of N<sub>2</sub>O emissions from aquatic systems: Natural



- emissions and anthropogenic effects. *Chemosph. - Glob. Chang. Sci.* 2, 267–279. doi:10.1016/S1465-9972(00)00015-5
- Skiba U., McTaggart I.P., Smith K.A., Hargreaves K., Fowler D. (1996). Estimates of nitrous oxide emissions from soil in the UK. *Energy Conservation and Management*. 37, 1303–1308. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00337-1](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00337-1)
- Smith, K.A., McTaggart, I.P., Tsuruta, H. (1997). Emissions of N<sub>2</sub>O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture, and the potential for mitigation. *Soil Use and Management*. 13, 296–304.
- Soumis, N., Duchemin, É., Canuel, R., Lucotte, M. (2004). Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States. *Global Biogeochem. Cycles* 18: 1–11. doi:10.1029/2003GB002197
- Springmann, M., Clark, M., Mason-D'Croz, D., Wiebe, K., Bodirsky, B.L., Lassaletta, L., de Vries, W., Vermeulen, S.J., Herrero, M., Carlson, K.M., Jonell, M., Troell, M., DeClerck, F., Gordon, L.J., Zurayk, R., Scarborough, P., Rayner, M., Loken, B., Fanzo, J., Godfray, H.C.J., Tilman, D., Rockström, J., Willett, W. (2018). Options for keeping the food system within environmental limits. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0594-0>
- Staufner, J., Broquet, G., Bréon, F.M., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Rémy, I., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Ramonet, M., Perrussel, O., Lac, C., Wu, L., Ciais, P. (2016). The first 1-year-long estimate of the Paris region fossil fuel CO<sub>2</sub> emissions based on atmospheric inversion. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 14703–14726. doi:10.5194/acp-16-14703-2016
- Turner, P.A., Griffis, T.J., Lee, X., Baker, J.M., Venterea, R.T., Wood, J.D. (2015). Indirect nitrous oxide emissions from streams within the US Corn Belt scale with stream order. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 201503598. doi:10.1073/pnas.1503598112
- Venkiteswaran, J.J., Schiff, S.L., Wallin, M.B. (2014). Large carbon dioxide fluxes from headwater boreal and sub-boreal streams. *PLoS One* 9, 22–25. doi:10.1371/journal.pone.0101756
- Vermorel, M., Jouany, J, Eugène M, Sauvans, D, Noblet, J, Dourmad, J. (2008). Evaluation quantitative des émissions de méthane entérique par les animaux d'élevage en 2007 en France. *INRA Productions Animales*. 21 : 403-418.
- Vilain, G., Garnier, J., Decuq, C., Lugnot, M. (2014). Nitrous oxide production from soil experiments: Denitrification prevails over nitrification. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 98, 169–186. doi:10.1007/s10705-014-9604-2
- Vilmin, L., Flipo, N., Fouquet, C. De, Poulin, M. (2015). Science of the Total Environment Pluri-annual sediment budget in a navigated river system: The Seine River ( France ). *Sci. Total Environ.* 502, 48–59. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.110
- Wang, X., He, Y., Yuan, X., Chen, H., Peng, C., Yue, J., Zhang, Q., Diao, Y., Liu, S. (2017). Greenhouse gases concentrations and fluxes from subtropical small reservoirs in relation with watershed urbanization. *Atmos. Environ.* 154, 225–235. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.01.047
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange. *J. Geophys. Res.* 97, 7373–7382. doi:10.1029/92JC00188
- Wilke, C.R., Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1, 264–270. doi:10.1002/aic.690010222
- Wu, L., Broquet, G., Ciais, P., Bellassen, V., Vogel, F., Chevallier, F., Xueref-Remy, I., Wang, Y. (2016). What would dense atmospheric observation networks bring to the quantification of city CO<sub>2</sub> emissions? *Atmos. Chem. Phys.* 16, 7743–7771. doi:10.5194/acp-16-7743-2016
- Xia, X., Liu, T., Yang, Z., Michalski, G., Liu, S., Jia, Z., Zhang, S. (2017). Enhanced nitrogen loss from rivers through coupled nitrification-denitrification caused by suspended sediment. *Sci. Total Environ.* 579, 47–59. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.181
- Yu, Z., Deng, H., Wang, D., Ye, M., Tan, Y., Li, Y., Chen, Z., Xu, S. (2013). Nitrous oxide emissions in the Shanghai river network: Implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *Glob. Chang. Biol.* 19, 2999–3010. doi:10.1111/gcb.12290
- Zhou, J.B., Jiang, M.M., Chen, G.Q. (2007). Estimation of methane and nitrous oxide emission from livestock and poultry in China during 1949–2003. *Energy Policy*. 35: 3759–3767.
- Zimmermann, J., Carolan, R., Forrester, P., Harty, M., Lanigan, G., Richards, K.G., Roche, L., Whitfield, M.G., Jones, M.B. (2018). Assessing the performance of three frequently used biogeochemical models when simulating N<sub>2</sub>O emissions from a range of soil types and fertiliser treatments. *Geoderma*. 331: 53–69.

## **Flux de nutriments dans le continuum Homme-Terre-Mer : évaluation de scénarios agricoles et impacts du changement climatique.**

Josette Garnier<sup>1\*</sup>, Mélanie Raimonet<sup>1</sup>, Gilles Billen<sup>1</sup>, Vincent Thieu<sup>1</sup>, Alain Menesguen<sup>2</sup>, Romain Legendre<sup>3</sup>, Marie Silvestre<sup>4</sup>, Sylvain Théry<sup>4</sup>, Philippe Riou<sup>5</sup>

<sup>1</sup> SU CNRS EPHE UMR Metis 7619, Boite 105, 4 place Jussieu 75005 Paris.

<sup>2</sup> IFREMER, Ctr Bretagne, DYNECO-LEBCO, CS10070, 29280 Plouzané

<sup>3</sup> IFREMER, Unité de Recherche Lagons, Ecosystèmes et Aquaculture Durable, Nouméa

<sup>4</sup> SU CNRS, FIRE FR 3020, Boite 105, 4 Place Jussieu, 75005 Paris

<sup>5</sup> IFREMER, Ctr Bretagne, Dép. Océanog. et Dynamique Ecosystème, 29280 Plouzané

\* josette.garnier@upmc.fr

### **Résumé**

Évaluer les impacts à long terme des activités anthropiques et des changements climatiques sur la qualité des eaux requiert l'appui de modèles capables d'intégrer la nature et l'intensité des activités humaines dans les bassins versants, tout en disposant d'une résolution spatiale et temporelle suffisante pour apprécier les modifications qui s'opéreront sur les régimes hydrologiques.

Parmi les outils développés au PIREN-Seine, l'approche de modélisation RIVERSTRAHLER vise à étudier le fonctionnement biogéochimique du réseau hydrographique en lien avec les pressions ponctuelles et diffuses. Les stations d'épuration sont en effet renseignées sur tout le bassin ainsi que leur type de traitement, et donc de rejets, et l'outil GRAFS permet de prendre en compte, en amont de RIVERSTRAHLER, les sources diffuses provenant de l'agriculture. En aval, le modèle ECOMARS 3D de la zone côtière, développé à l'IFREMER, a été chaîné avec les outils du PIREN-Seine, pour quantifier l'impact à la zone côtière des scénarios, co-construits sur le bassin de la Seine dans le cadre de divers ateliers de réflexion avec des acteurs concernés. Cette chaîne de modélisation a permis de montrer qu'un changement profond du système agro-alimentaire est nécessaire pour réduire la contamination nitrique dans le bassin et l'eutrophisation à la zone marine côtière. Par rapport à la référence, une amélioration de ~ 40 % du flux d'azote et de ~ 55% de l'indicateur d'eutrophisation N-ICEP est prévue pour un scénario A/R/D radical, décrivant une autonomie en termes d'intrants d'engrais azotés, une reconnexion de la grande culture et de l'élevage et un changement de régime alimentaire.

En parallèle, un couplage avec un modèle hydrologique, GR4J-CEMANEIGE, a permis d'évaluer les effets induits d'une modification de l'hydrologie sous climat changeant sur le fonctionnement biogéochimique de l'hydrosystème Seine. Il apparaît qu'une baisse de débit au printemps et à l'automne avec les scénarios et projections climatiques les plus pessimistes (RCP8.5 et ICHEC85\_CLM respectivement, c-à-d, augmentation du CO<sub>2</sub> et diminution du débit) pourrait

---

Pour citer cet article : Garnier J., Raimonet M., Thieu V., Menesguen A., Legendre R., Silvestre M., Théry S., Riou P., Billen G. *Flux de nutriments dans le continuum Homme-Terre-Mer : évaluation de scénarios agricoles et impacts du changement climatique*. Dans *Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer*, Garnier J. & Gasperi J. (eds.), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.

réduire la qualité de l'eau en Basse Seine, et contrarier l'amélioration attendue du scénario agricole A/R/D. Par ailleurs, un scénario de retour aux années 1980, s'il montre les effets des efforts réalisés en termes d'épuration des eaux usées domestiques, met aussi en évidence qu'un désengagement de l'état et/ou des dysfonctionnements des stations d'épurations contribueraient rapidement à une aggravation de la qualité de l'eau. Ces résultats révèlent donc que malgré les efforts déjà effectués et ceux à venir, l'hydrosystème Seine reste fragile.

### Points clefs

- La chaîne de modélisation GRAFS-RIVERSTRAHLER-ECO MARS 3D a été mise en œuvre sur la Seine et sur les fleuves côtiers de Normandie et des Hauts-de-France.
- Des scénarios finalisant les mises aux normes des traitements d'épuration et de changements profonds du système agro-alimentaire montrent des améliorations possibles sur l'eutrophisation côtière.
- Des scénarios de changement climatique, et un couplage avec le modèle hydrologique GR4J-CEMANEIGE dans la chaîne de modélisation, révèlent la fragilité des milieux aquatiques (diminution des débits estivaux et moindre dilution des apports en nutriments).

**Mots-clés** : flux de nutriments ; eutrophisation ; modélisation ; couplage de modèles ; continuum Homme-Terre-Mer ; scénarios ; changement climatique ; agriculture.

### Sommaire

Introduction.....	173
1. La zone d'étude.....	175
2. Les approches de modélisation .....	176
2.1. RIVERSTRAHLER, un modèle de réseaux hydrographiques au cœur des couplages.....	176
2.2. GRAFS, le modèle du système agroalimentaire .....	177
2.3. GR4J-CEMANEIGE, un modèle hydrologique pour la prise en compte du changement climatique .....	177
2.4. ECO-MARS3D, le modèle de la zone côtière.....	178
3. Flux de nutriments à l'exutoire des bassins versant.....	178
4. Exploration de scénarios .....	183
5. Impacts à la zone côtière.....	190
6. Discussion .....	191
Bibliographie.....	194

## Introduction

Les activités humaines (agricoles et urbaines) dans les bassins versants en amont et sur la côte ont un effet direct sur le fonctionnement de l'écosystème marin côtier. De nombreuses eaux côtières dans le monde sont sous l'influence des apports fluviaux avec le plus souvent des déséquilibres en nutriments, ce qui peut entraîner des proliférations d'algues indésirables et/ou des conditions d'hypoxie (Chine : Xiao et al., 2007 ; Huang et al., 2017 ; Golfe du Mexique : Rabalais et al, 2010 ; Ulloa et al, 2017 ; Mer Baltique : Conley et al, 2002 ; mer Adriatique : Giani et al. 2012 ; Vilicic et al. 2013 ; etc.). Les zones de la Manche et de la mer du Nord sont également connues pour leurs problèmes d'eutrophisation (Radach et Patsch, 2007 ; Peperzak et Poelman, 2008 ; Lancelot et al, 2011 ; Desmit et al, 2018). En effet, l'azote (N) et/ou le phosphore (P) en excès par rapport à la silice (Si) par rapport aux besoins des diatomées sont potentiellement responsables de l'eutrophisation marine de la plupart de ces systèmes côtiers (Justić et al., 1995 ; Billen et Garnier, 1997 ; 2007 ; Anderson et al., 2008). Alors que les flux de P ont considérablement diminué au cours des deux dernières décennies, grâce à un meilleur traitement des eaux usées domestiques, les flux de N sont restés au mieux stables dans la plupart des bassins agricoles (Romero et al., 2013).

A ces perturbations directes des cycles biogéochimiques, vient se superposer le changement climatique. À titre d'exemple, le cycle biogéochimique de l'azote est impliqué dans le changement climatique par l'émission de gaz à effet de serre  $N_2O$ , et le changement climatique avec l'augmentation des phénomènes de crues extrêmes pourrait augmenter la lixiviation et l'export d'azote vers la zone côtière.

L'impact du bassin versant de la Seine à la zone côtière a déjà été présenté par une chaîne de modèles (rivières, estuaires, zones côtières), et les effets de scénarios de réduction en apports nutritifs ont été explorés (Billen et al., 2001, 2013 ; Cugier et al, 2005 ; Garnier et al, 2010a ; Passy et al, 2013, 2016). Ces études ont permis de souligner la diminution substantielle des flux de phosphore et une stabilité des flux d'azote au cours des deux dernières décennies. Alors que l'effet de la réduction des sources ponctuelles par l'amélioration des traitements en stations d'épuration est relativement facile à prendre en compte par les modèles, les scénarios agricoles sont plus complexes à traduire dans une approche de modélisation, et leur co-conception nécessitent de nombreux acteurs (politiques, parties prenantes, citoyens) pour débattre et arbitrer entre plusieurs options non seulement techniques, mais incluant aussi des changements du système agro-alimentaire.

Un scénario de changement radical propose une réorganisation complète de la chaîne agroalimentaire, avec une généralisation des pratiques de l'agriculture biologique, rendant les agriculteurs autonomes vis-à-vis des engrais de synthèse et des aliments pour animaux, en prônant une reconnexion entre élevage et culture, ainsi qu'un changement dans l'alimentation humaine (scénario A/R/D) (Billen et al, 2018a).

Un scénario « pristine » a également été construit en considérant des bassins versants totalement dépourvus d'activités humaines, et majoritairement couverts de forêts, représentant un état caractérisé comme " naturel ". Le scénario "retour aux années 1980" vise à montrer quelle serait la situation si aucune politique publique n'avait été mise en œuvre depuis 40 ans dans le domaine du traitement des eaux usées ou celui des pratiques agricoles. Un dernier scénario d'amélioration des traitements en stations d'épuration permet d'évaluer les progrès qui peuvent encore être réalisés en poursuivant la mise en œuvre de la directive sur les eaux urbaines résiduaires (UWWD EU, 1991).

Nous avons donc dans un premier temps simulé l'influence des apports directs de la plupart des rivières, dont la Seine, sur les côtes Normandes et celles des Hauts-de-France, pour la période de référence 2002-2014. L'objectif était alors d'analyser les réponses du modèle dans les conditions des scénarios mentionnés ci-dessus, en terme (i) de flux de nutriments aux exutoires des fleuves, (ii) d'eutrophisation côtière, et (iii) en calculant l'indicateur d'eutrophisation potentielle à la zone côtière (Billen & Garnier, 2007 ; Garnier et al., 2010). Nous pensons que ces résultats peuvent aider les acteurs des bassins hydrographiques concernés à améliorer la qualité de l'eau.

Par ailleurs, il est essentiel d'évaluer dans quelle mesure le changement climatique aura un impact sur les cycles de l'azote et des autres nutriments (phosphore, silice) le long des continuums aquatiques et sur l'indicateur d'eutrophisation potentielle à la zone côtière. Les impacts indirects du changement climatique sur la qualité de l'eau de l'ensemble de l'hydrosystème Seine ont ainsi été déterminés à travers la modification des régimes hydrologiques.

Ce rapport de synthèse a déjà fait l'objet de deux publications (Raimonet et al., 2018 ; Garnier et al., 2019) et de deux rapports annuels du PIREN-Seine (Raimonet et al., 2017 ; Garnier et al., 2016), à consulter pour plus de détails.

## 1. La zone d'étude

Grâce au PIREN-Seine, la Seine a été depuis 30 ans notre site privilégié d'études et de développement des modèles. Toutefois l'approche PIREN-Seine a été mise en œuvre pour des bassins hydrographiques variés, en région froide (Kalix et Lule en Suède) et en climat sub-tropical (Fleuve Rouge au Vietnam), mais aussi ici pour tous les fleuves côtiers de Normandie et des Hauts-de-France (Figure 1).

Le domaine étudié ici comprend 11 cours d'eau et couvre une superficie d'environ 93 000 km<sup>2</sup>, dont la Seine (79% de la superficie et 90% de la population) (Tableau 1).

La Seine, le plus grand bassin versant du domaine (75 989 km<sup>2</sup>, dont 65 586 km<sup>2</sup> à Poses), est caractérisée par des pressions anthropiques intenses. L'agriculture intensive est largement présente, et des problèmes d'eutrophisation se produisent dans les eaux côtières en aval (Passy et al., 2016). La densité de population est élevée (230 habitants km<sup>-2</sup>) avec 12 millions d'habitants concentrés dans la région Île-de-France sur seulement 16% de la superficie du bassin. L'altitude est homogène, moins de 1% du bassin dépasse les 550 m, et le climat est tempéré avec des influences océaniques.

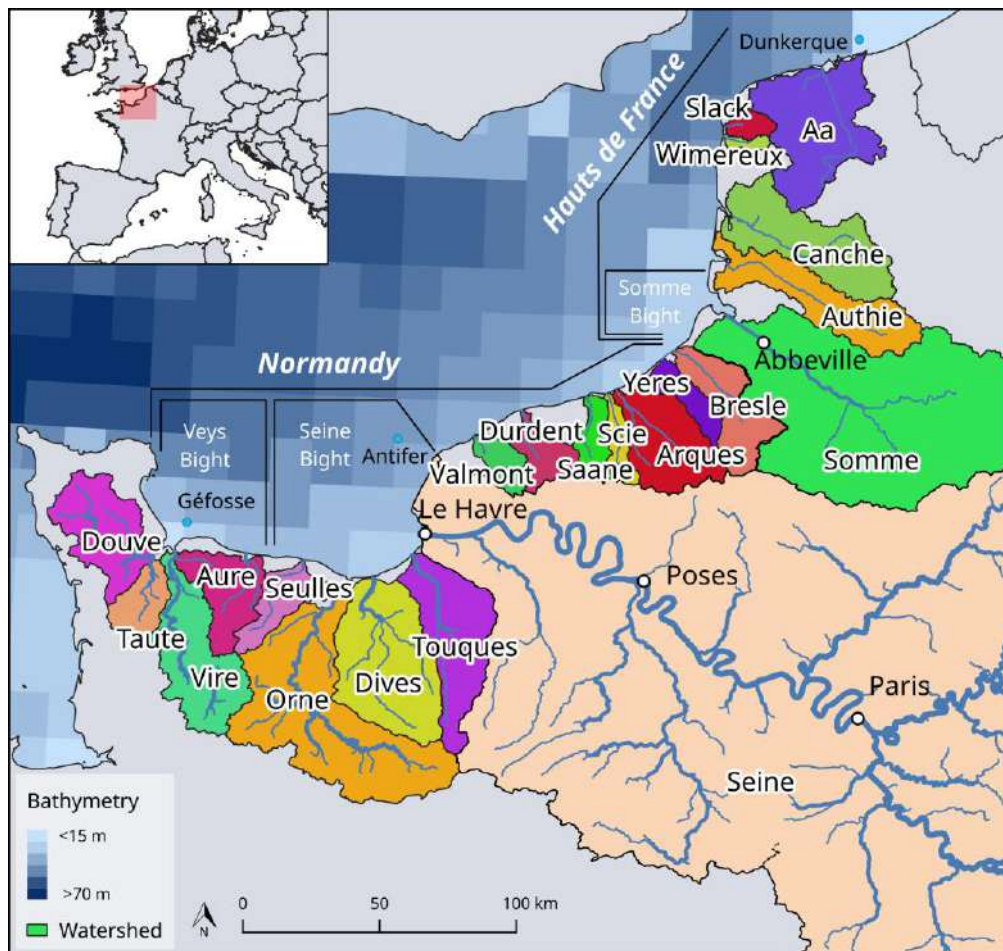


Figure 1. Domaine étudié : réseaux hydrographiques adjacents aux côtes de Normandie et des Hauts-de-France et la zone côtière associée. Les noms des bassins versants (en noir sur fond blanc) et des stations (en noir) utilisées pour la validation sont indiqués. Le bassin de la Seine est représenté dans sa partie aval.

Tableau 1. Caractéristiques générales des bassins versants étudiés.

Régions	Rivières	Surface km <sup>2</sup>	Population nb. Hab	Cultures %	Prairies %
Normandie	Douve	1440	129424	15.4	76.9
	Taute				
	Vire	1575	440402	22.7	69.9
	Aure				
	Orne				
	Dives	1776	152532	38.4	51.1
	Touques	1273	165723	22.9	62.9
	Seine (Eure, Risle)	<b>73224</b>	<b>20829875</b>	<b>50.5</b>	<b>20.2</b>
	Arques	1020	101795	44.5	34.0
Hauts-de-Fra	Somme	6029	632989	77.3	7.2
	Authie	1089	48459	68.2	18.1
	Canche	1327	82615	64.1	22.6
	Aa	1144	196093	66.4	17.9

## 2. Les approches de modélisation

### 2.1. RIVERSTRAHLER, un modèle de réseaux hydrographiques au cœur des couplages

RIVERSTRAHLER est un modèle du fonctionnement biogéochimique des réseaux hydrographiques décrivant le transfert des nutriments des têtes de bassin versant à l'exutoire. Les débits des rivières sont fournis par le Ministère de l'écologie et du développement durable à travers la Banque HYDRO ([www.hydro.eaufrance.fr](http://www.hydro.eaufrance.fr)) (Tableau 2). Les données journalières ont été décomposées en un écoulement de surface et un écoulement de base à l'aide du filtre récursif Bflow (Lyne et Hollick, 1979; Arnold et Allen, 1999). Ces composantes du débit ont été générées en utilisant les séries chronologiques observées à 54 stations de jaugeage (Normandie) et 18 stations de jaugeage (Hauts-de-France) pour la période 2002-2014, pour chaque sous-bassin considéré pour le projet de modélisation.

Les variables de qualité de l'eau sont calculées à n'importe quel point du continuum aquatique en fonction d'un certain nombre de contraintes caractérisant le bassin versant, notamment la morphologie, outre l'hydrologie, ainsi que les sources ponctuelles et diffuses de nutriments. Les variations saisonnières de la trentaine de variables de la qualité de l'eau calculées par le modèle ont une résolution temporelle de 10 jours (c.-à-d. 36 valeurs sur le cycle annuel), bien que les processus biogéochimiques soient calculés au pas de temps de 6 minutes. Parmi ces variables, les principales utilisées ici sont les nutriments (l'ammonium -NH<sub>4</sub>-, le nitrate -NO<sub>3</sub>-), le phosphore total (P), les phosphates (PO<sub>4</sub>), la silice dissoute Si (DSi) et biogénique (BSi), et les matières en suspension (SS) (voir Garnier et al., 1995 ; Garnier et al., 2002a). D'autres variables telles que l'oxygène, le carbone (six classes de biodégradabilité), la biomasse du phytoplancton (chlorophylle a [Chla], répartie entre trois groupes de phytoplancton d'eau douce, diatomées, chlorophycées et cyanobactéries), les bactéries, zooplancton, etc. ne seront pas présentées dans ce rapport (voir Garnier et al., 2002b).

RIVERSTRAHLER est le premier modèle du PIREN-Seine. D'abord inclus dans un environnement SIG, Seneque pour une application bassin par bassin, il peut désormais être utilisé pour un domaine spatial plus large via un environnement PyNuts.

Selon les questions scientifiques associées à l'utilisation de RIVERSTRAHLER, les contraintes/forçages représentant les apports diffus ou ponctuels peuvent avoir des origines différentes.

Pour l'application de Seneque-RIVERSTRAHLER aux régions de la Normandie et des Hauts-de-France (Garnier et al., 2019), et des scénarios du traitement des eaux usées et des changements agricoles, les charges ponctuelles urbaines sont dérivées des bases de données des Agences de l'Eau (Agence de l'Eau Seine-Normandie et Agence de l'Eau Artois Picardie) et tiennent compte des progrès réalisés dans le traitement des eaux usées pendant la période de simulation (2002-2014). Les apports diffus d'azote (nitrate) résultent des classes d'occupation du sol (base de données Corine Land Cover ; Bossard et al., 2000; EEA, 2007) et des pratiques agricoles telles qu'évaluées par le modèle GRAFS à partir des statistiques agricoles nationales à l'échelle du département (cf. ci-dessous).

Pour l'étude du changement climatique réalisée avec PyNuts-RIVERSTRAHLER sur le bassin de la Seine (Raimonet et al., 2018), les sources ponctuelles d'origine domestique ont été établies à partir de la base de données européenne (EEA, 2012) en utilisant celles recensées pour l'année 2010. Les sources diffuses ont aussi été estimées à partir de bases de données européennes et régionalisées en fonction des classes d'occupation du sol (base de données Corine Land Cover ; Bossard et al., 2000; EEA, 2007) et des unités statistiques NUTS (NUTS niveau 3, unité équivalente au département français). Les bases de données agricoles EUROSTAT ont été utilisées avec la même approche GRAFS (cf. ci-dessous). Ce travail s'inscrivait dans une modélisation de l'ensemble des rivières de la façade atlantique du Rhin au Guadalquivir, ce qui explique l'utilisation de bases de données européennes.

## 2.2. GRAFS, le modèle du système agroalimentaire

GRAFS (Generalized Representation of Agro-Food System, Billen et al, 2013 ; Le Noë et al, 2017) permet de calculer les flux N, P et C entre les principaux compartiments du système agricole d'un territoire donné, y compris les pertes en nutriments vers l'hydrosystème. Il peut être utilisé pour calculer les flux d'éléments nutritifs à partir des données relatives à la structure et la production agricoles issues des statistiques officielles (statistique agricole annuelle française (<http://agreste.agriculture.gouv.fr/donnees-de-synthese/statistique-agricole-annuelle-saa>) pour l'année 2006), ou pour concevoir des scénarios prospectifs cohérents des systèmes agro-alimentaires (Billen et al., 2018), et entrer dans la modélisation RIVERSTRAHLER.

Le calcul des apports diffus de nitrate dans les eaux de surface par lessivage des terres arables et des prairies est basé sur l'estimation des excédents d'azote, calculés comme la différence entre les apports d'azote au sol et les exportations d'azote par récolte. Pour les terres cultivées, on estime que le débit de lessivage représente environ 70 % de l'excédent, compte tenu de la fréquence des cultures intermédiaires avant les cultures de printemps (Anglade et al., 2015, 2017). Pour les prairies, le lessivage est considéré comme très faible tant que l'excédent reste inférieur à un seuil de  $100 \text{ kgN ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$  (Billen et al., 2013).

## 2.3. GR4J-CEMANEIGE, un modèle hydrologique pour la prise en compte du changement climatique

Un modèle hydrologique semi-distribué a été mis en place pour estimer le débit journalier de surface et de base sur les 5793 unités de calcul composant le bassin de la Seine. Ce modèle pluie-débit requiert trois entrées climatiques : la température de l'air, les précipitations et l'évapotranspiration potentielle qui ont été extraites à l'échelle du bassin versant à un pas de temps journalier. Dans cette étude, le modèle hydrologique GR4J (Perrin et al., 2003) a été couplé au module CEMANEIGE (Valéry et al., 2010) car des chutes de neige peuvent se produire dans la partie amont du bassin versant (voir Raimonet et al., 2017b pour plus de détails sur les modalités du couplage entre GR4J et CEMANEIGE). Ce modèle a été choisi car il donne de bonnes performances et est couramment utilisé par les services opérationnels pour les prévisions hydrologiques en France. Comme la majorité des 5793 unités de calcul n'étaient pas jaugées, et en l'absence de données de débit permettant la calibration du modèle hydrologique, nous avons régionalisé les paramètres obtenus sur les bassins versants jaugés (349 au total) pour pouvoir estimer les débits sur l'ensemble du bassin versant (Oudin et al., 2008) Les contributions des débits de surface et des débits de base ont ensuite été estimées à l'aide de la méthode de séparation automatique des hydrogrammes BFLOW (Lyne et Hollick, 1979; Arnold et Allen, 1999).



## 2.4. ECO-MARS3D, le modèle de la zone côtière

Le modèle ECO-MARS3D est développé à l'IFREMER (Ménèsquen et al., 2019). La collaboration depuis 15 années du PIREN-Seine avec l'IFREMER a permis d'établir une chaîne complète de modélisation du continuum Homme-Terre-Mer, des sols agricoles aux zones côtières, pour quantifier les impacts des apports en éléments nutritifs des bassins versants sur l'eutrophisation marine côtière.

ECO-MARS3D est composé d'un modèle hydrodynamique tridimensionnel appelé MARS3D (3D hydrodynamical Model for Application at the Regional Scale) décrit par Lazure et Dumas (2008) auquel est couplé un module biogéochimique. Une description complète du noyau hydrodynamique de ce modèle ainsi que les différents modules (dynamique sédimentaire, biogéochimie, etc.) peuvent être consultés sur le site Web suivant : <http://www.ifremer.fr/mars3d/Le-modele/Descriptif/>. Depuis la fin des années 1990, le module biogéochimique a été continuellement amélioré (Ménèsquen et al., 1997 ; Guillaud et Ménèsquen, 1998 ; Ménèsquen et al., 2018a, 2018b ; voir aussi Romero et al., 2018). Parmi les principaux éléments essentiels à la constitution de la matière vivante, N, Si et P sont considérés (i) sous leur forme minérale, (ii) inclus dans la matière vivante et (iii) sous leur forme détritique. Le modèle biogéochimique est donc un modèle NPZD (Nutriments, Phytoplancton, Zooplancton, Détritiques). Pour l'azote minéral dissous, une distinction est faite entre  $\text{NH}_4$  et  $\text{NO}_3$  ; la forme nitrite ( $\text{NO}_2$ ) est ignorée. Le compartiment phytoplanctonique est actuellement représenté par trois variables : les diatomées, apparaissant pour la plupart au milieu du printemps, les dinoflagellés, particulièrement visibles en été et en automne, et les nanoflagellés, se développant plus occasionnellement (Belin et Raffin, 1998). Tous les types de microalgues sont exprimés dans le modèle sous la forme de leur teneur en azote.

Récemment, un module spécifique a été implémenté pour représenter une catégorie particulière des diatomées, celle du genre *Pseudo-nitzschia* (PSN). Le module PSN inclus dans le modèle général ECO-MARS3D constitue, par rapport aux autres groupes de phytoplancton, un nouveau compétiteur pour les éléments nutritifs et la lumière. Il n'est pas encore clair si toutes les espèces de PSN produisent de l'acide domoïque (AD), une substance neurotoxique (voir Lelong et al., 2012 ; Parsons et al., 1999 ; Wells et al., 2005 ; Bush et al., 2016 pour différents points de vue). Parmi toutes les espèces, l'une des plus toxiques serait *Pseudo-nitzschia australis* (Trainer et al., 2010). L'hypothèse retenue pour la description de PSN est celle de Klein et al. (2009) considérant que l'acide domoïque n'apparaît qu'à la fin de la phase de croissance, dès que Si devient limité par rapport à P ou N (Davidson et Fehling, 2006 ; Pénard, 2009).

Une résolution horizontale assez grossière (16 km x 16 km) a été retenue pour la modélisation ECO-MARS3D, permettant une simulation réaliste des principales zones marines côtières. La dimension verticale est représentée par 30 couches sigma dans la colonne d'eau, et ne prend pas en compte explicitement l'interface benthique, les détritiques étant simulés comme des variables d'état introduites dans la couche inférieure de la colonne d'eau (voir Ménèsquen et al., 2018). Les conditions limites pour toutes les variables d'état biogéochimiques sont gérées comme des conditions de gradient nul aux frontières océaniques et à celles de la mer du Nord, et sont fournies par la modélisation MANGA (IFREMER), que ce soit pour la référence et les scénarios simulés. Un spin up de deux ans est effectué avant la simulation (12 ans) pour la référence 2002-2014 et chacun des scénarios.

Le modèle météorologique ARPEGE de Météo-France fournit, toutes les 6 h avec une résolution spatiale de  $0.5^\circ$ , les champs nécessaires pour forcer l'écosystème du modèle (vent, pression atmosphérique, température ambiante, couverture nuageuse, humidité relative). Les principaux apports en nutriments par les rivières ont été pris en compte sur l'ensemble de la zone d'étude et proviennent des simulations fournies par le modèle GRAFS-RIVERSTRAHLER.

## 3. Flux de nutriments à l'exutoire des bassins versant

L'approche de modélisation biogéochimique utilisée ici repose sur la représentation de processus déterministes sans procédures de calibration, de sorte que les différences entre les simulations et les observations résultent soit d'une représentation incomplète du processus, soit d'une mauvaise connaissance des contraintes du système (ou des deux). Concernant GRAFS-RIVERSTRAHLER, notre connaissance des sources diffuses (bilan N des sols agricoles, lithologie, etc.) et ponctuelles (base de données des agences de l'eau Seine-Normandie et Artois Picardie) est nécessairement imparfaite, tout comme celle des conditions limites d'ECO-MARS3D.

### 3.1.1. Variations interannuelles des débits et des concentrations des variables de qualité des eaux

Les simulations des variations saisonnières des débits et des concentrations dans la colonne d'eau sont présentées aux exutoires des deux plus grands fleuves (la Seine et la Somme) et comparées aux données disponibles observées aux mêmes stations (Figure 2).

Pour évaluer les résultats du modèle, nous avons calculé des indicateurs : (i) le RMSE normalisé (NRMSE) et (ii) le biais relatif, pour toutes les décades et les principales variables (voir Figure 2, Tableau 2). Les deux indicateurs sont exprimés en pourcentage, le NRMSE représentant la variabilité des résultats du modèle par rapport aux observations, rapporté à la variabilité des observations, et le biais relatif indiquant une sur- ou sous-estimation des observations par rapport aux simulations du modèle.

Comme l'hydrologie est le principal déterminant des variations saisonnières et interannuelles du débit, il est important de les simuler correctement. L'accord entre simulations des débits et les observations est excellent (NRMSE = 5%, 6% et biais = -7%, -1%, respectivement, pour la Seine et la Somme (Tableau 2)). Ceci est dû au fait que les simulations sont basées sur des observations journalières décomposées en écoulements de surface et débits de base. C'est donc la procédure de reconstitution après décomposition qui est bien validée ici.

Les variations de concentration des matières en suspension sont essentiellement contrôlées par le débit, par les processus d'érosion et la sédimentation benthique, difficiles à modéliser à l'échelle d'un réseau hydrographique. Néanmoins, le modèle reflète les tendances générales des variations observées (NRMSE = 16%, 15% et biais = 23%, 6%, respectivement, pour la Seine et la Somme).

L'évolution du traitement des eaux usées au cours de la dernière décennie (mise en œuvre de la nitrification, puis de la dénitrification, Aissa-Grouz et al, 2015) explique les variations interannuelles de l'ammonium. La dispersion des valeurs observées est certainement liée à la mise en œuvre des traitements, dont les changements progressifs à l'échelle du mois ou de l'année, ne sont pas bien documentés dans le modèle. La tendance générale est toutefois correctement simulée, sauf à la fin de la période étudiée, avec l'amélioration des traitements en STEP s précisément (Figure 2). Les variations saisonnières et interannuelles du P total sont principalement liées aux apports urbains des stations d'épuration (STEPS), les niveaux ayant diminué d'une manière spectaculaire au cours de la période étudiée grâce aussi à une déphosphatation poussée des eaux usées (Aissa-Grouz et al., 2018). Le pourcentage global de variation est plus élevé sur la Seine que sur la Somme, où les changements ont été les plus importants (NRMSE= 41% et 7%, respectivement); il n'y a toutefois pas de biais systématique significatif (7% et -28%).

Tableau 2. Evaluation de la performance du RIVERSTRAHLER pour la Seine à Poses et Abbeville. La qualité de l'ajustement des simulations par rapport à la concentration observée a été évaluée pour les principales variables de la qualité de l'eau en calculant l'erreur quadratique moyenne quadratique ; normalisée à la plage des données observées (NRMSE) ; selon la formule  $(NRMSE=100* SQR(1/n \sum (Obs_i-Sim_i)^2)/(MAX(Obs)-MIN(Obs)))$  où  $n$  est le nombre d'observations. Le biais relatif est calculé comme suit  $(Biais=100* (1/n \sum (Sim_i-Obs_i)/MOY Obs)$ .

Variables de qualité de l'eau	Unités	Poses			Abbeville		
		Obs (n)	NRMSE %	Biais %	Obs. (n)	NRMSE %	Biais %
Débits	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	468	5	-7	468	6	-1
Nitrate	mgN l <sup>-1</sup>	368	9	9	108	59	36
Phosphates	mgP l <sup>-1</sup>	368	41	7	70	14	-28
Phosphore total	mgP l <sup>-1</sup>	368	18	30	0	-	-
Silice	mgSi l <sup>-1</sup>	344	25	7	0	-	-
Chlorophylle a	µg l <sup>-1</sup>	354	18	-33	0	-	-
Matières en suspension	mg l <sup>-1</sup>	347	16	23	116	15	6

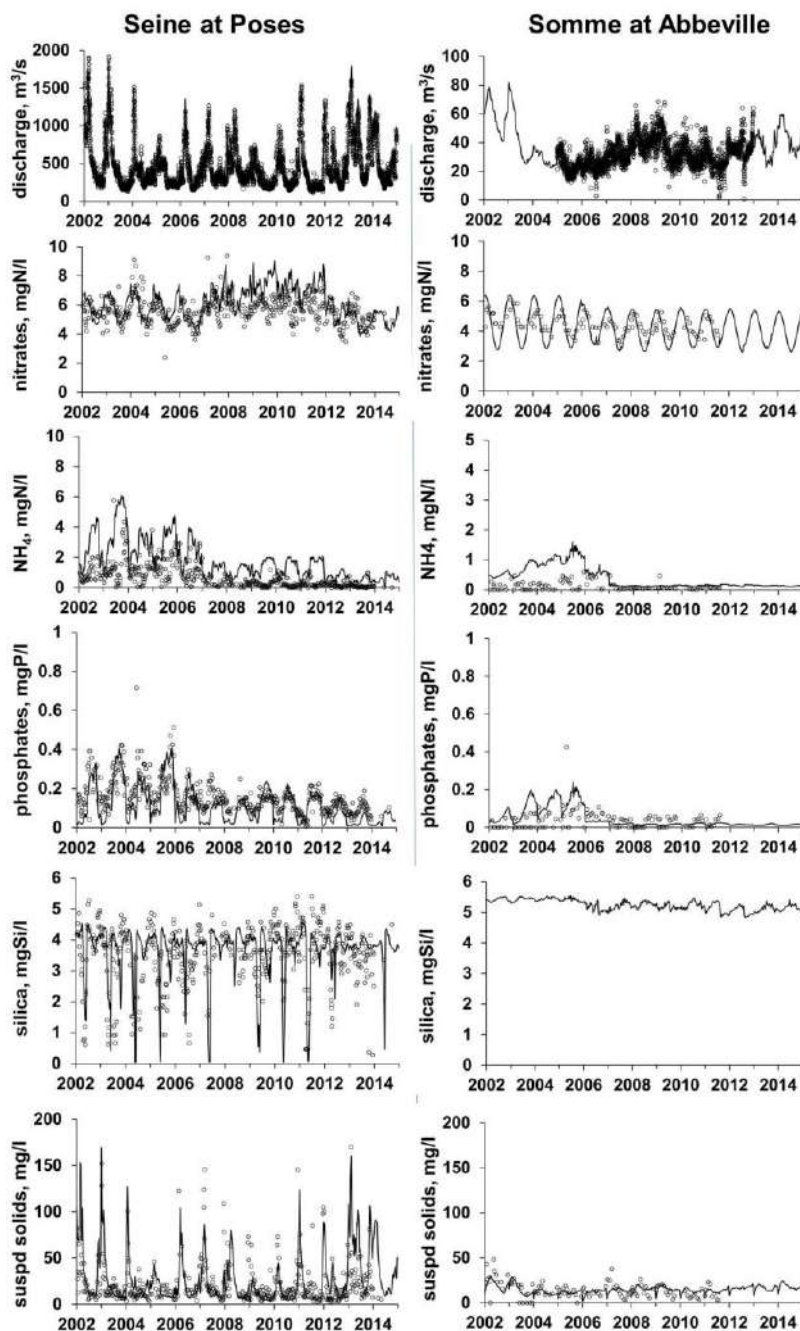


Figure 2. Variations saisonnières et interannuelles du débit et des concentrations d'éléments nutritifs dans la Seine à Poses et dans la Somme à Abbeville, exutoires de la Seine et de la Somme. Simulations par GRAFS-RIVERSTRAHLER et comparaison avec les observations.

Le développement phytoplanctonique (chlorophylle a) apparaît sous forme de blooms dans les rivières, étroitement liés aux variations hydrologiques, mais aussi à la compétition pour les nutriments et au contrôle par les filtreurs. La simulation du phytoplancton reste un défi majeur en modélisation. Alors que le modèle RIVERSTRAHLER simulait généralement assez bien l'apparition de ces blooms et leur amplitude dans les années 1990, les pics simulés pendant la période 2012-2014 ne sont pas toujours observés (voir Aissa-Grouz et al., 2018). On obtient donc une surestimation par le modèle (biais = -33 %), avec une variabilité raisonnable (NRMSE= 18 %) (Tableau 2). Nous n'avons pas obtenu de valeurs de chlorophylle pour la Somme permettant une évaluation du modèle.

Les concentrations en silice, qui dépendent de la lithologie des bassins hydrographiques et de la consommation par les diatomées, sont assez bien représentées par le modèle. Les simulations reflètent bien le

niveau hivernal de la silice, mais les blooms phytoplanctoniques n'étant pas toujours bien représentés par le modèle, la variabilité de la simulation des concentrations en DSi est assez élevée (NMRSE= 25%). Toutefois, le biais est relativement faible (7 %).

### 3.1.2. Flux d'éléments nutritifs aux exutoires.

Les flux annuels moyens d'azote et de phosphore calculés aux exutoires des principaux fleuves du domaine sont présentés en valeur absolue (Tableau 3) et également rapportés à la superficie totale des bassins versants (Figure 3). Compte tenu de sa surface et de son débit, la Seine représente 82 et 83 % des flux totaux de N et de P, respectivement, en comparaison des 2.8 et 3.4 % pour la Somme, et des 0.7 et 1.1 % pour l'Arques, la plus petite rivière du domaine étudié (Tableau 3). Les différences en silice (dissoute et biogénique) sont moins prononcées entre les bassins (71 % pour la Seine, 5.7 % pour la Somme et 1.7 % l'Arques), la consommation de la silice par les diatomées étant probablement plus élevée en Seine, en raison du temps de séjour plus long. La silice d'origine diffuse en provenance de l'altération des roches est par ailleurs calculée en fonction de la lithologie de manière identique, pour tout le domaine.

Tableau 3. Moyennes sur la période 2002-2014, des débits et flux en éléments nutritifs à l'exutoire des cours d'eau (N total ; P et Si ; en kt an<sup>-1</sup>). La Douves et la Taute d'une part, et la Vire et l'Aure d'autre part, sont considérés comme confluant avant de se jeter dans la zone côtière.

Régions	Rivières	Débit m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	kt N an <sup>-1</sup>	kt P an <sup>-1</sup>	kt Si an <sup>-1</sup>
Normandy	Douve	17.5	2.9	0.1	1.5
	Taute				
	Vire	16.9	3.6	0.1	2.0
	Aure				
	Orne	31.9	5.8	0.1	4.5
	Dives	8.0	2.4	0.1	2.1
	Touques	9.7	2.9	0.1	2.1
	Seine (Eure, Risle)	<b>532.1</b>	<b>141.7</b>	<b>4.8</b>	<b>69.6</b>
Arques	9.1	1.3	0.1	1.7	
Hauts-de-France	Somme	37.2	4.9	0.2	5.7
	Authie	11.2	2.4	0.1	2.5
	Canche	17.4	2.3	0.1	3.2
	Aa	16.8	2.2	0.1	3.7

En complément des valeurs absolues (Tableau 3) des flux de N, P et Si, les flux spécifiques (par km<sup>2</sup> de surface) permettent de comparer les pressions humaines sur les différents bassins (Figure 3). A l'exception du bassin de la Somme, tous les fleuves côtiers de la côte des Hauts-de-France présentent une pression en N supérieure à celle des fleuves normands, à l'exception de l'Orne, reflétant une agriculture plus intensive dans les Hauts-de-France qu'en Normandie. Inversement, la pression en P semble être plus faible pour les rivières des Hauts-de-France que pour les rivières de Normandie. Dans l'ensemble, les différences dans les flux spécifiques varient dans un rapport de 2.8 et 2.4 pour l'azote et le phosphore, respectivement.

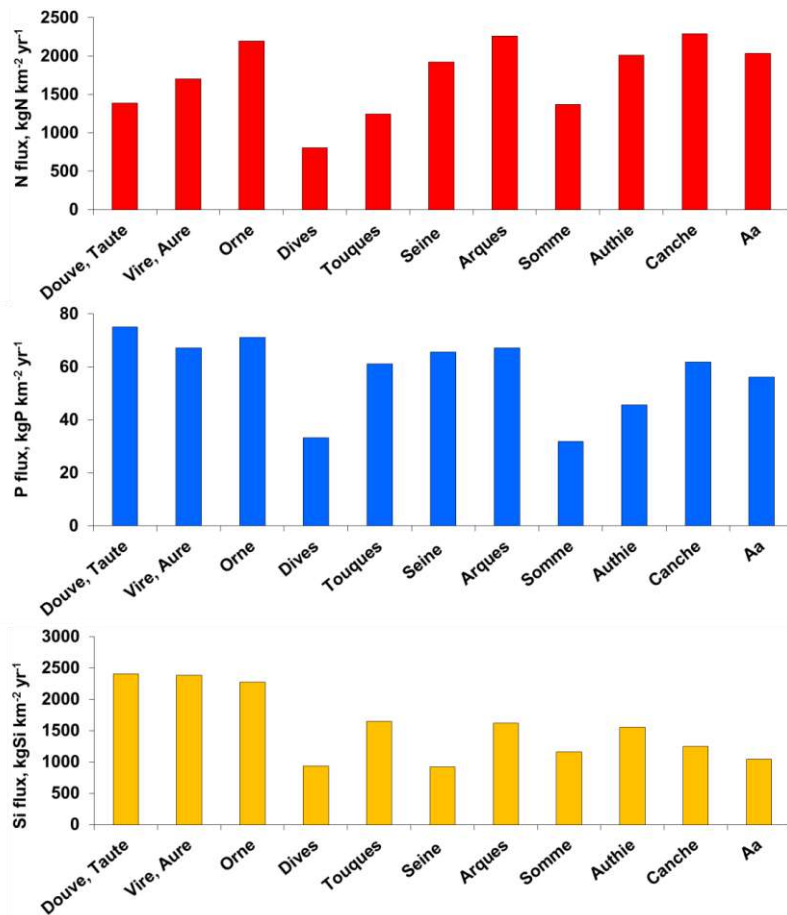


Figure 3. Flux spécifiques des éléments nutritifs aux exutoires des cours d'eau étudiés en moyenne annuelle pour la période de référence 2002-2014 (N total ; P et Si ; en kg km<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>).

L'ICEP (indicateur du potentiel d'eutrophisation côtière : Billen et Garnier, 2007; Garnier et al., 2010b; Romero et al., 2013) calcule l'excès d'azote (N-ICEP) ou de phosphore (P-ICEP) par rapport à la silice, dans des rapports qui expriment les besoins physiologiques des algues (Redfield et al., 1963 ; Conley et al., 1989); Cet indicateur est exprimé en mgC par jour et par km<sup>2</sup> de bassin versant et correspond donc à la quantité de biomasse algale non siliceuse susceptible d'être produite après épuisement de la silice. Les risques d'eutrophisation sont limités lorsque l'ICEP prend des valeurs proches de zéro ou négatives (Figure 4). Il est intéressant de noter que le N-ICEP est systématiquement positif, et largement, pour toutes les rivières, indiquant un fort potentiel d'eutrophisation dû à un excès d'azote. En revanche, à l'exception de la Seine, le P ne semble pas être en excès par rapport à Si, comme l'indiquent les valeurs P-ICEP négatives, P étant donc l'élément limitant.

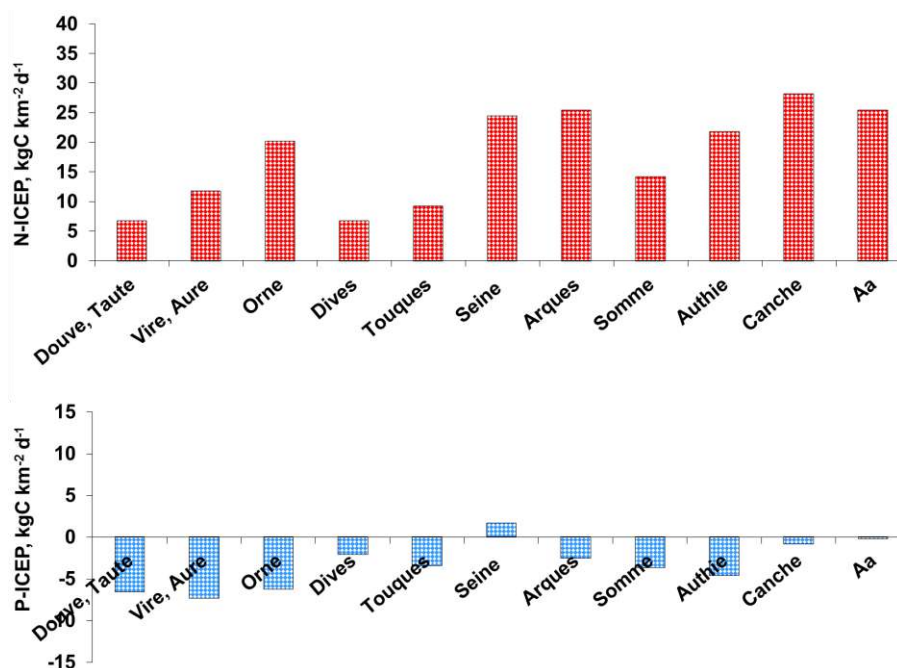


Figure 4. Indicateur du potentiel d'eutrophisation côtière pour l'azote et le phosphore (N-ICEP-N et P-ICEP en kg C km<sup>-2</sup> and<sup>-1</sup>) pour les rivières étudiées, en moyenne pour la période 2002-2014.

## 4. Exploration de scénarios

### 4.1.1. Epuration domestique et changement du système agroalimentaire

L'approche de modélisation GRAFS-RIVERSTRAHLER permet d'évaluer les effets des scénarios sur les flux de nutriments aux zones côtières (moyenne sur la période 2002-2014) (Figure 5). La différence entre les résultats du scénario Pristine avec celui d'un retour aux années 1980 est maximale, les deux situations étant extrêmes, respectivement sans impact humain et avec un impact maximal des eaux usées à un moment où elles étaient collectées dans les stations d'épuration mais rejetées sans traitement suffisant. Le scénario « retour aux années 1980 » correspondraient également à une quantité maximale d'utilisation d'engrais, et un maximum d'azote dans les composantes du débit, bien que l'inertie des aquifères (non prise en compte dans ces simulations) ait pu partiellement masquer ces changements, l'équilibre entre sols et aquifères n'étant probablement pas atteint. Ainsi, la période de référence 2002-2014 étudiée (scénario Ref) a été plus marquée par des mesures liées à la pollution ponctuelle, en particulier par la mise à niveau des STEPs pour les traitements en P (déphosphatation) et N (nitrification et dénitrification). La poursuite du traitement des eaux usées (voir le scénario WWTP) n'a plus beaucoup d'effet sur les flux d'azote et de phosphore, puisque l'amélioration du traitement des eaux usées a désormais montré son efficacité (cf. scénario Ref) et parce que les apports diffus d'azote dominent largement les apports ponctuels. Les sources ponctuelles de phosphore sont désormais équivalentes à celles des apports diffus, assez faibles dans le bassin de la Seine de faible altitude et donc peu érosif (Garnier et al., 2014). Le scénario A/R/D réduit le flux d'azote de ~40 % supplémentaires et le risque d'eutrophisation (N-ICEP) de ~55 % (Tableau 4), ce qui montre que des changements plus radicaux de l'ensemble de la chaîne agro-alimentaire sont nécessaires pour réduire notablement les flux d'azote à la zone côtière. En ce qui concerne le P, une poursuite de l'amélioration des traitements en STEPs peut encore permettre une diminution des flux de 22 %, sans autre changement pour le scénario A/R/D, qui ne concerne que l'azote à ce stade (Figure 5).



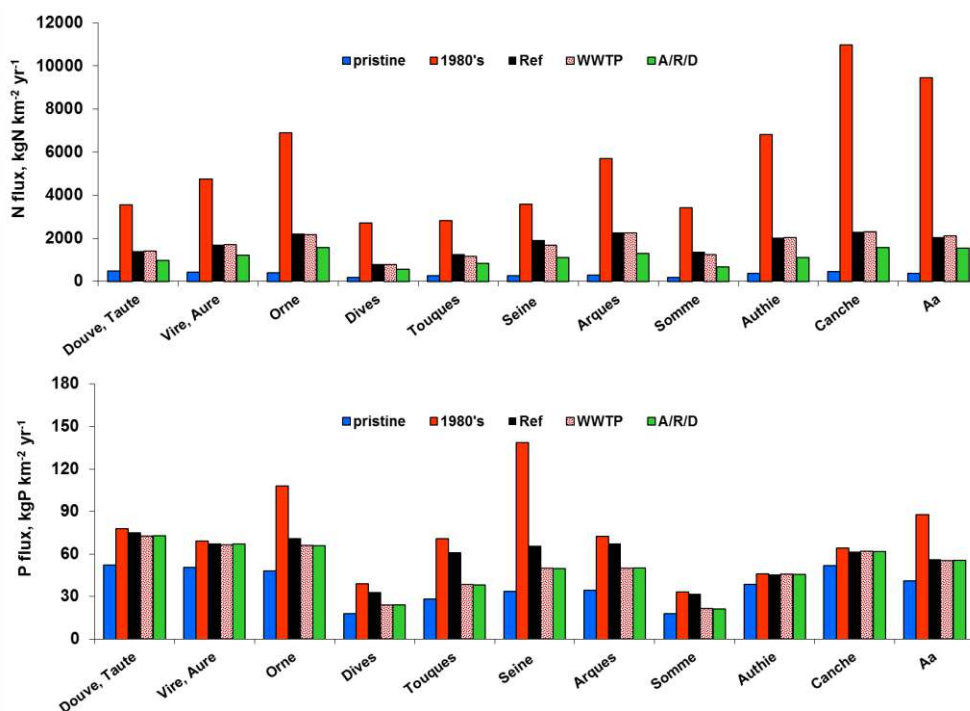


Figure 5. Flux moyens d'azote et de phosphore apportés les côtes Normandes et des Hauts-de-France par les principaux fleuves de la zone étudiée, pour la situation de référence (ref) et pour les différents scénarios testés par le modèle RIVERSTRAHLER (voir texte pour les scénarios pristine, retour aux années 1980, poursuite de la mise au norme des stations d'épuration –WWTP- et changement de la chaîne agroalimentaire - A/R/D- avec une évolution vers l'autonomie, la reconnexion et un régime alimentaire demitarien).

En ce qui concerne le phosphore, P-ICEP, toujours positif en Seine pour le scénario de référence ( $1.7 \text{ gC km}^{-2} \text{ j}^{-1}$ , proche de l'équilibre avec la silice toutefois, contre  $10.3 \text{ gC km}^{-2} \text{ j}^{-1}$  pour le scénario 1980's), devient négatif pour une mise aux normes complète du traitement des eaux usées, indiquant alors un bon équilibre en éléments P:Si, sans risque d'eutrophisation vis-à-vis du P (Tableau 4).

Tableau 4. Indicateur du potentiel d'eutrophisation côtière pour l'azote et le phosphore (N-ICEP et P-ICEP) pour les cours d'eau étudiés. Moyennes calculées pour la période 2002-2014 (période de référence, Réf) et pour quatre scénarios (voir texte).

		N-ICEP, kgC km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>					P-ICEP, kgC km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>				
		Pristine	1980's	Ref	WWTP	A/R/D	Pristine	1980's	Ref	WWTP	A/R/D
Normandie	Douve & Taute	-7.5	40.9	6.7	6.7	-0.1	-8.9	-6.3	-6.6	-6.9	-6.8
	Vire & Aure	-8.4	60.1	11.8	11.7	4.0	-9.3	-7.0	-7.4	-7.5	-7.5
	Orne	-7.7	94.5	20.2	19.9	10.5	-8.7	-1.8	-6.3	-6.9	-6.9
	Dives	-3.1	36.8	6.8	6.3	2.7	-3.8	-1.4	-2.1	-3.2	-3.2
	Touques	-6.0	34.2	9.2	7.6	2.8	-7.0	-2.3	-3.5	-6.1	-6.1
	<b>Seine</b>	<b>-1.5</b>	<b>51.0</b>	<b>24.5</b>	<b>20.3</b>	<b>11.5</b>	<b>-1.8</b>	<b>10.3</b>	<b>1.7</b>	<b>-0.2</b>	<b>-0.2</b>
	Arques	-5.6	79.6	25.4	25.2	10.2	-6.2	-1.9	-2.6	-4.5	-4.5
Hauts-de-France	Somme	-4.4	46.7	14.2	12.2	3.4	-5.2	-3.5	-3.7	-4.8	-4.8
	Authie	-4.0	97.5	21.9	21.9	7.8	-5.3	-4.5	-4.6	-4.6	-4.6
	Canche	-0.6	165.1	28.2	28.4	17.0	-1.9	-0.5	-0.9	-0.9	-0.9
	Aa	-0.5	142.6	25.5	26.6	17.6	-1.6	3.6	-0.2	-0.3	-0.3



#### 4.1.2. Impact du changement climatique

Les changements du fonctionnement biogéochimique de la qualité de l'eau sous impact climatique ont été évalués en comparant les conditions de la fin du siècle (2080/2100) à la période de référence (1980/2000) pour deux scénarios du GIEC, le scénario de stabilisation des émissions de CO<sub>2</sub>, RCP4.5 et le scénario d'augmentation de ces émissions, RCP8.5 (en considérant une moyenne de 6 projections pour chaque scénario). Nous nous sommes ensuite concentrés sur toutes les projections du scénario extrême RCP 8.5, puis uniquement sur la projection qui était en moyenne (sur 21 ans) la plus sèche ICHEC85\_CLMcom et la projection qui était en moyenne (sur 21 ans) la plus humide IPSL85 afin d'étudier en détail les changements les plus drastiques qui pourraient survenir. Les impacts temporels ont été évalués en étudiant, à des périodes clé, une sélection de conditions biogéochimiques du futur hydrologique par rapport à la référence, et les impacts spatiaux en étudiant les variations par ordre de Strahler, sur le cours aval de la Seine entre Paris et Poses.

*NB: le terme « projection » désigne toute combinaison de modèle climatique global/modèle climatique régional /scénario d'émission de CO<sub>2</sub> conduisant à une situation climatique unique, tandis que « scénario » renvoie aux scénarios d'émissions de CO<sub>2</sub> RCP 4.5 ou RCP 8.5 qui peuvent inclure plusieurs projections.*

##### *Forçages climatiques : réanalyses et projections*

Sur la base d'une étude préliminaire comparant différents ensembles de données météorologiques (Raimonet et al., 2017b), nous avons choisi les réanalyses MESAN (Landelius et al., 2016) comme forçages atmosphériques pour la période récente. Les réanalyses journalières de température de l'air et de précipitation ont été utilisées sur la période 1989-2010. L'évapotranspiration potentielle a été calculée à partir de la température journalière moyenne et de la latitude du bassin versant à l'aide d'une formule empirique basée sur la température (Oudin et al., 2005). Le choix d'utiliser les réanalyses MESAN a été fait pour deux raisons: (i) ces réanalyses utilisent un réseau dense d'observations de précipitation et de température, ce qui conduit à des forçages fiables pour le modèle hydrologique (Raimonet et al., 2017b) et (ii) la résolution de la grille MESAN est relativement fine et similaire au réseau EURO-CORDEX (~ 12 km; <http://www.euro-cordex.net/>; Jacob et al., 2014) sur lequel les projections climatiques ont également été produites à l'échelle européenne.

Pour les simulations prospectives, nous avons en effet utilisé les sorties de modèles climatiques EURO-CORDEX (Casanueva et al., 2016). Ces produits sont spécifiques à l'Europe et ont été ramenés à une résolution plus fine (12 km) que les projections CMIP (50 km). Les projections BC-CORDEX ont été corrigées du biais par l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL) en utilisant les réanalyses MESAN et la fonction de distribution cumulative (CDF). Plus précisément, douze projections climatiques (Tableau 5) ont été mobilisées, obtenues à partir d'une combinaison partielle de trois modèles climatiques globaux (GCM), cinq modèles climatiques régionaux (RCM) et deux scénarios prospectifs d'émissions de CO<sub>2</sub>, soit le scénario extrême du GIEC RCP 8.5 (+8.5 W / m<sup>2</sup> en 2100 par rapport aux valeurs préindustrielles) et le scénario de stabilisation RCP 4.5 (+4.5 W / m<sup>2</sup>). Chaque simulation climatique couvre la période 1950-2100 à un pas de temps journalier.

La calibration du modèle hydrologique sur les bassins versants avec les réanalyses MESAN a été évaluée quantitativement en utilisant le critère de Nash et Sutcliffe (1970). La distribution des débits des cours d'eau à l'exutoire de la Seine calculés en utilisant les réanalyses MESAN a été comparée avec les douze projections climatiques BC-CORDEX (partie rétrospective de la projection climatique). Les estimations et les distributions moyennes des débits sont généralement cohérentes à l'exutoire de la Seine pour la période 2000-2010 quel que soit le forçage utilisé -réanalyses MESAN et projections BC-CORDEX (Raimonet et al., 2018)- démontrant ainsi la performance de la composante hydrologique de la chaîne de modélisation à estimer le débit passé.

##### *Changements hydrologiques médians pour toutes les projections climatiques*

Les tendances à long terme des valeurs annuelles des variables climatiques du bassin de la Seine (précipitation, température, évapotranspiration) et des indicateurs hydrologiques associés à l'exutoire du

bassin (débit moyen, minimal et maximal) ont été calculées pour la période 1952-2100 pour chaque projection (Tableau 5). Les tendances sont positives pour toutes les projections concernant la température et l'évapotranspiration, tandis que les tendances sont différentes selon les projections pour les précipitations (huit projections sans tendance significative, une avec une tendance négative, trois avec une tendance positive). Cette gamme de forçage climatique a conduit à diverses tendances du débit annuel moyen (cinq sans tendance, cinq avec une tendance négative et deux avec une tendance positive). Les tendances des débits minimaux sont négatives pour neuf des douze projections, tandis que les débits maximaux n'ont pas de tendance pour neuf projections sur douze.

*Tableau 5. Combinaison de GCM, RCM et RCP utilisée dans cette étude, ainsi que les tendances de variations des variables climatiques (précipitation P, température T, évapotranspiration potentielle E) et hydrologiques associées (écoulement moyen annuel Qmoy, écoulement minimal annuel Qmin et écoulement maximal annuel Qmax) pour la période 1952-2100. Les tendances sont calculées grâce au test de Mann-Kendall. 0: pas de tendance significative; +: augmentation; -: diminution.*

Code	Institut	GCM	RCP	RCM	P	T	E	Qmoy	Qmin	Qmax
ICHEC45_CLMcom	ICHEC	EC-EARTH	4.5	CLMcom-CCLM4-8-17	0	+	+	-	-	0
ICHEC45_DMI	ICHEC	EC-EARTH	4.5	DMI-HIRHAM5	0	+	+	0	-	0
ICHEC45_KNMI	ICHEC	EC-EARTH	4.5	KNMI-RACMO22E	0	+	+	-	-	0
ICHEC85_CLMcom	ICHEC	EC-EARTH	8.5	CLMcom-CCLM4-8-17	-	+	+	-	-	-
ICHEC85_DMI	ICHEC	EC-EARTH	8.5	DMI-HIRHAM5	+	+	+	0	-	0
ICHEC85_KNMI	ICHEC	EC-EARTH	8.5	KNMI-RACMO22E	0	+	+	-	-	0
IPSL45	IPSL	IPSL-CM5A-MR	4.5	IPSL-INNERIS-WRF331F	+	+	+	+	0	+
IPSL85	IPSL	IPSL-CM5A-MR	8.5	IPSL-INNERIS-WRF331F	+	+	+	+	+	+
MPI45_CLMcom	MPI-M	MPI-ESM-LR	4.5	CLMcom-CCLM4-8-17	0	+	+	0	-	0
MPI45_MPI	MPI-M	MPI-ESM-LR	4.5	MPI-CSC-REMO2009	0	+	+	0	0	0
MPI85_CLMcom	MPI-M	MPI-ESM-LR	8.5	CLMcom-CCLM4-8-17	0	+	+	-	-	0
MPI85_MPI	MPI-M	MPI-ESM-LR	8.5	MPI-CSC-REMO2009	0	+	+	0	-	0

Les modifications de variables hydrologiques à l'exutoire de la Seine entre la période de référence 1980-2000 et la période future 2080-2100 ont été alors comparées. Les valeurs futures de débits présentées ci-après groupent les simulations obtenues sur 21 années pour un ensemble de 6 projections climatiques sous l'un des 2 scénarios RCP. A l'échelle annuelle, le débit (médian) est caractérisé par une augmentation de 5%, similaire pour RCP4.5 et RCP8.5. Cependant, en s'intéressant aux variations saisonnières, le scénario RCP4.5 entraîne des changements hydrologiques saisonniers inférieurs à ceux du RCP8.5 (Figure 6). La modification des régimes hydrologiques (médiants) est en effet bien plus importante pour le scénario RCP8.5. L'amplitude saisonnière moyenne du débit (entre saisons sèche et humide) passe de  $620 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (référence 1980-2000) à  $710 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (RCP4.5) et jusqu'à  $1000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en combinant les valeurs moyennes les plus extrêmes des projections saisonnières min-max du RCP8.5.

#### *Changements biogéochimiques médians pour toutes les projections climatiques*

Comme pour l'hydrologie, le scénario RCP4.5 entraîne de légères modifications des propriétés biogéochimiques, tandis que le scénario RCP8.5 conduit à des changements plus importants (voir la Figure 6). Ainsi, seules les modifications biogéochimiques induites par les conditions hydrologiques simulées sous RCP8.5 sont décrites ci-après et comparées à la situation de référence (1980-2000). Les valeurs futures de concentrations présentées ci-après groupent comme pour les débits les résultats de simulations obtenues sur 21 années pour un ensemble de 6 projections climatiques sous l'un des 2 scénarios RCP. Les concentrations

(médianes) en matières en suspension suivent de près les changements de débit et varient de  $36 \text{ mg l}^{-1}$  à  $7 \text{ mg l}^{-1}$  entre l'hiver et l'automne. Par rapport à la période de référence, les concentrations hivernales sont plus élevées (+14%) et légèrement plus faibles en automne (-4%). Les concentrations en nitrate et en phosphate sont aussi concernées par les changements hydrologiques, en particulier lors de la diminution du débit des cours d'eau en été et en automne.

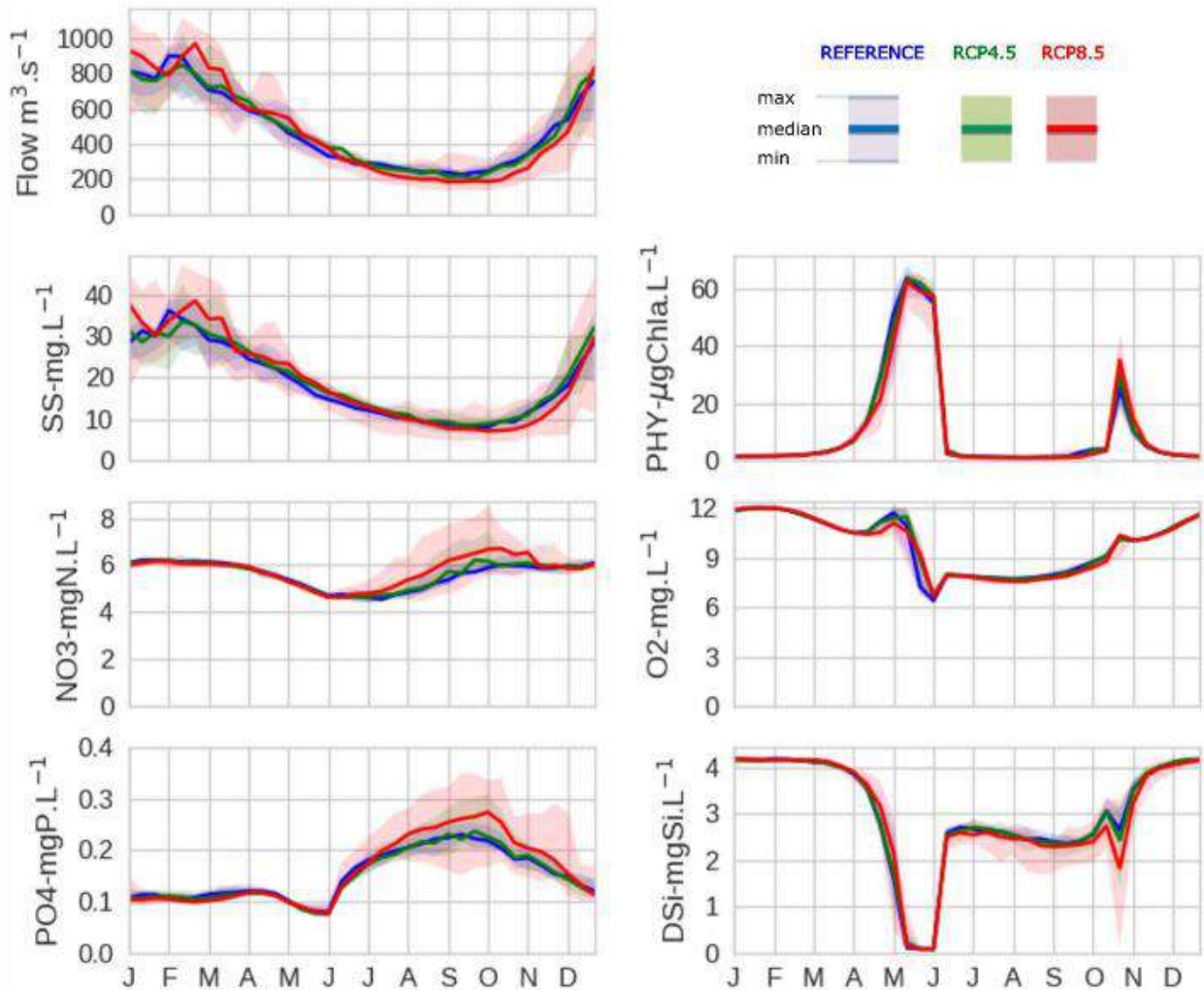


Figure 6. Impacts saisonniers du changement climatique sur l'hydrologie et ses conséquences sur les variables biogéochimiques (matières en suspension SS, nitrate  $\text{NO}_3$ , phosphate  $\text{PO}_4$ , phytoplancton PHY, oxygène dissous  $\text{O}_2$ , acide silicique DSI) à Poses à l'exutoire de la Seine. Les valeurs moyennées de 6 projections sur une période de 21 ans (1980-2000 ou 2080-2100) sont présentées. Les médianes (ligne) et les valeurs minimales et maximales (enveloppes) de la situation de référence (bleu) sont comparées aux scénarios RCP 4.5 (vert) et RCP 8.5 (rouge).

Les concentrations en nitrate et en phosphate augmentent en effet un peu pendant cette période (de  $4.7\text{-}6.0 \text{ mgN l}^{-1}$  à  $4.9\text{-}6.8 \text{ mgN l}^{-1}$  pour le nitrate, de  $0.18\text{-}0.3 \text{ mgP l}^{-1}$  à  $0.20\text{-}0.26 \text{ mgP l}^{-1}$  pour le phosphate). Le changement de débit au printemps (légère augmentation pour RCP8.5) entraîne une légère baisse de la biomasse du phytoplancton ( $20\text{-}48 \text{ µg Chla l}^{-1}$  au lieu de  $35\text{-}56 \text{ µg Chla l}^{-1}$  en avril). L'efflorescence algale est logiquement suivie d'une teneur en oxygène plus importante par rapport à la situation de référence ( $9 \text{ mg l}^{-1}$  au lieu de  $7 \text{ mg l}^{-1}$  en mai). Les concentrations en silice suivent de façon inverse les changements simulés pour la dynamique du phytoplancton, plus particulièrement durant les efflorescences printanières et automnales. La silice diminue plus lentement avec RCP8.5 mais reste encore complètement épuisée par la

consommation des diatomées. Le bloom algal automnal est encore plus faible que celui du printemps, mais il augmente légèrement sous RCP8.5 ; les concentrations en oxygène et en silice varient en conséquence.

L'analyse désagrégée des différentes projections (toujours moyennées sur 21 ans) permet d'identifier la projection (IPSL85) comme étant la seule à présenter une augmentation du débit de la rivière (jusqu'à +500 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, soit + 40%) et des matières en suspension (jusqu'à +23 mg l<sup>-1</sup>, soit + 45%). Une autre projection (ICHEC85\_CLMcom) entraîne au contraire une diminution la plus drastique du débit et des matières en suspension, particulièrement en automne (jusqu'à -35%), (Raimonet et al., 2018).

Dans toutes les projections, les concentrations en nitrate et en phosphate sont modifiées pendant la période de faible débit et augmentent (de 2 mgN l<sup>-1</sup> et de 0.12 mgP l<sup>-1</sup> au maximum, avec ICHEC85\_CLMcom) en réponse à la diminution du débit, à l'exception de la projection IPSL85 (Raimonet et al., 2018).

L'augmentation et la diminution de la biomasse phytoplanctonique (jusqu'à +15 et -22 µg Chla l<sup>-1</sup> durant les efflorescences automnales et printanières selon la projection) se produisent respectivement avec la diminution et l'augmentation du débit (Figure 7). Les variations de concentrations en oxygène dissous sont de -2,3 à +2,1 mgO<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>, lors des périodes suivant les blooms phytoplanctoniques au printemps et à l'automne (Figure 7), mais assez faibles en dehors de ces périodes. Les concentrations en silice dissoute varient en réponse aux changements de concentrations en phytoplancton (principalement de diatomées, non illustrées ici) aux mêmes périodes, au printemps et à l'automne (Raimonet et al., 2018).

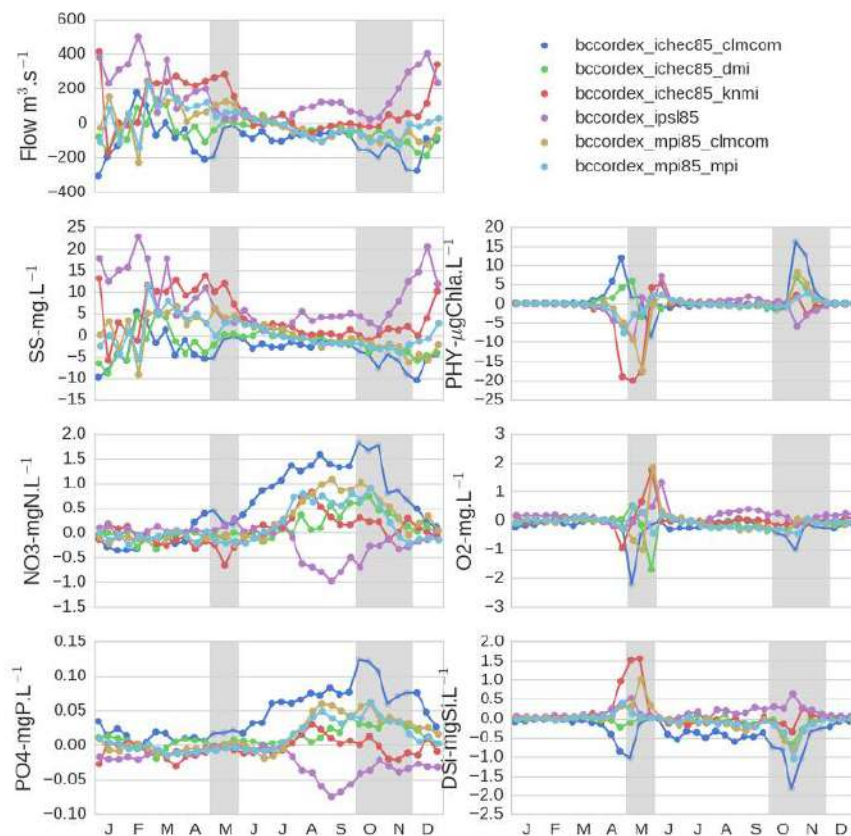


Figure 7. Impacts saisonniers du changement climatique sur les changements absolus des variables hydrologiques et biogéochimiques à la sortie du bassin de la Seine pour les six projections du scénario RCP8.5. Pour chaque projection, les variations absolues correspondent à la différence entre les moyennes sur 21 ans pour la période 2080-2100 et pour la période de référence 1980-2000. Les cases grises représentent les périodes où les impacts spatiaux ont été étudiés (cf section suivante)

### Impacts spatialisés sur la biogéochimie continentale de l'hydrologie sous changement climatique

Nous avons étudié la variabilité spatiale des impacts liés à une modification de l'hydrologie pour la projection la plus sèche (ICHEC85\_CLMcom), en ciblant sur deux périodes les plus sensibles (toujours représentés en moyenne sur 21 années), (i) lors des efflorescences printanières en mai et (ii) pendant la réduction tardive de bas débit en octobre / novembre (voir la Figure 8). Seuls les ordres de Strahler supérieurs à 3 sont montrés, où les changements y sont les plus visibles pour le scénario RCP8.5, et où les conditions environnementales (temps de résidence de l'eau, lumière et température) permettent la croissance du phytoplancton (Figure 8).

*Pendant les efflorescences printanières en mai.* Le débit diminue dans tout le réseau hydrographique, en particulier à partir de l'ordre 5, avec RCP8.5 (de -10 à -150  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ , c'est-à-dire  $> -20\%$ , Figure 8). Cette diminution conduit à une augmentation de la biomasse phytoplanctonique et à une diminution des concentrations en silice dissoute dans ces ordres, mais aussi à une réduction des concentrations en oxygène à l'ordre 7.

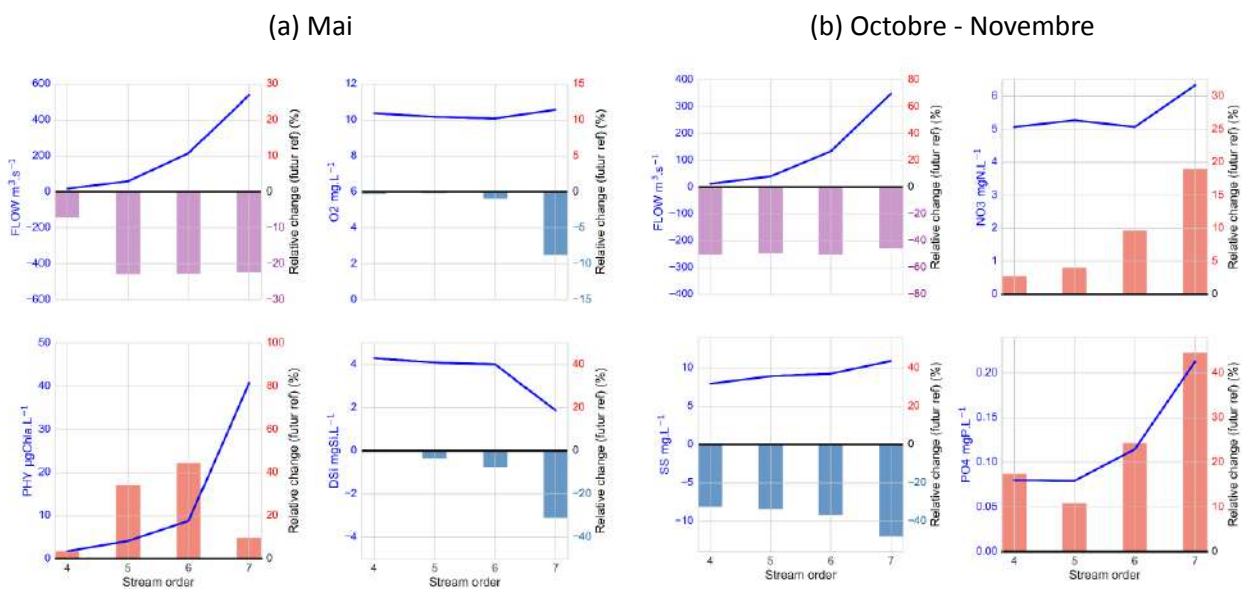


Figure 8 : impacts spatiaux du changement climatique (pour la projection la plus sèche : ICHEC85\_CLMcom) sur les changements relatifs du débit des cours d'eau, des sédiments en suspension, des nitrates et des phosphates en mai (A) et octobre/novembre (B) dans les ordres de Strahler ( $> 3$ ) du bassin de la Seine. La variation relative correspond à la différence entre les moyennes sur 21 ans pour la période 2080-2100 (future) et 1980-2000 (ref.). La diminution relative du débit est indiquée en violet et les changements relatifs positifs et négatifs pour les autres variables sont indiqués en rouge et en bleu, respectivement. Les valeurs de référence représentées par la ligne bleue.

*Au cours des faibles débits en octobre / novembre.* Le débit diminue fortement dans tous les ordres en octobre / novembre (presque de -50% dans tous les ordres soit de 360 à 200  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  à l'ordre 7 ; Figure 8). Ceci a conduit logiquement à une forte diminution des concentrations en matières en suspension (entre -30 et -50%) qui atteignent moins de 6  $\text{mg l}^{-1}$  à l'ordre 7. La forte diminution du débit a conduit à une augmentation des concentrations en nitrate et phosphate dans l'ordre 7, de 6.2 à 7.3  $\text{mgN l}^{-1}$  (+ 19%, Figure 8) et de 0.21 à 0.3  $\text{mgP l}^{-1}$  (+ 44%), respectivement.

En bref, la distribution le long de l'axe de la Seine (pas montré ici, voir Raimonet et al., 2018, figure 8) montre une diminution croissante des concentrations en matières en suspension en aval, comme la diminution du débit qui entraîne une moins grande dilution des teneurs en nitrate et phosphate qui augmentent donc nettement en aval des effluents des stations d'épuration.



## 5. Impacts à la zone côtière

Les simulations du modèle marin côtier ECO-MARS3D ont été comparées aux observations à trois stations marines (Géfosse, Antifer et Dunkerque) pour des variables telles que la température et la salinité ainsi que pour celles de la qualité de l'eau (éléments nutritifs et concentrations en chlorophylle). Les abondances simulées de *Pseudo-nitzschia* ont de plus, été comparées aux données d'observation du réseau REPHY. Les résultats du modèle ont été évalués d'une manière similaire au modèle RIVERSTRAHLER. Le pourcentage de NRMSE (variabilité) est d'environ 15 à 20 %, sauf pour la température à Antifer (27 %) et la silice dissoute à Dunkerque (23 %). Le biais n'est pas systématique, sauf pour le phosphate sous-estimé par le modèle. Il est le plus faible (<10 %) pour la température et la salinité et d'environ 30 % pour les autres variables (positif ou négatif). De plus amples informations sont disponibles dans l'article de Garnier et al. (2019).

La figure 9 compare donc ici directement les simulations de référence (cf. validations dans Garnier et al., 2019) avec les scénarios. Les fluctuations interannuelles montrent une évolution de la biomasse des dinoflagellés entre 2002 et 2014 avec une diminution depuis 2007 alors que celle des diatomées fluctuent autour de 4  $\mu\text{mol N l}^{-1}$  avec une contribution d'environ 25% de *Pseudo-nitzschia*, produisant épisodiquement de l'acide domoïque, dont les concentrations les plus élevées ont été observées en 2002 et 2004 (20 et 50  $\text{ng l}^{-1}$  respectivement). Les valeurs des autres années sont plus faibles, de moins de 5  $\text{ng l}^{-1}$ .

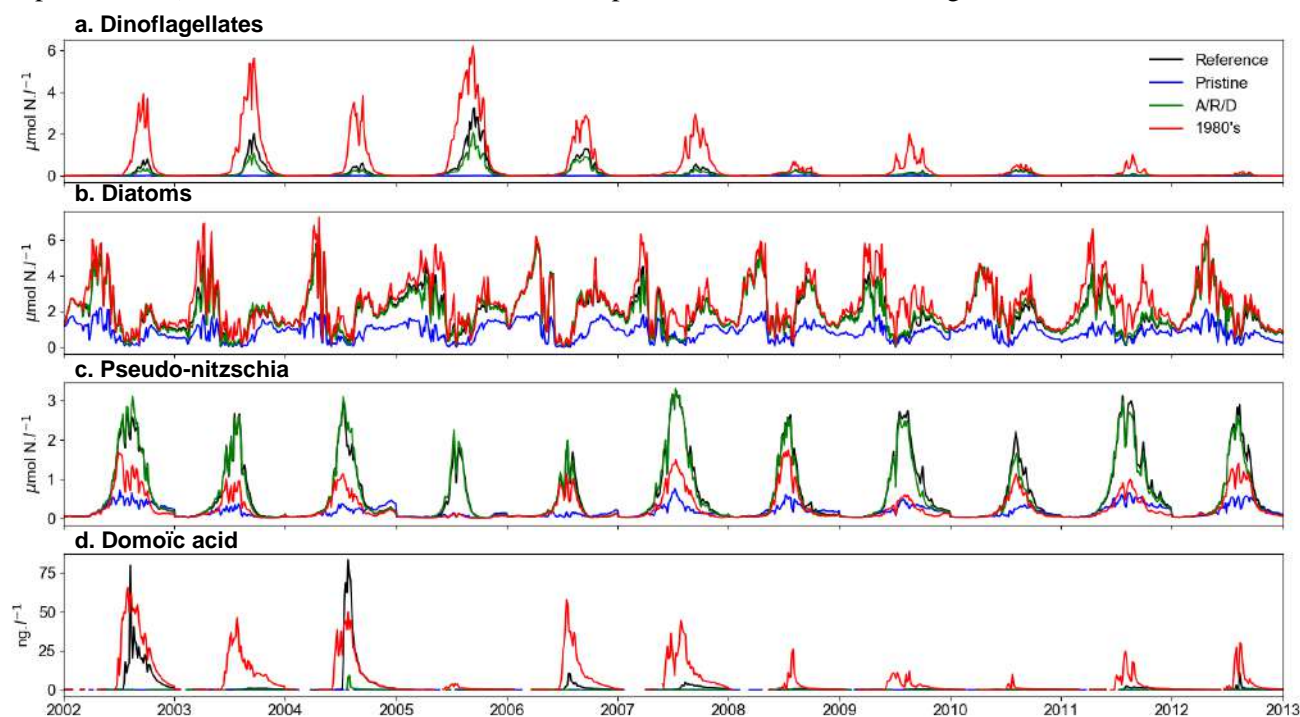


Figure 9. Variations saisonnières et interannuelles simulées par ECO-MARS3D des principales variables relative au phytoplancton à la station côtière d'Antifer. De haut en bas: biomasse en : a. dinoflagellés; b. diatomées; c. *Pseudo-nitzschia*; d. concentrations en acide domoïque. Comparaison de la situation de référence (2002-2012 ; Ref) avec trois scénarios (Pristine, 1980 et A/R/D)

Pour le scénario Pristine, les dinoflagellés ne se développent pas et la biomasse de diatomées est réduite d'un facteur 2, avec une même proportion de *Pseudo-nitzschia*. Toutefois, aucune production d'acide domoïque n'apparaît. Un scénario de retour aux années 1980 montre à l'opposé une forte augmentation des dinoflagellés avec également une augmentation de la biomasse des diatomées, mais une augmentation de la production d'acide domoïque, probablement en raison d'une forte limitation en silice dissoute. Le scénario A/R/D, limite la croissance des dinoflagellés, maintient la biomasse des diatomées (et celles des *Pseudo-nitzschia*) à un niveau similaire à la référence, mais sans production d'acide domoïque (AD) (Figure 9).

Bien que la distribution spatiale moyenne simulée de l'AD (cumulée sur la période) montre des valeurs plus élevées dans la partie supérieure de la Normandie, l'AD est réparti sur l'ensemble du littoral pour le scénario

des années 1980, alors que les valeurs deviennent très faibles dans les scénarios A/R/D, comme pour le scénario pristine (Figure 10).

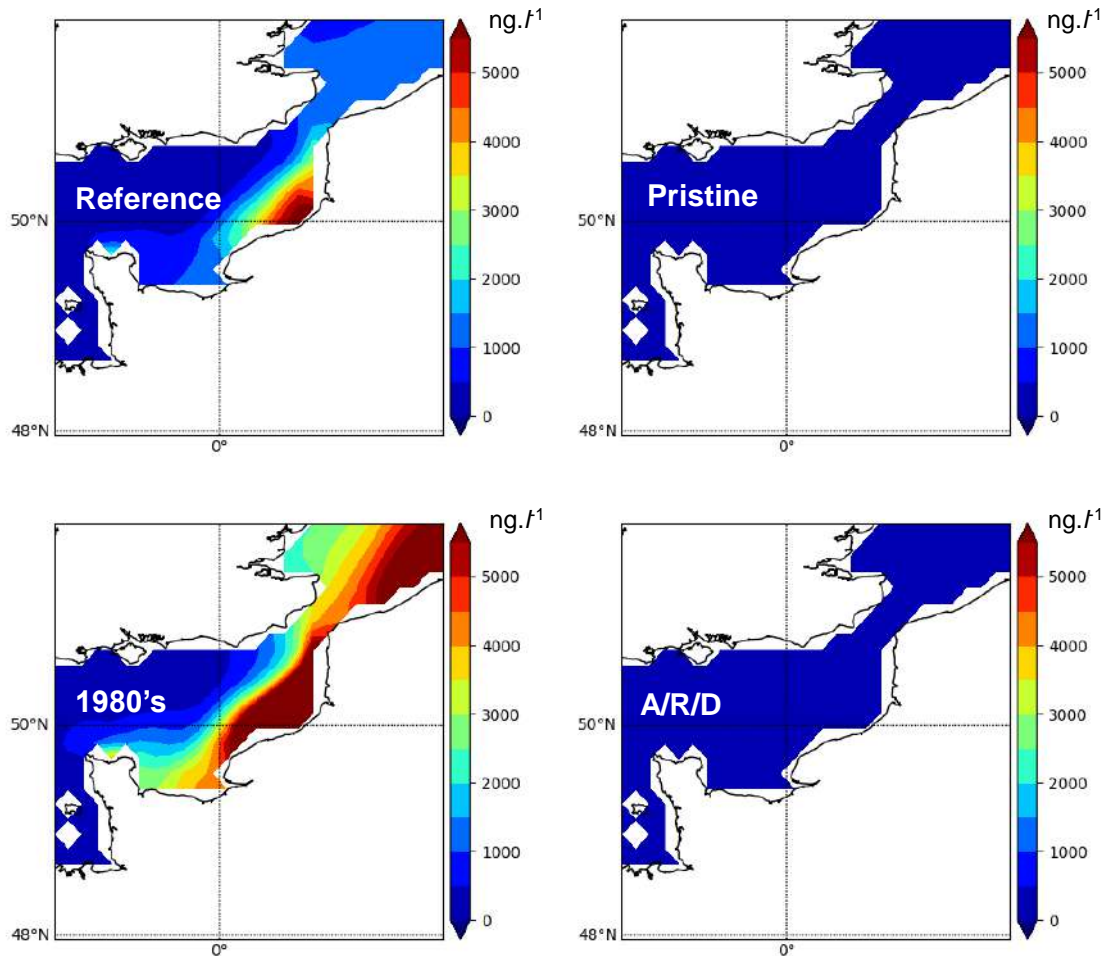


Figure 10. Comparaison des distributions géographiques de la concentration cumulée d'acide domoïque (sur la période étudiée), simulée par le modèle ECO-MARS3D, pour la référence et les quatre scénarios contrastés.

## 6. Discussion

### *Une chaîne de modélisation pour le continuum Homme-Terre-Mer*

Depuis les années 2000, la chaîne de modélisation RIVERSTRAHLER-ECO-MARS3D a été progressivement améliorée. Dans l'étude de Cugier et al (2005), seuls le bassin de la Seine et sa baie ont été pris en compte, pour une période de 10 ans (1989-1998), en simulant l'impact des apports fluviaux en termes de nutriments et de phytoplancton (diatomées et flagellés). Cet impact a été modélisé pour le passé et le futur, le futur n'étant alors basé que sur l'amélioration du traitement des eaux usées. Avant la mise en œuvre de la directive-cadre sur l'eau de l'UE (2000), les apports d'eaux usées dans la Seine constituaient en effet un problème majeur pour la qualité de l'eau en Seine et à sa zone côtière. Nous avons alors montré que les années sèches étaient souvent caractérisées par un déficit en silice et des blooms estivaux de dinoflagellés (*Dinophysis* spp.), dont la toxicité a été régulièrement signalée dès les années 1980 (Belin et Raffin, 1998). Plus récemment, le domaine d'étude a été élargi aux principaux bassins versants de la côte normande en simulant la période 2000-2006 au cours de laquelle les traitements en STEPs ont été améliorés pour le phosphore et la charge en carbone organique (Passy et al., 2016). Des scénarios avaient également été



explorés pour la nouvelle mise en œuvre du traitement de l'azote dans les STEP's (nitrification en 2007 et dénitrification en 2011), de même qu'un scénario irréaliste relatif à l'agriculture. Ce scénario montrait une réduction drastique des dinoflagellés sur l'ensemble du littoral normand. Dans cette étude, la chaîne de modélisation couvre non seulement le précédent domaine normand, mais aussi les côtes des Hauts-de-France (voir Figure 1, Tableau 1), fortement influencées par la Seine. Les courants marins sont orientés principalement vers le Nord-Manche et mer du Nord- (Salomon et Breton, 1993) et influencent les pays voisins en flux nitrique, au point que les autorités françaises ont en effet été sommées par la Cour de justice européenne de réduire les flux d'éléments nutritifs de la Seine, notamment l'azote, pour améliorer la qualité de leurs eaux côtières.

Grâce à l'approche GRAFS, la chaîne de modélisation peut désormais prendre en compte des apports en éléments nutritifs par les rivières, qu'ils soient liés aux pressions humaines d'origine ponctuelle ou diffuses. Des têtes de bassins à la zone côtière, GRAFS-RIVERSTRAHLER-ECO-MARS3D est maintenant bien adaptée pour simuler les problèmes d'eutrophisation à la zone côtière du nord de la France. En amont de cette chaîne de modèles, le modèle hydrologique GR4J-CEMANEIGE, permet par ailleurs de prendre en compte les scénarios de changements climatiques, qu'il sera intéressant de coupler avec les scénarios relatifs à l'amélioration de l'assainissement et aux changements profonds de la chaîne agro-alimentaire (Figure 11).

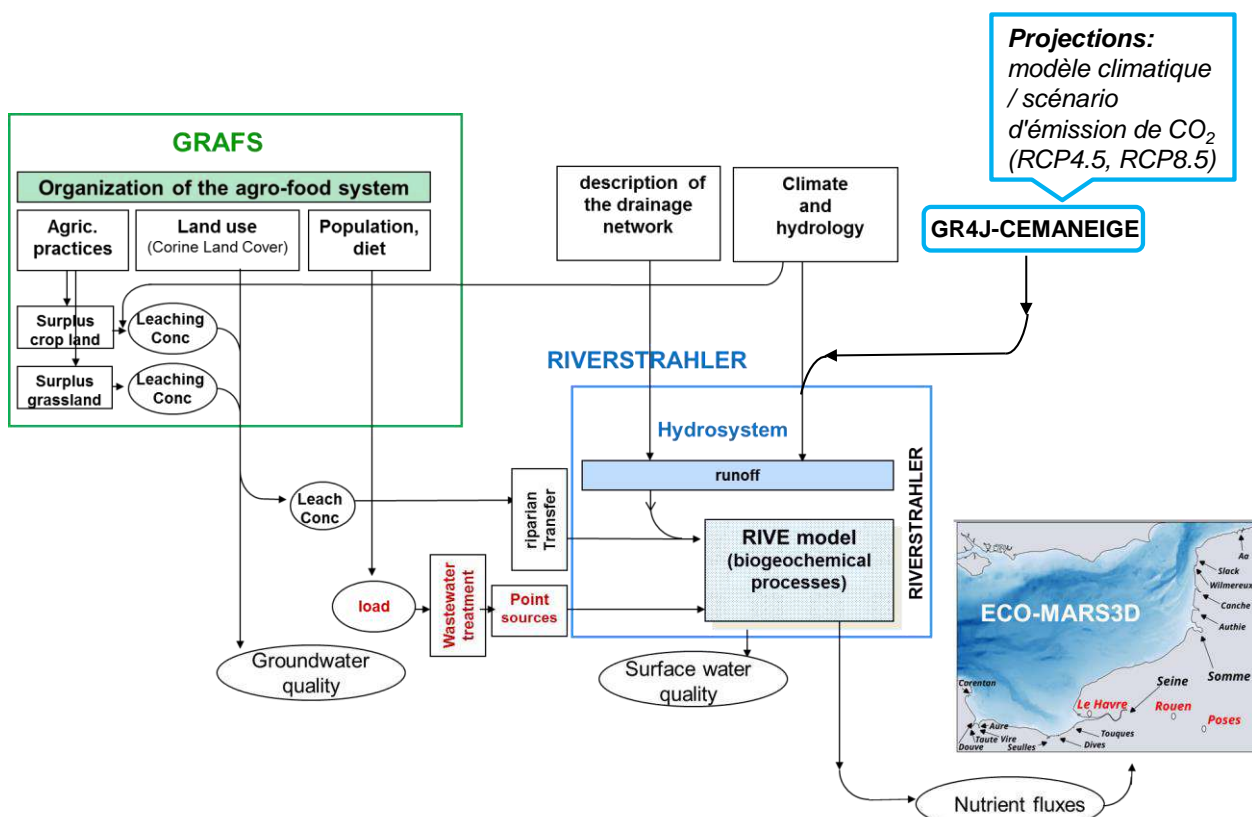


Figure 11. Représentation conceptuelle de la chaîne de modélisation GRAFS/RIVERSTRAHLER/ECO-MARS3D, incluant la modélisation hydrologiques permettant la prise en compte des projections climatiques

### Construction et exploration des scénarios

Au cours de deux ateliers de sciences participatives (Ateliers du Futur), deux scénarios d'évolution des pratiques agricoles et des systèmes agroalimentaires ont été élaborés avec des représentants des principaux acteurs du bassin versant et de la zone côtière (citoyens, agriculteurs, pêcheurs, associations d'agriculteurs, militants de la protection de la nature, agences gouvernementales, etc.) Alors qu'un scénario de bonnes pratiques agricoles a été discuté (O/S, pas montré ici), se basant sur les résultats de la réglementation actuelle, sans remettre en cause les grandes tendances (spécialisation, ouverture du marché, fertilisation industrielle), le scénario d'autonomie agricole, de reconnexion de la grande culture et du bétail, de changement de régime alimentaire (A/R/D) a été élaboré sur la base de signaux encore faibles qui pourraient devenir le courant principal à l'avenir. En effet, les consommateurs exigent de plus en plus une alimentation

saine (sans pesticides ni autre produit chimique), soucieuse du bien-être des animaux et de l'environnement (qualité de l'eau et de l'air, biodiversité, changement climatique) et d'une bonne qualité de vie.

Les résultats de ces scénarios ont clairement montré qu'une refonte complète du système agroalimentaire (A/R/D) est nécessaire pour réduire les flux d'azote et le risque d'eutrophisation (une amélioration de ~40% du flux d'azote et de ~55% de l'indicateur d'eutrophisation N-ICEP est prévue pour le scénario A/R/D par rapport à la situation de référence). Le scénario A/R/D, bien qu'extrême à certains égards (généralisation de l'agriculture biologique, réduction de moitié de la consommation de protéines animales), semble toutefois répondre aux besoins alimentaires de la population (Billen et al., 2018a). Ce scénario est en outre efficace pour réduire le potentiel d'eutrophisation (Tableau 4) et les événements toxiques (Figures 9 et 10). Par ailleurs, le scénario A/R/D, qui permettrait d'améliorer la qualité des eaux, conduirait aussi de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 36% dans le bassin de la Seine (de 50% pour l'ensemble de la France, Garnier et al. 2019b).

Le scénario Pristine, sans activité humaine, représente des flux biogéochimiques naturels, les flux de N et de P ne représentant respectivement que 10 % et 30 % de la situation de référence.

Pour les deux scénarios relatifs aux sources ponctuelles, l'application stricte de la réglementation (scénario WWTP –STEP-) n'a révélé aucune différence significative en termes de flux d'azote (environ 3%). Ce scénario confirme la nécessité de réduire l'azote provenant de sources agricoles diffuses. A l'inverse, on peut encore s'attendre à une amélioration significative des flux de phosphore (25%) pour la Seine et la Somme. Le P-ICEP systématiquement négatif pour toutes les autres rivières accentue le rôle de l'azote dans le potentiel d'eutrophisation.

Le scénario "retour aux années 1980" montre l'impact de toutes les mesures prises depuis lors, avec des valeurs plus élevées de 17 % pour les flux d'azote et de 57 % pour le phosphore. A l'inverse, ce type de scénario montre qu'un désengagement de l'Etat français dans les politiques publiques, comme l'assainissement, ou tout dysfonctionnement des stations d'épuration, pourrait conduire à une nouvelle crise environnementale grave.

Le changement climatique avec une diminution du débit, amplifiée et prolongée, conduit à des concentrations en matières en suspension plus faibles en raison de la réduction de l'érosion et de la sédimentation plus élevée dans la rivière. Ces changements ont des conséquences sur la croissance du phytoplancton, l'accumulation de contaminants, le recyclage benthique, etc. En même temps, les concentrations en phosphates et en nitrate augmentent, en particulier dans l'ordre 7. Si l'augmentation en phosphates est en partie liée à la plus faible dilution des rejets ponctuels notamment ceux des grandes stations d'épuration situées en aval, à proximité de l'agglomération parisienne, l'augmentation des concentrations en nitrate est indirecte et résulte de concentrations en ammonium moins diluées (comme pour les phosphates), soumis à la nitrification dont le taux plus élevé résulterait d'un temps de séjour plus grand (Aissa-Grouz et al., 2015; Garnier et al., 2007, Raimonet et al., 2017a). Les impacts biogéochimiques liés à une baisse du débit fluvial devraient donc être plus importants en aval des agglomérations et des rejets de stations d'épuration.

Les résultats montrent que les impacts climatiques sont souvent plus forts en aval (ordre > 4). Ce résultat soutient l'idée que l'hydrologie modifiée par le climat affecte la qualité des milieux aquatiques (et des processus biogéochimiques associés) avec des impacts cumulatifs de l'amont vers l'aval. Une plus grande hétérogénéité spatiale pourrait être attendue dans les grands bassins fluviaux caractérisés par une diversité de régimes hydro-climatiques ainsi que dans des bassins fluviaux fortement régulés.

Il est important de noter ici que dans ce travail, les zones de transition estuarienne entre les fleuves et les systèmes côtiers ne sont pas considérées explicitement, bien que ces milieux puissent toutefois modifier l'expression de l'eutrophisation aux eaux côtières (Cloern, 2001; Cloern et al., 2016). La modélisation de l'estuaire de la Seine a déjà montré son rôle globalement faible dans la diminution des niveaux moyens annuels de l'azote et du phosphore (Garnier et al., 2010b, Romero et al., 2018) en raison d'une forte modification de sa géomorphologie. Pourtant pour d'autres variables telles que les émissions de CO<sub>2</sub>, le rôle de l'estuaire n'est pas négligeable (Laruelle et al., 2019 ; cf. aussi RA PIREN, 2019; Marescaux et al., ce

volume). Par ailleurs, pour de plus grands domaines où les estuaires ont été moins aménagés que celui de la Seine, la prise en compte du fonctionnement de la zone estuarienne dans le cadre du changement climatique futur pourrait être nécessaire afin de prendre en compte le rôle filtre de l'estuaire par une modélisation complète de tout le continuum terre-mer (Regnier et al., 2014).

## Bibliographie

- Aissa-Grouz, A., Garnier, J., Billen, G., Mercier, B., Martinez, A. (2015). The response of river nitrification to changes in wastewater treatment (The case of the lower Seine River downstream from Paris). *Ann. Limnol. - Int. J. Limn.*, *51*, 351–364. DOI: 10.1051/limn/2015031.
- Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G. (2018). Long trend reduction of phosphorus wastewater loading in the Seine: Determination of phosphorus speciation and sorption for modeling algal growth. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, *25*, 23515. doi:10.1007/s11356-016-7555-7
- Anderson, D.M., Burkholder, J.M., Cochlan, W.P., Glibert, P.M., Gobler, C.J., Heil, C. A., Kudela, R.M., Parsons, M.L., Rensel, J.E.J., Townsend, D.W., Trainer, V.L., Vargo, G.A. (2008). Harmful algal blooms and eutrophication: Examining linkages from selected coastal regions of the United States. *Harmful Algae*, *8*, 39–53.
- Anglade, J., Billen G., Garnier J., Makridis, T., Puech, T., Tittel, C. (2015). Agro-environmental performance of organic compared to conventional cash crop farming in the Seine watershed. *Agric. Syst.*, *139*, 82–92.
- Anglade, J., Billen, G., Garnier, J. (2017). Reconquérir la qualité de l'eau en régions de grande culture: agriculture biologique et reconnexion avec l'élevage. *Fourrages*, *231*, 257-268.
- Arnold, J.G., Allen, P.M... (1999). Automated methods for estimating baseflow and ground water recharge from streamflow records. *J. Am. Water Resour. Assoc.*, *35*, 411–424.
- Belin, C., Raffin, B. (1998). Les espèces phytoplanctoniques toxiques et nuisibles sur le littoral français de 1984 à 1995, résultats du REPHY (réseau de surveillance du phytoplancton et des phycotoxines). Rapport Ifremer RST.DEL/MP-AO 98-16, pp 283.
- Billen, G., Garnier, J. (1997). The Phison River Plume: coastal eutrophication in response to changes in land use and water management in the watershed. *Aquat. Microb. Ecol.*, *13*, 3-17.
- Billen, G., Garnier, J., Ficht, A., Cun, C. (2001). Modelling the response of water quality in the Seine Estuary to human activity in its watershed over the last 50 years. *Estuaries*, *24*, 977-993.
- Billen, G., Garnier, J.(2007). River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain new production of non siliceous algae. *Mar. Chem*, *106*, 148-160. doi: 10.1016/j.marchem.2006.12.017.
- Billen, G., Garnier, J., Lassaletta, L. (2013). Modelling the nitrogen cascade from watershed soils to the sea: from regional to global scales. *Phil. Trans. R. Soc. B*, *368*, 20130123. DOI: 10.1098/rstb.2013.0123
- Billen, G., Le Noë, J., Garnier, J. (2018a). Two contrasted future scenarios for the French agro-food system. *Sci. Total Environ*, *637–638*, 695–705. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.043.
- Bossard, M., Feranec, J., and Otahel, J. (2000). *CORINE land cover technical guide – Addendum 2000*. European Environment Agency Available at: <http://www.eea.europa.eu/publications/tech40add> [Accessed July 17, 2017].
- Busch, J.A., Andree, K.B., Diogene, J., Fernandez-Tejedor, M., Toebe, K., John, U., Krock, B., Tillmann, U., Cembella, A.D. (2016). Toxigenic algae and associated phycotoxins in two coastal embayments in the Ebro Delta (NW Mediterranean). *Harmful Algae*, 191–201.
- Casanueva, A., Kotlarski, S., Herrera, S., Fernández, J., Gutiérrez, J. M., Boberg, F., et al. (2016). Daily precipitation statistics in a EURO-CORDEX RCM ensemble: added value of raw and bias-corrected high-resolution simulations. *Clim. Dyn.* *47*, 719–737. doi: 10.1007/s00382-015-2865-x.
- Cloern, J. E. (2001). Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* *210*, 223–253. doi: 10.3354/meps210223.
- Cloern, J. E., Abreu, P. C., Carstensen, J., Chauvaud, L., Elmgren, R., Grall, et al. (2016). Human activities and climate variability drive fast-paced change across the world's estuarine-coastal ecosystems. *Glob. Change Biol.* *22*, 513–529. doi: 10.1111/gcb.13059
- Conley, D.J., Kilham, S.S., Theriot, E.C. (1989). Differences in silica content between marine and freshwater diatoms. *Limnol. Oceanogr.* *34*, 205–213.
- Cugier, Ph., Billen, G., Guillaud, J.F., Garnier, J., Ménesguen, A. (2005). Modelling the eutrophication of the Seine Bight (France) under historical, present and future riverine nutrient loading. *J. Hydrol.*, *304*, 381-396.

- Davidson, K., Fehling, J. (2006). Modelling the influence of silicon and phosphorus limitation on the growth and toxicity of *Pseudo-nitzschia seriata*. In: Harmful Algae 2004. Eds Pitcher GC, Probyn TA, Verheye HM. African J. Mar Sci., 28, 357-360.
- Desmit, X., Thieu, V., Billen, G., Campuzano, F., Dulière, V., Garnier, J., Lassaletta, L., Ménesguen, A., Neves, R., Pinto, L., Silvestre, M., Sobrinho, J.L., Lacroix, G. (2018). Reducing marine eutrophication may require a paradigmatic change. *Sci. Total Environ.*, 635, 1444–1466. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.181.
- EEA (2007). CLC2006 technical guidelines. Luxembourg: European Environment Agency.
- Garnier, J., Billen, G., Coste, M. (1995). Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the river Seine: Observations and modelling. *Limnol. Oceanogr.*, 40, 750-765.
- Garnier, J., Billen, G., Akopian, M., Némery, J., Pinault, S., Desruelle, M., Dufayt, O., Flipo, N., Even, S., Poulin, M. (2002a). Développement des peuplements végétaux dans le Bassin de la Marne: Dynamique des nutriments et eutrophisation. Contrôle par les organismes filtreurs. *Rapport synthèse Piren-Seine. 1998-2001*, 43pp. [http://piren16.metis.upmc.fr/?q=webfm\\_send/447](http://piren16.metis.upmc.fr/?q=webfm_send/447)
- Garnier, J., Billen, G., Hannon, E., Fonbonne, S., Videnina, Y., Soulie, M. (2002b). Modeling transfer and retention of nutrients in the drainage network of the Danube River. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 54, 285-308.
- Garnier, J., Billen, G., and Cébron, A. (2007). Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): impact of wastewater release on oxygenation and N<sub>2</sub>O emission. *Hydrobiologia* 588, 291–302. doi: 10.1007/s10750-007-0670-1.
- Garnier, J., Billen, G., Némery, J., Sebilo, M. (2010a). Transformations of nutrients (N, P, Si) in the turbidity maximum zone of the Seine estuary and export to the sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 90, 129-141. doi:10.1016/j.ecss.2010.07.012.
- Garnier, J., Billen, G., Némery, J., and Sebilo, M. (2010b). Transformations of nutrients (N, P, Si) in the turbidity maximum zone of the Seine estuary and export to the sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 90, 129–141. doi:10.1016/j.ecss.2010.07.012.
- Garnier, J., Beusen, A., Thieu, V., Billen, G., Bouwman, L. (2010b). N:P:Si nutrient export ratios and ecological consequences in coastal seas evaluated by the ICEP approach. Special issue “Past and Future Trends in Nutrient Export from Global Watersheds and Impacts on Water Quality and Eutrophication”, *Global Biogeochem. Cy*, 24, GB0A05, doi: 10.1029/2009GB003583.
- Garnier, J., Passy, P., Thieu, V., Callens, J., Silvestre, M., Billen, G. (2014). Fate of Nutrients in the Aquatic Continuum of the Seine River and its Estuary: Modelling the Impacts of Human Activity Changes. In: the Watershed Biogeochemical Dynamics at Large River-Coastal Interfaces: Linkages with Global Climate Change. Editors: T. S. Bianchi, M. A. Allison, and W.-J. Cai. Cambridge University Press. ISBN 978-1-107-20257-7. 671 pp
- Garnier, J., Ramarson, A., Théry, S., Thieu, V., Billen, G. (2016). Flux de nutriments de la Seine et des fleuves côtier normands et picards : modélisation et exploration de scénarios alternatifs. In : PIREN-Seine – phase VII – rapport 2016, 26pp.
- Garnier, J., Billen, G., Legendre, R., Riou, Ph., Cugier, Ph., Menesguen, A. (2019a). Managing the agri-food system of the watershed to combat coastal eutrophication: a land-to-sea modelling approach to the French coastal Channel. *Geosciences special issue*
- Garnier, J., Le Noë, J., Marescaux, A., Sanz-Cobena, A., Lassaletta, L., Silvestre, M., Thieu, V., Billen, G. (2019b). Long term changes in greenhouse gas emissions of French agriculture (1852-2014): from traditional agriculture to conventional intensive systems. *Sci. Total Environ.*, 10.1016/j.scitotenv.2019.01.048.
- Giani, M., Djakovac T., Degobbi D., Cozzi S., Solidoro C., Umami S.F. (2012). Recent changes in the marine ecosystems of the northern Adriatic Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 115:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.08.023>.
- Guillaud, J.-F., Ménesguen, A. (1998). Modélisation sur vingt ans (1976-1995) de la production phytoplanctonique en baie de Seine. *Oceanol. Acta*, 21, 887-906.
- Huang, J., Xu, C.-C., Ridoutt, B.G., Wang, X.-C., Ren, P.-A. (2017). Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. *J. Clean. Prod.*, 159, 171-179.
- Justić, D., Rabalais, N.N., Turner, R.E. (1995). Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication. *Mar. Pollut. Bull.*, 30, 41–46. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)00105-I](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)00105-I).
- Klein, C., Claquin, P., Bouchart, V., Le Roy, B., Veron, B. (2010). Dynamics of *Pseudo-nitzschia* spp. and domoic acid production in a macrotidal ecosystem of the Eastern English Channel (Normandy, France). *Harmful Algae*, 9, 218–226.

- Lancelot, C., Thieu, V., Polard, A., Garnier, J., Billen, G., Hecq, W., Gypens, N. (2011). Ecological and economic effectiveness of nutrient reduction policies on coastal *Phaeocystis* colony blooms in the Southern North Sea: an integrated modeling approach. *Sci. Total Environ.*, *409*, 2179–2191. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.02.023.
- Landelius, T., Dahlgren, P., Gollvik, S., Jansson, A., and Olsson, E. (2016). A high-resolution regional reanalysis for Europe. Part 2: 2D analysis of surface temperature, precipitation and wind. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* *142*, 2132–2142. doi:10.1002/qj.2813.
- Laruelle G.G., Marescaux A., Garnier J., Le Gendre R., Thieu V. (2019). Carbon dynamics along the Seine River network: insight from a coupled estuarine/river modeling approach. *Frontier in Marine Science*. doi: 10.3389/fmars.2019.00216.
- Lazure, P., Dumas, F. (2008). An external-internal mode coupling for a 3D hydrodynamical model for applications at regional scale (MARS). *Adv. Water Resour.*, *31*, 233–250. doi:10.1016/j.advwatres.2007.06.010
- Le Noë, J., Billen, G., Garnier, J. (2017). Nitrogen, phosphorus and carbon fluxes through the French Agro-Food System: an application of the GRAFS approach at the territorial scale. *Sci. Total Environ.*, *586*, 42–55. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.040.
- Lelong, A., Hegaret, H., Soudant, P., Bates, S.S. (2012). *Pseudo-nitzschia* (Bacillariophyceae) species, domoic acid and amnesic shellfish poisoning: revisiting previous paradigms. *Phycologia*, *51*, 168-216.
- Lyne, V., Hollick, M. (1979). Stochastic time-variable rainfall–runoff modelling. Hydrology and Water Resources Symposium, Berth, Australia, Proceedings. National Committee on Hydrology and Water Resources of the Institution of Engineers, Australia, pp. 89-92.
- Ménesguen, A., Hoch, T. (1997). Modelling the biogeochemical cycles of elements limiting primary production in the English Channel, I. Role of thermohaline stratification, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, *146*, 173-188.
- Ménesguen, A., Desmit, X., Dulière, V., Lacroix, G., Thouvenin, B., Thieu, V., Dussauze, M. (2018a). How to avoid eutrophication in coastal seas? A new approach to derive river-specific combined nitrate and phosphate maximum concentrations. *Sci. Total Environ.*, *628–629*, 400–414.
- Ménesguen, A., Dussauze, M., Dumas, F., Thouvenin, B., Garnier, V., Lecornu, F., Répécaud, M. (2018b). Ecological model of the Bay of Biscay and English Channel shelf for environmental status assessment part 1: Nutrients, phytoplankton and oxygen. *Ocean Modelling*, *133*, 56-78.
- Ménesguen, A., Dussauze, M., Thouvenin, B. (2019). Ecological model of the Bay of Biscay and English Channel shelf for ecological status assessment. Part 2: Three types of HAB (*Karenia*, *Phaeocystis*, *Pseudo-nitzschia*) and their link with nitrogen anthropogenic enrichment. *Ocean Modelling*, in revision.
- Oudin, L., Andréassian, V., Perrin, C., Michel, C., and Le Moine, N. (2008). Spatial proximity, physical similarity, regression and ungaged catchments: A comparison of regionalization approaches based on 913 French catchments. *Water Resour. Res.* *44*, W03413. doi: 10.1029/2007WR006240.
- Oudin, L., Hervieu, F., Michel, C., Perrin, C., Andréassian, V., Anctil, F., et al. (2005). Which potential evapotranspiration input for a lumped rainfall–runoff model?: Part 2—Towards a simple and efficient potential evapotranspiration model for rainfall–runoff modelling. *J. Hydrol.* *303*, 290–306. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.08.026.
- Parsons, M.L., Scholin, C.A., Miller, P.E., Doucette, G.J., Powell, C.L., Fryxell, G.A., Dortch, Q., Soniat, T.M. (1999). *Pseudo-nitzschia* species (Bacillariophyceae) in Louisiana coastal waters: Molecular probe field trials, genetic variability, and domoic acid analyses. *J. Phycol.*, *35*, 1368-1378.
- Passy, P., Gypens, N., Billen, G., Garnier, J., Lancelot, C., Thieu, V., Rousseau, V., Callens, J. (2013). A model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. *J. Mar. System.*, *128*, 106–122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.05.005>.
- Passy, P., Le Gendre, R., Garnier, J., Cugier, P., Callens, J., Paris, F., Billen, G., Riou, P., Romero, E. (2016). Eutrophication modelling chain for improved management strategies to prevent algal blooms in the Seine Bight. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, *543*, 107–125. doi: doi.org/10.3354/meps1153,3.
- Pénard, C. (2009). Détection satellitaire et modélisation opérationnelle de la production végétale non-fixée (phytoplancton et ulves) dans la bande côtière bretonne. Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale, 227 p. + annexes.
- Peperzak, L., Poelman, M. (2008). Mass mussel mortality in The Netherlands after a bloom of *Phaeocystis globosa* (prymnesiophyceae). *J. Sea Res.*, *60*, 220–222.
- Perrin, C., Michel, C., and Andréassian, V. (2003). Improvement of a parsimonious model for streamflow simulation. *J. Hydrol.* *279*, 275–289. doi:10.1016/S0022-1694(03)00225-7.
- Rabalais, N.N., Díaz, R.J., Levin, L.A., Turner, R.E., Gilbert, D., Zhang, J. (2010). Dynamics and distribution of natural and human-caused coastal hypoxia. *Biogeosciences*, *7*, 585–619.

- Radach, G., Patsch, J. (2007). Variability of Continental Riverine Freshwater and Nutrient Inputs into the North Sea for the Years 1977–2000 and Its Consequences for the Assessment of Eutrophication. *Estuar. Coasts*, 30, 66–81.
- Raimonet, M., Thieu, V., Silvestre, M., Oudin, L., Rabouille, C., Billen, G., Garnier, J. (2017). Evaluer les impacts du changement climatique sur le fonctionnement hydro-biogéochimique de la Seine. In : PIREN-Seine – phase VII – rapport 2017, 22 pp
- Raimonet, M., Cazier, T., Rocher, V., and Laverman, A. M. (2017a). Nitrifying Kinetics and the Persistence of Nitrite in the Seine River, France. *J. Environ. Qual.* 46, 585–595. doi:10.2134/jeq2016.06.0242.
- Raimonet, M., Oudin, L., Thieu, V., Silvestre, M., Vautard, R., Rabouille, C., et al. (2017b). Evaluation of Gridded Meteorological Datasets for Hydrological Modeling. *J. Hydrometeorol.* doi:10.1175/JHM-D-17-0018.1.
- Raimonet, M., Thieu, V., Silvestre, M., Oudin, L., Rabouille, C., Vautard, R., Garnier, J. (2018). Coastal eutrophication potential under future climate change: a landward perspective. *Frontiers in Marine Science*, section Marine Biogeochemistry, 5, 136. doi: 10.3389/fmars.2018.00136
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A. (1963). The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill, M.N. (Ed.), *The Sea*. John Wiley, New York, pp. 12–37.
- Regnier, P., Arndt, S., Goossens, N., Volta, C., Laruelle, G. G., Lauerwald, R., et al. (2014). Modelling Estuarine Biogeochemical Dynamics: From the Local to the Global Scale. *Aquat. Geochem.* 19, 591–626. doi: 10.1007/s10498-013-9218-3.
- Romero, E., Garnier, J., Lassaletta, L., Billen, G., Le Gendre, R., Riou, P., Cugier, P. (2013). Large-scale patterns of river inputs in SW Europe: seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry*, 113, 481–505. Doi: 10.1007/s10533-012-9778-0.
- Romero, E., Garnier, J., Billen, G., Ramarson, A., Riou, Ph., Le Gendre, R. (2018). The biogeochemical functioning of the Seine estuary and the nearby coastal zone: export, retention and transformations. A modelling approach. *Limnol. Oceanogr.* doi: 10.1002/lno.11082.
- Salomon, J.-C., Breton, M. (1993). An atlas of long-term currents in the channel. *Oceanol. Acta*, 16, 439–448. Open Access version: <https://archimer.ifremer.fr/doc/00099/21068/>
- Trainer, V.L., Pitcher, G.C., Reguera, B., Smayda, T.J. (2010). The distribution and impacts of harmful algal bloom species in eastern boundary upwelling systems. *Prog. Oceanogr.*, 85, 33–52
- Ulloa, M.J., Álvarez-Torres, P., Horak-Romo, K.P., Ortega-Izaguirre, R. (2017). Harmful algal blooms and eutrophication along the mexican coastof the Gulf of Mexico large marine ecosystem. *Environ. Dev.*, 22, 120–128.
- UWWTD EU directive (Urban wastewater treatment Directive. 91/271/CEE du Conseil, du 21mai 1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, JO L135 du 30.5.1991. pp. 40–52.
- Valéry, A., Andréassian, V., and Perrin, C. (2010). Regionalization of precipitation and air temperature over high-altitude catchments – learning from outliers. *Hydrol. Sci. J.* 55, 928–940. doi:10.1080/02626667.2010.504676.
- Vilicic, D., Kuzmic, M., Tomazi, I., Ljubescic, Z., Bosak, S., Precali, R., Djakovac, T., Maric, D., Godrijan, J. (2013). Northern Adriatic phytoplankton response to short Po River discharge pulses during summer stratified conditions. *Mar. Ecol.*, 34, 451–466.
- Wells, M.L., Trick, C.G., Cochlan, W.P., Hughe, M.P., Trainer, V.L. (2005). Domoic acid: The synergy of iron, copper, and the toxicity of diatoms. *Limnol. Oceanogr.*, 50, 1908–1917.
- Xiao, Y., Ferreira, J.G., Bricker, S.B., Nunes, J.P., Zhu, M., Zhang, X. (2007). Trophic assessment in Chinese coastal systems-review of methods and application to the Changjiang (Yangtze) estuary and Jiaozhou Bay. *Estuar. Coasts*, 30, 901–918.

# **Approches prospectives de la réponse du système agricole au changement climatique et au prix de l'eau d'irrigation via le couplage Aropaj-STICS**

Pierre-Alain Jayet\*, Ines Chiadmi, Maxime Ollier

UMR - Economie Publique  
Centre de Grignon  
Avenue Lucien Brétignières  
F-78850 THIVERVAL GRIGNON  
\* pierre-alain.jayet@inra.fr

## **Résumé**

Amorcée pendant la phase VI du PIREN-Seine, la modélisation agro-économique couplant les modèles AROPAj et STICS se retrouve au cœur de la méthodologie des principaux travaux entrepris au cours de la phase VII. Le principal objectif est de construire des fonctions de réponse des rendements des cultures aux intrants en eau et en azote afin d'améliorer la qualité des sorties du modèle AROPAj. Après la description détaillée de la méthode, seront présentés les résultats relatifs à l'étude de l'impact d'une taxe sur les engrais azotés d'origine minérale sur le comportement des producteurs en termes de consommation des engrais concernés, puis une analyse prospective de la réponse de la demande en eau d'irrigation aux changements du climat et du prix de l'eau.

## **Points clefs**

- Elaboration de fonctions de réponse des rendements aux intrants en eau et en azote à partir des sorties du modèle STICS et intégration de ces fonctions comme entrées dans le modèle AROPAj pour améliorer la précision des estimations.
- Modélisation de l'effet d'une augmentation du prix des engrais minéraux azotés de 100 à 300% sur leur consommation, sur l'usage des sols et sur les émissions de gaz à effet de serre.
- Modélisation prospective des impacts du changement climatique et de l'augmentation du prix de l'eau sur la demande en eau d'irrigation à horizon 2100.

Mots clefs : AROPAj, STICS, couplage de modèles, fonctions de réponse, politique agro-environnementale, taxe, engrais, irrigation.

---

Pour citer cet article : Jayet P.-A., Chiadmi I., Ollier M. *Approches prospectives de la réponse du système agricole au changement climatique et au prix de l'eau d'irrigation via le couplage Aropaj-STICS*, dans Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer, Garnier J. & Gasperi J. (eds.), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 2, 2019.



## Sommaire

1. Modélisation agro-économique et élaboration des fonctions dose-réponse.....	200
2. Effets d'une taxe sur les engrais minéraux azotés sur leur consommation, sur l'usage des sols et sur les émissions de gaz à effet de serre.....	202
3. Impact du changement climatique sur la demande d'eau d'irrigation .....	204
4. Conclusion.....	206
Bibliographie.....	206

## 1. Modélisation agro-économique et élaboration des fonctions dose-réponse

Une des approches les plus fréquemment utilisées dans l'étude des enjeux environnementaux et des intrants agricoles consiste à examiner les décisions des agriculteurs en termes d'assolement et d'utilisation des intrants et prévenir l'impact de leurs choix. Dans la mesure où les aspects physiques et les itinéraires techniques des pratiques agricoles ne sont pas explicitement pris en considération dans le modèle AROPAj, le recours à un modèle de culture est intéressant puisqu'il permet d'intégrer différentes informations agronomiques. Le modèle de culture STICS fournit les liens entre rendements et intrants qui seront exploités par AROPAj dans le but de simuler le comportement des producteurs en incorporant des données agronomiques, ainsi que la réaction des systèmes agricoles face aux changements climatique et économique.

Concrètement, STICS réalise une simulation de la croissance d'un nombre de cultures, en modélisant sur une année calendaire les processus qui ont lieu dans chaque partie de la plante (Brisson et al., 2003). Fonctionnant au pas de temps journalier, le modèle requiert des paramètres climatiques, pédologiques et des renseignements relatifs aux pratiques agricoles en entrée. Les sorties estimées concernent des variables environnementales et agronomiques, notamment les rendements, les pertes d'azote, les quantités d'azote et d'eau requises. Par conséquent, les relations eau-azote-rendement établie par le modèle STICS, représentées par un jeu de fonctions de réponse du rendement aux différents niveaux d'intrants, permettent de remplacer par des fonctions les valeurs ponctuelles du rendement pour chaque production de chacun des groupe-types dans le modèle AROPAj.

L'intérêt de la démarche est d'intégrer le facteur eau en corrélation avec la fertilisation azotée pour plusieurs systèmes de cultures. La simulation des rendements pour différentes quantités d'eau apportée se fait en deux étapes. La première se base sur la méthode élaborée par C. Godard (2008) avec des doses d'azote non limitantes, et sur lesquelles STICS s'appuie pour fixer automatiquement les volumes d'eau et les dates d'irrigation, conformément aux besoins de la culture et pour un climat donné. Dans la deuxième phase, l'irrigation automatique est désactivée. Le modèle effectue des simulations en diminuant graduellement les quantités d'eau afin d'imposer un stress hydrique lors de la croissance de la culture (figure 1), ce qui impacte par conséquent les rendements.

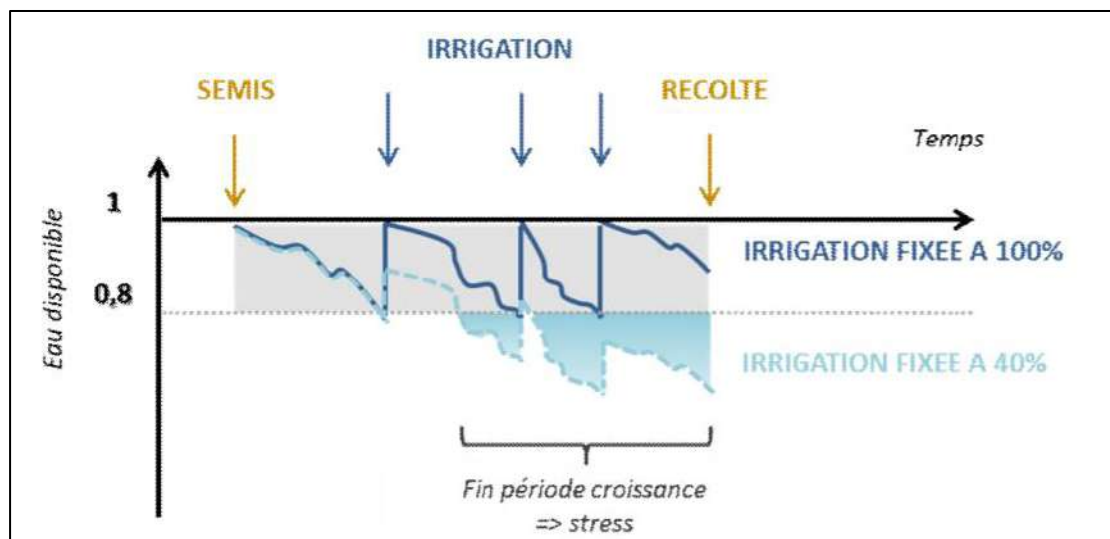


Figure 1. Simulation de l'impact des apports d'eau sur les rendements (En bleu foncé – activation de l'option STICS d'irrigation automatique [apports fixés à 100%] ; en bleu clair – quantité d'irrigation réduite mais passages effectués aux mêmes dates [dans cet exemple, apports fixés à 40% par rapport à l'étape précédente])

Les différentes corrélations obtenues entre les doses d'intrants et les rendements sont ajustées selon une fonction de type Mitscherlich-Baule. Le choix de cette forme fonctionnelle se justifie par ses propriétés de croissance monotone et de concavité du rendement en fonction de l'eau et l'azote ainsi que la possibilité d'interprétation de ses paramètres par les agronomes.

$$Y(W, N | Y_{max}, \sigma, \tau, W_0, N_0) = Y_{max} * (1 - e^{-\sigma(W+W_0)}) * (1 - e^{-\tau(N+N_0)})$$

W : eau ajoutée (m<sup>3</sup>)  
 N : azote ajouté (t)  
 Y : rendement (t)  
 W<sub>0</sub> : eau initiale/ précipitation (m<sup>3</sup>)  
 N<sub>0</sub> : azote initial/sol (t)  
 Y<sub>max</sub> : potentiel agronomique (t)  
 σ : efficacité (m<sup>-3</sup>)  
 τ : efficacité (t<sup>-1</sup>)  
 Y, Y<sub>max</sub>, W, N : quantités par ha

Il reste donc à déterminer la fonction de réponse la plus adaptée aux hypothèses et aux données disponibles. Cette étape de sélection consiste à la choisir selon un critère économique basé sur le rendement observé et les rapports de prix de la production et des intrants. La méthode est appliquée sur des données observées en 2009 pour chaque couple groupe-type – culture (Humblot et al., 2017). En supposant que la rationalité économique des producteurs induit de maximiser leur marge brute agricole, on peut montrer que la fonction choisie est celle pour laquelle l'angle entre le vecteur prix et le vecteur orthogonal à la « surface de rendement » pour le niveau de rendement observé est le plus petit, parmi toutes les fonctions de rendement disponibles (approche géométrique représentée figure 2). Tel que précisé plus haut, les fonctions sélectionnées dépendent du climat et constituent une entrée pour le modèle AROPAj, permettant ainsi d'estimer les différents paramètres renvoyant au fonctionnement des exploitations agricoles face au changement climatique ou aux effets d'instruments de régulation mis en place par les politiques publiques.

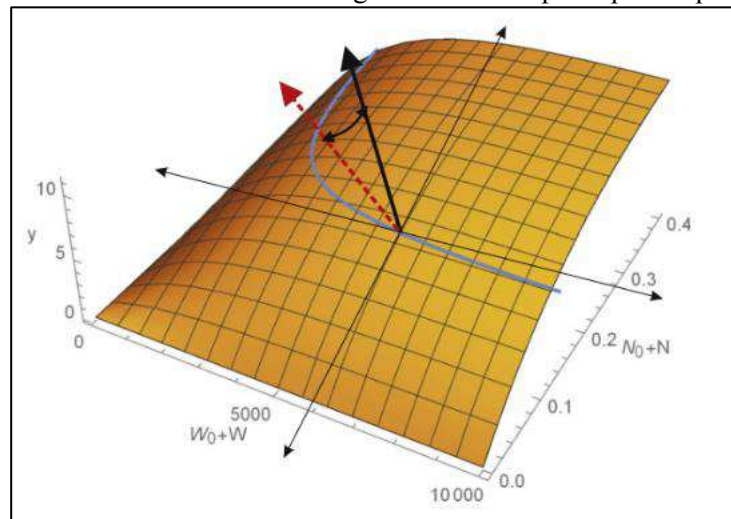


Figure 2. Réponse du rendement aux intrants eau et azote : Représentation graphique du vecteur de prix et du vecteur « gradient » perpendiculaire au plan tangent à la surface de production, pour un niveau de rendement observé. Courbe bleue : isoquante  
Source : Humblot et al., 2017.

## 2. Effets d'une taxe sur les engrais minéraux azotés sur leur consommation, sur l'usage des sols et sur les émissions de gaz à effet de serre

L'utilisation des engrais azotés est certes essentielle pour certaines cultures, mais les externalités environnementales qui en découlent ne sont pas moins importantes. En effet, les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) polluent les nappes et les cours d'eau et sont à l'origine de problèmes d'eutrophisation du sol (Conley et al., 2009), le protoxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) détient un potentiel de réchauffement climatique de 296 fois celui du  $\text{CO}_2$  sur un horizon de 100 ans et contribue à la détérioration de la couche d'ozone, et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) peut provoquer des pluies acides. Les politiques publiques ont pour objectif de traiter ces questions, à l'instar de l'objectif fixé par l'Union Européenne de réduire les émissions de gaz à effet de serre entre 2005 et 2020 de 10%.

Toutefois, ces pollutions présentent la difficulté d'en déterminer précisément l'origine. Les pollutions azotées sont des pollutions diffuses dans la mesure où les sources sont difficiles à observer. De plus, le nombre élevé d'agriculteurs rend difficile l'identification des plus gros utilisateurs d'engrais. Les sources naturelles de nitrates, qu'il n'est pas aisé de séparer des origines anthropiques des émissions, compliquent la mise en œuvre d'instruments visant à contrôler les pollutions azotées. Pour améliorer le bien-être social, il s'agit d'inciter les exploitants agricoles à diminuer l'utilisation d'engrais minéral ou organique. Le travail présenté dans cette partie vise à mesurer la réponse économique des agriculteurs dans un contexte d'introduction d'une taxe sur les engrais azotés d'origine minérale.

Pour les 6 versions du modèle AROPAj pour l'UE-27 associées aux 6 années RICA 2007 - 2012, une taxe uniforme sur le prix des engrais azotés d'origine minérale est mise en place. L'effet de l'augmentation est simulé par pas de 20%, jusqu'à 200% du prix initial des engrais minéraux (i.e. correspondant à un triplement du prix de l'azote). Ce sont 11 simulations pour chaque jeu de données (de 2007 à 2012), pour tous les groupes types de l'UE-27. Les fonctions de réponse des rendements aux intrants en eau d'irrigation et en azote sont utilisées pour l'année 2009 pour la France. L'amendement organique

associé aux effluents d'élevage est pris en considération par le modèle, sur la base de coefficients de valorisation de chacune des 5 sources organiques en équivalent azote minéral de référence (sous forme de nitrate d'ammonium). Cela permet de mieux prendre en compte les interactions entre productions animales et végétales, que sont d'une part la substitution possible entre azote organique et azote minéral (intrants pour les cultures), et d'autre part la substitution entre aliments achetés et aliments produits sur la ferme (intrants pour les productions animales).

A l'échelle de l'Union Européenne, les résultats montrent que la multiplication des prix d'engrais azotés d'origine minérale par 3 entraîne en moyenne une réduction de leur consommation de 21%, et une diminution des émissions totales (N<sub>2</sub>O + CH<sub>4</sub>) de gaz à effet de serre d'origine agricole de 8.6% (figures 3 et 4).

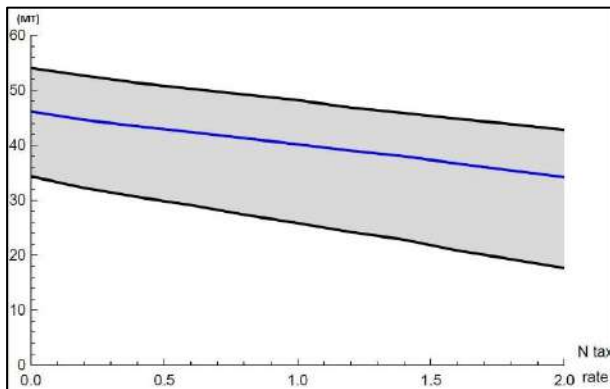


Figure 4. Demande en engrais azotés d'origine minérale pour l'UE-27 sur la période 2007-2012 en fonction du taux de taxe sur le prix initial des engrais.

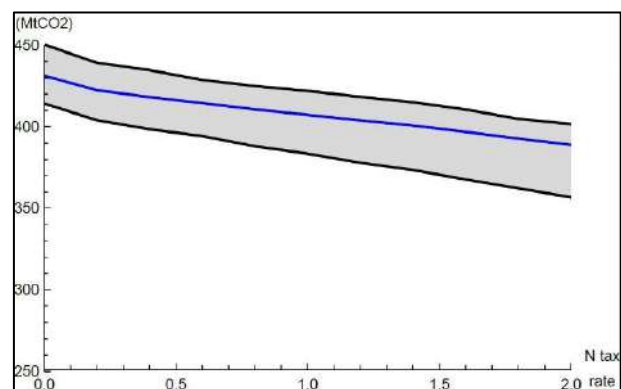


Figure 3. Emissions de gaz à effets de serre d'origine agricole pour l'UE-27 sur la base des années 2007-2012 en fonction du taux de taxe sur le prix initial des engrais.

En France, la Picardie, la région Centre et la Champagne-Ardenne sont de gros producteurs de cultures céréalières et sont les plus gros consommateurs de ce type d'engrais, avec un niveau dépassant une tonne d'engrais azotés à l'hectare pour les deux dernières régions. En revanche, les régions de montagne ou les régions plus spécialisées en production laitières affichent des niveaux de consommation plus modestes. L'introduction de la taxe a pour effet d'en baisser la demande, de telle façon que la demande pour les régions Centre et Champagne-Ardenne devient inférieure à celle en Picardie à partir d'une augmentation de 120% du prix initial. Ce résultat peut s'expliquer par les différences de cultures entre ces régions, dans la mesure où le blé, le colza et l'orge existent principalement dans les régions les plus affectées par la taxe.

En termes de superficies cultivées, une taxe multipliant le prix des engrais par 3 entraîne le déclin des surfaces allouées aux céréales, à hauteur de 25% pour le blé et de 73% pour l'orge pour l'année 2009. En parallèle, les superficies réservées aux prairies et laissées en friches augmentent considérablement passant de 0.7 Mha sans taxe à 6 Mha pour ces dernières. Ces résultats semblent cohérents, puisque l'introduction de la taxe augmentent les coûts variables à l'hectare. Il en résulte une réduction de la consommation des intrants, qui s'accompagne par une baisse du rendement, conduisant éventuellement à abandonner certaines cultures exigeantes en fertilisation azotée au profit de prairies permanentes, de friches, ou de cultures moins consommatrices d'engrais.

Il est à noter que la forte baisse de marge brute découlant d'un niveau élevé de taxe sur la consommation d'engrais peut théoriquement être compensée par une redistribution (forfaitaire) du produit de la taxe. Ce qui est traité ici relève de l'efficacité de la politique publique (analyse coût-bénéfice en matière de régulation des externalités), mais ne préjuge pas des effets redistributifs qu'il est possible de mettre en œuvre pour les atténuer voire les compenser totalement par ailleurs.

### 3. Impact du changement climatique sur la demande d'eau d'irrigation

Tout comme l'azote, l'eau agricole est un enjeu pour les politiques publiques, du fait de la pression sur la ressource (compétition entre usages, effets du changement climatique). La combinaison des modèles AROPAj et STICS contribue à l'analyse prospective de l'impact du changement climatique et des prix d'accès à la ressource sur la demande future en eau d'irrigation et plus globalement sur l'économie du système agricole. L'analyse est effectuée pour trois scénarios climatiques proposés par le GIEC (SRES A2, A1B et B1 dans la terminologie du GIEC-2010) sur une période 2010-2100 de simulation.

Il est important de préciser que la demande d'eau d'irrigation répond au prix de la ressource, et qu'elle est modifiée en « temps futur » par la déformation des fonctions de rendement sous l'effet du changement climatique. Cela ne préjuge en rien de ce que serait la consommation effective, qui résulterait de la confrontation entre la demande et une offre qui peut être limitante (sous-investissement en irrigation, ou même absence de ressource).

Les simulations montrent que la demande en eau augmente globalement à l'échelle du pays, davantage dans le scénario A1B (64%) par rapport aux scénarios A2 et B1 (25 et 34% respectivement). Le bassin de la Seine connaît l'augmentation la plus marquée par rapport au reste du territoire. En effet, la demande augmente de 47% dans le cas du scénario le plus optimiste (B1), de 65% dans le cas du scénario intermédiaire (A1B), et de 73% dans le cas du scénario le plus sévère (A2) (figure 5). Par ailleurs, la demande en eau d'irrigation varie et augmente considérablement au cours des décennies dans les régions Champagne-Ardenne (131), Centre (134) et Pays de la Loire (162) (figure 6).

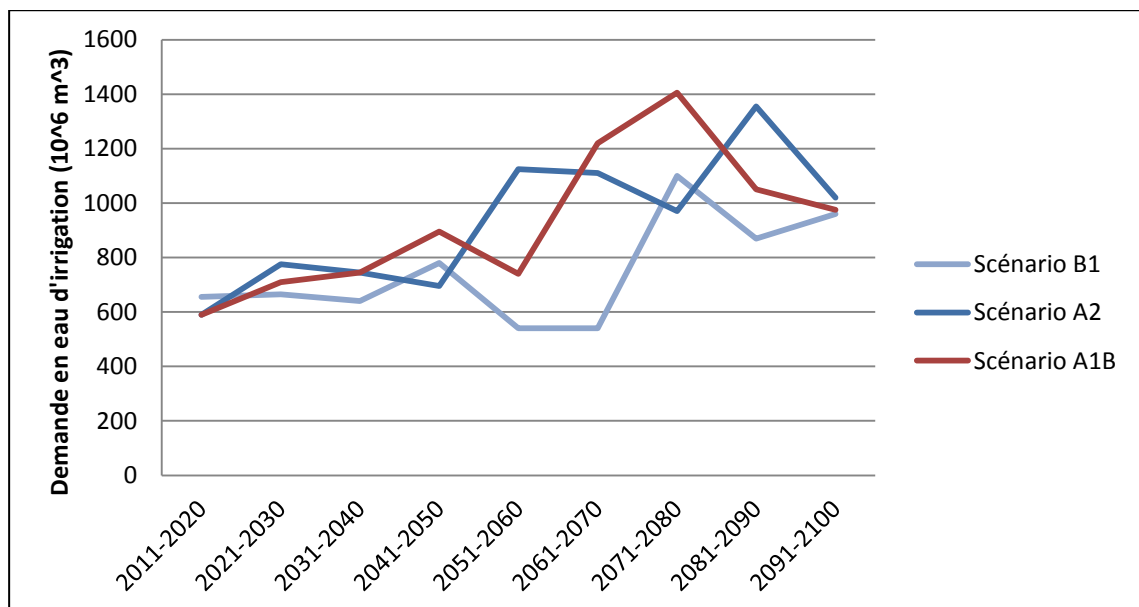


Figure 5. Evolution de la demande en eau d'irrigation dans les 6 régions principales du bassin de la Seine (Ile-de-France, Champagne-Ardenne, Picardie, Haute-Normandie, Basse-Normandie, Bourgogne) pour les scénarios A1B, B1 et A2 sur la période 2010-2100.

Si l'on compare les scénarios climatiques pour une même décennie, il en ressort que pour certaines régions, la demande d'irrigation pourrait éventuellement disparaître lorsque les conditions climatiques deviennent de plus en plus sévères (scénario A2), alors qu'elle continue d'augmenter si le climat est plus clément (scénarios A1B et B1). Ceci implique que les cultures moins exigeantes en irrigation gagnent en compétitivité dans ces cas-là. Autrement dit, bien que la disponibilité de l'eau ne soit pas limitante actuellement, le changement climatique peut conduire soit à modifier substantiellement l'allocation des terres aux différentes cultures, soit à augmenter la demande en eau pour les cultures toujours rentables.

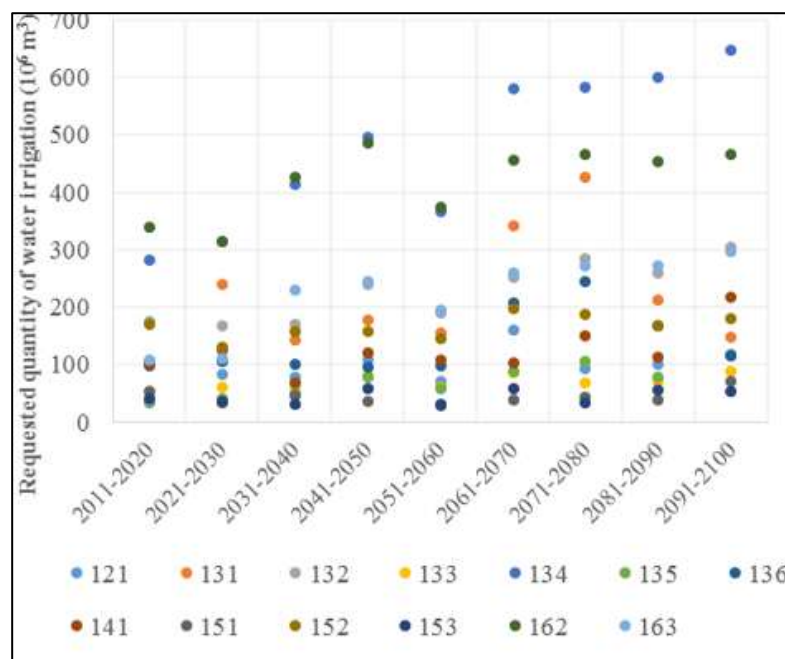


Figure 6. Evolution de la demande en eau d'irrigation dans la partie nord de la France pour le scénario A1B sur la période 2010-2100 par régions.

Une deuxième partie de l'analyse tient à la fois compte du changement de prix d'accès à la ressource et du changement climatique. La demande en eau est donc estimée pour un prix qui augmente successivement de 0, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 et 500% (figure 7). Cette évolution permet de représenter économiquement la rareté de la ressource, puisque sa disponibilité n'est pas au cœur de l'analyse. Les résultats montrent que l'augmentation du prix est évidemment accompagnée d'une baisse de la demande en eau, surtout marquée dans le nord du pays, sans pour autant qu'un réel contraste entre les scénarios climatiques ne se distingue. De plus, l'effet combiné du changement climatique et du prix affecte fortement la rentabilité économique des exploitations, puisque la marge brute est en déclin significatif dans les trois scénarios climatiques.

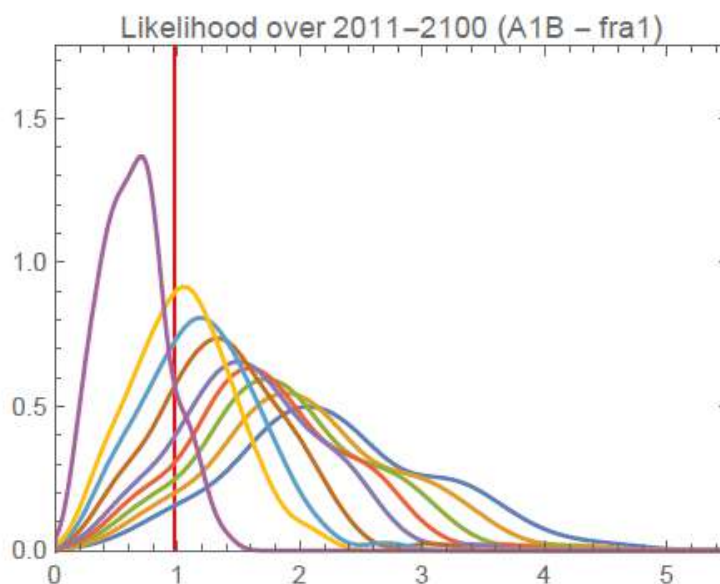


Figure 7. Impact de l'augmentation du prix de l'eau sur la demande en eau d'irrigation sur la période 2010-2100 dans les régions du nord de la France pour le scénario climatique A1B. La ligne verticale rouge renvoie aux résultats de l'année de référence 2009.



## 4. Conclusion

Le modèle de culture STICS a permis de simuler la relation entre les intrants en eau et en azote et les rendements de plusieurs cultures pour des conditions climatiques et pédologiques données pour l'année 2009. Cette relation a fait l'objet d'un ajustement selon une forme fonctionnelle qui a rendu possible la construction de fonctions de dose-réponse qui ont servi d'entrées dans le modèle agro-économique AROPAj. Grâce à cette association, il a été démontré que l'introduction d'une taxe sur les engrais azotés avait un effet hétérogène selon les régions, la région Picardie étant moins sensible à l'augmentation des prix comparée aux régions Centre ou Champagne-Ardenne. Par ailleurs, l'analyse prospective sur la période 2010-2100 a mis en avant l'accroissement de la demande future en eau d'irrigation dans le bassin de la Seine sous effet du changement climatique.

Ce dernier résultat fait l'objet d'un article qui est actuellement en cours de révision. De plus, la démarche de construction et de sélection des fonctions de réponse a été valorisée dans le cadre d'un projet avec le Joint Research Center (Séville). En perspective, il est prévu d'affiner le processus d'automatisation de la sélection des fonctions et d'utiliser le scénario climatique RCP 4.5 pour les analyses en climat futur.

## Bibliographie

- Brisson, N., Gary C., Justes, E., Roche R., Mary B., Ripoche D., Zimmer D., Sierra J., Bertuzzi P., Burger P., Bussi re F., Cabidoche Y-M., Cellier P., Debaeke P., Gaudill re J.P., Hénault C., Maraux F., Seguin B., and Sinoquet H. (2003). "An overview of the crop model stics." *European Journal of Agronomy* 18(3-4), 309-332.
- Godard, C., Roger-Estrade J., Jayet P.A., Brisson N., and Le Bas C., (2008). "Use of available information at a European level to construct crop nitrogen response curves for the regions of the EU." *Agricultural Systems* 97(1-2), 68-82.
- Humblot, P., Jayet P.-A., and Petsakos A. (2017). "Farm-level bio-economic modeling of water and nitrogen use: Calibrating yield response functions with limited data." *Agricultural Systems* 151, 47-60.
- Conley D.J., Paerl H.W., Howarth R.W., Boesch D.F., Seitzinger S.P., Karl E., Lancelot C., Gene E. (2009), *Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus*, *Science*, 323(5917), 1014-1015.
- Delphine Barberis, Pierre-Alain Jayet, Pierre Humblot, Anna Lungarska. Estimation et spatialisation de la demande en eau agricole en France : intégration du facteur eau   un modèle bioéconomique. *Spatial Analysis and GEOmatics 2017*, INSA de rouen, Nov 2017, Rouen, France.



# Rapport de synthèse

Phase 7  
(2015-2019)

Retrouvez  
les 7 autres  
volumes sur :

[www.piren-seine.fr](http://www.piren-seine.fr)

