

Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP)

Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP).....	1
1. Introduction	1
2. Sources et diffusion non intentionnelles des POP	3
2.1. Origines des POP.....	3
2.2. Les POP dans le bassin versant de la Seine : niveaux de contamination et tendance au cours de la décennie 1990-2000	5
2.3. Rôle du compartiment atmosphérique.....	7
3. Contamination atmosphérique.....	9
3.1. Niveaux de contamination en centre urbain (air et/ou retombées).....	9
3.2. Variabilité spatio temporelle de la contamination des retombées en Ile-de-France et à l'échelle inter-régionale.....	12
4. Transfert des polluants organiques persistants en agglomération parisienne. Qualité des rejets et assainissement urbain	16
4.1. Dépôts en réseau.....	18
4.2. Hétérogénéité de la contamination des eaux usées et des boues	19
4.3. Impact du temps de pluie sur la qualité des eaux usées.....	22
4.4. Comportement des POP en station d'épuration.....	23
5. Cycles des POP et flux	24
5.1. Flux atmosphériques à l'échelle des bassins versants et de la France.....	24
5.2. Comparaison des flux atmosphériques avec les apports par épandage.	28
6. Conclusions et perspectives.....	29
7. Remerciements	31
8. Références	31

Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP)

Brigitte GARBAN, Donatienne OLLIVON, Marie-Jeanne TEIL, Martine BLANCHARD, Hélène BLANCHOUD, Anne MOTELAY-MASSEI[§], Colette CHESTERIKOFF, Loïc HANSELIN, Juliette ROLET, Laure Le GENTI*, et Marc CHEVREUIL.

Laboratoire Hydrologie et Environnement – Ecole Pratique des Hautes Etudes, UMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie, Paris

[§] Université Pierre et Marie Curie, Paris

* SIAAP, DRD 82 avenue Kléber 92700 Colombes

1. Introduction

Le problème de la contamination de l'environnement par les micropolluants organiques s'est posé au cours de l'expansion économique des «*trente glorieuses*». Une multitude de substances toxiques issues des activités anthropiques urbaines, industrielles et agricoles, a été dispersée dans les écosystèmes terrestres et aquatiques et l'atmosphère. La plupart de ces molécules qui sont produites par synthèses industrielles ou par synthèses accidentelles sont fortement toxiques pour les êtres vivants. Si la possibilité d'intoxication aiguë par des contaminants est très faible dans l'environnement, compte tenu de la faiblesse des concentrations habituellement déterminées, ces micropolluants présentent néanmoins à de moindres concentrations, une toxicité subaiguë qui se traduit sur le long terme par des effets biologiques néfastes.

Chez les Mammifères, la probabilité de manifestations de tels effets ne peut être tenue pour négligeable, en regard du cocktail de toxiques actuellement décelés à l'état de trace dans notre environnement. L'exposition chronique aux polluants organiques persistants (POP) est un problème écologique et de santé mondial. Ces micropolluants qui comprennent les molécules les plus toxiques et les plus rémanentes entraînent de nombreux risques sanitaires : malformations, cancers, déficiences immunitaires, altération de la croissance, de la fertilité, ainsi que des risques de perturbations endocriniennes et de féminisation récemment mis en évidence. Ces dernières affections concernent non seulement certains POP, mais également des composés tels les phtalates (plastifiants) qui étaient jusqu'à présent, considérés comme relativement peu dangereux pour l'environnement et l'Homme.

L'évolution des connaissances sur les risques toxicologiques et sur le devenir des micropolluants organiques dans l'environnement a conduit à une modification des listes de substances à contrôler et des dispositions réglementaires applicables. Ces dernières portent notamment, sur les emplois, les émissions atmosphériques, les charges polluantes aux sols, les concentrations dans l'eau potable, les teneurs dans les aliments et dans les déchets urbains ou industriels. Dans le contexte européen de la protection des écosystèmes, les *Agences de Bassin* travaillent à la définition de seuils de qualité pour l'eau, les matières en suspension et les sédiments.

La résistance des POP aux modes de dégradation physico-chimiques et biologiques est telle que ces micropolluants sont ubiquistes à l'échelle globale dans tous les milieux. Ces molécules semi-volatiles présentent une faible solubilité aqueuse mais sont liposolubles. Ainsi, elles peuvent être bioaccumulées par la flore et la faune, ceci à partir de concentrations relativement faibles dans l'eau, l'air ou la nourriture. Pour réduire la dispersion environnementale de ces contaminants, le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a établi en 1997 une liste des substances à contrôler en priorité. Ces molécules sont des produits de synthèse créés par l'Homme, et des sous produits indésirables issus des activités humaines ou de processus de combustion. Le premier groupe concerne les insecticides organochlorés (DDT, dieldrine...) et les polychlorobiphényles (PCB) qui sont d'origine industrielle. Le second concerne les produits issus de synthèses accidentelles : polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et polychlorodibenzofuranes (PCDF) auxquels la Commission Européenne des Nations Unies (CEE.NU) a rajouté les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Figure 1).

Dans le cadre des études de pollutions transfrontières, 80 pays ont signé le 13 mai 2001 la convention de Stockholm qui prévoit l'élimination des 12 POP réputés les plus dangereux. L'objectif est d'aboutir à moyen terme à une réduction des émissions de ces 12 POP prioritaires, par la substitution de molécules (pesticides), l'amélioration du fonctionnement d'usines d'incinération (dioxines) ou le recensement des stocks de déchets toxiques et des moyens adaptés à leur traitement (PCB, pesticides).

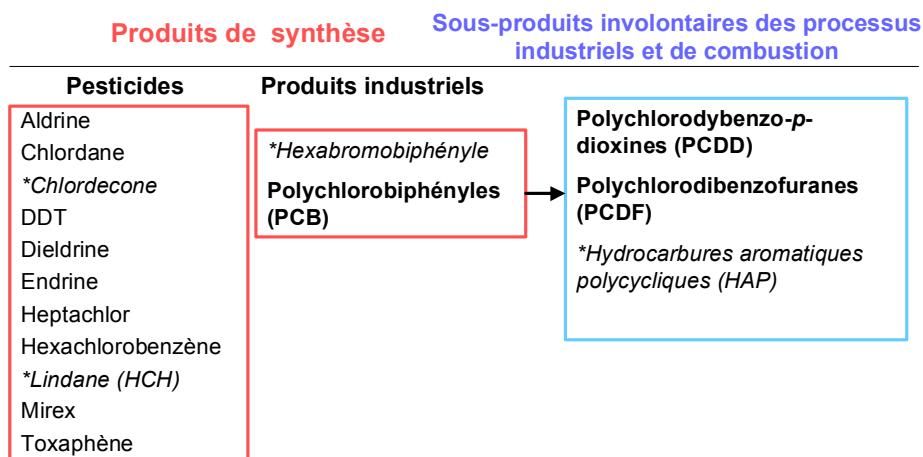


Figure 1 - Liste des POP établie dans le cadre du Programme d'Environnement des Nations Unies (P.E.N.U.) et * de la Commission européenne des Nations Unies.

En France, les premières dispositions relatives aux POP ont été prises vis à vis des composés organochlorés au cours des années 70. La plupart des usages agricoles de pesticides organochlorés ont été interdits en 1972, à l'exception de celui du lindane (autorisé jusqu'en 1998). Les usages dispersifs de PCB utilisés comme additifs dans les produits industrialisés ont été interdits en 1976. Cette mesure étant restée sans effet notable sur leur présence dans l'environnement, leurs emplois ont été ensuite limités en 1986 aux équipements électriques en service et le traitement des déchets a été réglementé. Les émissions atmosphériques de dioxines ou de HAP, lors de processus de combustions industrielles sont également réglementées. Ainsi, pour 1 HAP, le benzo(a)pyrène, la limite horaire d'émission est fixée à 0,5 g depuis un arrêté de 1993, modifié le 2/2/1998 (J.O. 52), pour toutes les installations classées sauf disposition particulière.

Dans le contexte de la directive cadre sur l'eau rédigée par le Parlement Européen, la Commission européenne a proposé d'élargir le recensement des substances prioritaires en établissant une liste révisable de 32 substances ou familles de composés. Cette liste se subdivise en trois catégories : 11 substances dangereuses (dont deux métaux : Cd, Hg), 11 substances prioritaires en cours d'examen et 10 substances ne présentant pas de propriétés de type POP. A noter que les HAP, qui n'étaient assimilés aux POP que dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, sont classés dans les substances dangereuses et répondent aux critères définissant les «toxiques persistants et bioaccumulables».

Dans le cadre du programme *Piren-Seine*, nous nous sommes particulièrement intéressés au devenir des HAP et des PCB, ainsi qu'à celui de résidus de pesticides organochlorés, dont la présence peut encore être associée à des activités urbaines. Ainsi, l'hexachlorobenzène, le lindane, voire d'autres composés organochlorés, comptent, dans leur domaine d'utilisation actuelle ou passée, les traitements antiparasitaires ou antifongiques des bois de charpente.

Exception faite de contaminations d'écosystèmes ou d'intoxications accidentelles de populations humaines par des organochlorés, les désordres écologiques et les problèmes sanitaires dus à leur présence sont pour la plupart méconnus. Pour ces raisons, il est nécessaire de rechercher les niveaux de contamination, de comprendre les processus intervenant dans leur dispersion à court et moyen termes dans l'environnement. Une telle démarche doit permettre d'appréhender l'impact de ces micropolluants à l'échelle des bassins versants, pour aboutir à une politique concertée de gestion des risques.

C'est dans cette perspective, à partir des connaissances acquises sur les POP au cours de la première moitié de la décennie, que se sont orientés les travaux 1998-2001 du *Piren-Seine*.

2. Sources et diffusion non intentionnelles des POP

2.1. Origines des POP

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés organiques, constitués d'au moins 2 noyaux aromatiques, très répandus dans l'environnement. Les principales sources de pollution par les HAP sont anthropiques : combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole), transport routier et fluvial et certaines activités industrielles et fuites de produits pétroliers. Les HAP se trouvent dans les gaz d'échappement et dans les matières particulaires émises par les moteurs à combustion interne, en particulier les moteurs diesel. Contrairement aux PCB, les HAP ont peu d'usage industriel direct à l'exception des composés de faible poids moléculaire, comme le naphthalène, qui interviennent comme intermédiaires de fabrication dans de nombreux secteurs de l'industrie chimique. Certains rejets d'effluents industriels peuvent aussi rejeter des HAP et des dioxines, en particulier avec les eaux de lavage des gaz de combustion (incinérateurs urbains...) Ils sont aussi émis naturellement par les feux de forêts et les éruptions volcaniques. Dans les rivières, ils ont une forte affinité pour les matières particulaires. Leur solubilité dans l'eau varie de 30 mg.L⁻¹ à 0,2 µg.L⁻¹, elle diminue généralement avec l'augmentation de leur masse moléculaire. Les HAP les plus lourds, constitués d'au moins 18 atomes de carbone, sont majoritairement associés aux matières particulaires. Les HAP sont des produits toxiques pour les organismes aquatiques et l'on a mis en évidence chez le rat les propriétés oncogènes de leurs métabolites : trois d'entre eux sont classés par l'International Agency for Research on Cancer (IARC, 1999) comme cancérigènes probables pour l'homme : (benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène et dibenz(a,h)anthracène), et trois comme cancérigènes possibles : (benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et indéno(1,2,3-cd)pyrène), le benzo(a)pyrène étant le composé le plus étudié.

Les PCB rassemblent une classe de 209 congénères. Ce sont des composés formés d'un squelette biphenyle sur lequel sont substitués 1 à 10 atomes de chlore en position variable. Bien que tout nouvel emploi soit interdit depuis le 1^{er} octobre 1985 (Directive 85/467), leur usage persiste notamment dans les anciens matériels électriques. Leur grande rémanence a pour conséquence leur présence dans l'environnement, dans les déchets d'anciennes productions industrielles (plastifiants, lubrifiants, fluides : diélectriques, hydrauliques et caloporteurs) et leur stockage en attente de destruction. Leur solubilité dans l'eau varie de 5,1 mg.L⁻¹ à 0,4 µg.L⁻¹. Elle diminue avec l'augmentation de leur poids moléculaire. Leurs propriétés physico-chimiques favorisent leur transport atmosphérique à longue distance, et des PCB ont été détectés dans des échantillons d'air, d'eau et d'organismes arctiques (Oehme & Ottar, 1984). Les PCB se présentant toujours sous forme de mélange, l'IARC les a classés globalement comme cancérigènes probables. Les PCB sont également des précurseurs de polychlorodibenzodioxines et de polychlorodibenzofuranes (« dioxines »), notamment dans les anciens incinérateurs où les températures et les temps de combustion peuvent être inférieurs à ceux imposés par la législation relative aux incinérateurs. Les mélanges industriels de type Aroclor comportant une centaine de molécules ont été longtemps utilisés comme seul standard de quantification jusqu'à l'adoption par la CEE d'une norme basée sur la somme de 7 congénères représentatifs de la diversité des degrés de chloration (28,52,101,118,138,153,180).

Divers travaux sur le comportement atmosphérique des PCB en Ile-de-France ont permis de mettre en évidence l'existence de sources de volatilisation en centre urbain et en milieu rural. Les PCB peuvent également être émis dans l'air ambiant, comme les HAP à partir du trafic automobile (Figure 2). C'est dans un tunnel autoroutier à Paris qu'ont été mesurées les concentrations maximales de l'ordre de 2 ng.m⁻³ (Σ7 PCB).

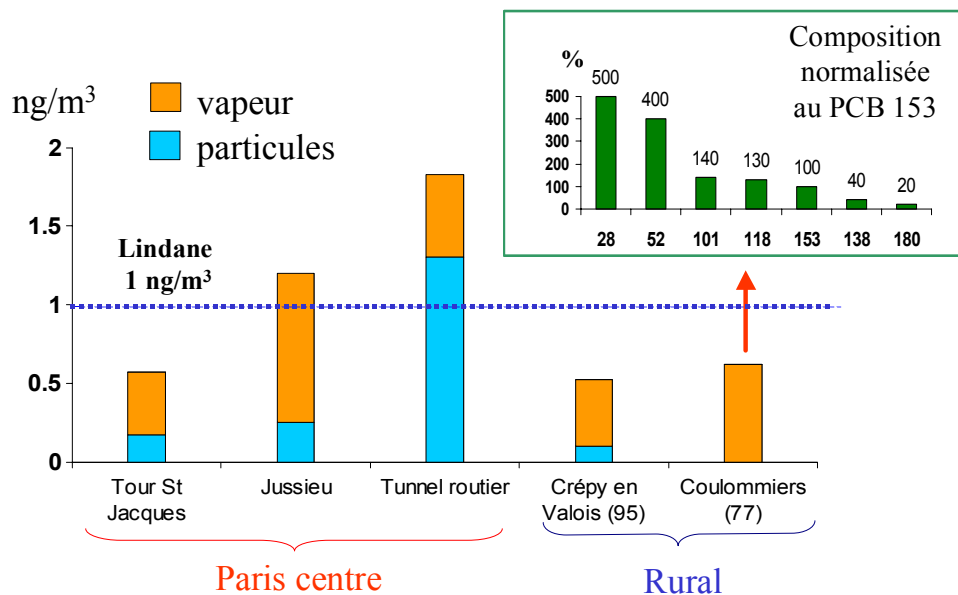


Figure 2 – Concentration et distribution des PCB ($\Sigma 7$) dans l'air ambiant en région Ile de France

Les matériaux et les installations électriques des bâtiments construits dans les années 70 constituent d'autres sources ponctuelles de volatilisation des PCB, ce qui est le cas de la faculté de Jussieu où la concentration au sommet des bâtiments est en moyenne deux fois plus élevée qu'au sommet de la tour St Jacques, respectivement 1,2 et 0,6 ng.m⁻³ (Granier et Chevreuril, 1991). Par contre, en zone rurale, le bruit de fond peut être proche de celui mesuré en ville à l'écart de sources ponctuelles (Chevreuril *et al.*, 1996). Les décharges, les sols contaminés par des boues résiduaires, des produits pétroliers, voire des sédiments de dragage (Bremle, 1997) constituent d'autres sources d'apport par volatilisation.

Il existe une réelle difficulté à caractériser les sources ponctuelles parce que s'y superposent des apports diffus d'importances comparables. Sur une production mondiale de PCB évaluée à 1,2 millions de tonnes en 1988, il a été estimé que seulement 4% auraient été détruits, 30 % déjà dispersés et les deux tiers encore en service ou en décharge. Les préoccupations au niveau mondial concernent ce volume stocké qui peut aboutir dans l'environnement par différents processus : volatilisation, solubilisation, lixiviation, etc... L'inventaire du stock et des moyens de destruction disponibles constitue l'un des enjeux du programme UNEP.

Un décret du 8 février 1987 (décret PCB 87-59) a prédéfini le devenir d'un parc initial de 120.000 transformateurs dont 12.000 pour EDF. Il a été retenu d'autoriser le fonctionnement des installations en bon état jusqu'à leur fin de vie, donc jusqu'à l'actuel et au-delà. Le remplacement de ces transformateurs est en cours et environ la moitié du parc serait remplacé à partir de 2010. Il en serait de même pour les 400.000 condensateurs de moyenne tension dont 160.000 pour EDF. Il faut souligner qu'aucune disposition n'a pu être envisagée pour la récupération des petits condensateurs de basse tension présents dans les tubes fluorescents et les moteurs électriques. La législation a également défini la procédure de traitement des transformateurs pour limiter au maximum les risques de dispersion des PCB à partir des équipements remplacés. Cependant, elle ne permet pas d'éviter des dispersions frauduleuses à partir d'huiles minérales notamment lorsqu'elles sont mélangées à des huiles moteur, voire à des aliments pour volailles (crise des poulets belges contaminés aux dioxines) !.

Parmi les pesticides organochlorés, le lindane (γ hexachlorocyclohexane ou γ HCH) a été le plus utilisé en agriculture depuis que ses propriétés insecticides eurent été découvertes en 1933. C'est à la fin des années 70-80 que le lindane a été utilisé de façon intensive quand l'usage du DDT a été interdit. Il est produit en mélange avec l' α hexachlorocyclohexane ou α HCH, qui est également un de ses produits de dégradation. Le lindane était un agent efficace contre de nombreux parasites des

plantes, appliqué au moment des semis en agriculture, pour traiter les forêts et les jardins, etc... Dans les années 80, 5900 tonnes de lindane étaient utilisées dans le monde et 4000 tonnes dans les années 90. A cause de sa toxicité, l'usage agricole du lindane a été proscrit en France depuis 1999.

L'hexachlorobenzène HCB utilisé comme fongicide sélectif jusqu'en 1972 est surtout un sous-produit d'origine industrielle, produit accidentellement lors de l'incinération de déchets, de synthèses de solvants chlorés, de silicones, de pesticides, etc...

Le dichlorodiphényléthane (pp'DDE) est le premier produit de dégradation du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), insecticide banni dans les pays industrialisés mais encore utilisé dans les pays émergents.

2.2. Les POP dans le bassin versant de la Seine : niveaux de contamination et tendance au cours de la décennie 1990-2000

En Europe de l'Ouest, les réglementations sur les POP successivement mises en place au cours des années 70 et 80 ont entraîné une diminution de la contamination des écosystèmes aquatiques. Durant la période 1973-1988, la contamination de Mollusques du genre *Mytilus* de la côte NW de la Méditerranée a chuté d'environ un facteur 5 en 15 ans : pour l'Aroclor 1254 la concentration moyenne est passée de 2.430 à 527 ng.g⁻¹ de poids sec et pour les composés du DDT de 730 à 130 ng.g⁻¹ de poids sec, mais il n'est pas possible d'établir de tendance évolutive pour les HAP pour cette période (Villeneuve *et al.*, 1999). En France, l'utilisation d'autres insecticides comme le lindane, a perduré jusqu'en 1998 et un stock important de PCB est encore en service dans des milliers d'installations électriques. Sur le bassin versant de la Seine, des zones particulièrement polluées persistent avec des sédiments aux teneurs en HAP et en PCB supérieures à 10.000 µg.kg⁻¹ et 500 µg.kg⁻¹ respectivement. En Seine, les secteurs à forte contamination se situent en aval de l'agglomération parisienne et dans les secteurs industrialisés comme celui de Rouen, dans les zones portuaires et dans les milieux estuariens (Abarnou *et al.*, 2000 ; Tronczinsky *et al.*, 1999). Quelques secteurs des bassins de l'Eure, de La Risle et des petits cours d'eau périurbains de la région parisienne ou de Rouen sont également diversement affectés par ces deux groupes de polluants (AESN, 1997).

2.2.1 HAP

Dans la liste des polluants prioritaires retenus par l'Environmental Protection Agency (EPA), on recense 16 HAP : naphthalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenz(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène. L'acénaphthylène, qui n'est pas détecté par notre méthode chromatographique, ne figure pas dans les résultats. Le vocable HAP totaux concerne donc la somme de 15 composés et lorsqu'il est mentionné Σ14 HAP, le naphthalène est exclu. La présence des 6 composés suivants : fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène et indéno(1,2,3-cd)pyrène, est considérée par une recommandation de la CEE comme significative de la présence d'autres HAP et les niveaux de contamination peuvent être exprimés par la somme de ces six HAP (Σ6).

Sur la période 1995-2001, les teneurs en HAP particulières mesurées sur des prélèvements de matières en suspension recueillies à l'aide de trappes à suspensions dans la Seine, à Paris, et dans la Marne, près de sa confluence avec la Seine, fluctuent de 0,69 à 5,76 µg.g⁻¹ et de 0,13 à 4,65 µg.g⁻¹ respectivement. Ces teneurs évoluent en fonction du débit des rivières et de leur charge en matières en suspension (MES) et donc des conditions hydriques suivant les saisons. Lors de la crue de décembre 1993, les teneurs dans les laisses de crues étaient de 4,76 µg.g⁻¹ à l'amont immédiat de Paris et de 4,4 µg.g⁻¹ pour celles de la Marne à la confluence avec la Seine (Idlafkih *et al.*, 1995). Ces teneurs sont en accord avec celles mesurées dans les sédiments de la Seine en 1991-1992 depuis la confluence avec la Marne jusqu'à Porcheville. Elles variaient de 1,5 à 7,4 µg.g⁻¹ à l'exclusion de pollutions ponctuelles accidentelles (Ollivon *et al.*, 1995).

Les concentrations en HAP totaux de la Seine à Paris et de la Marne, au printemps 1995 à la confluence variaient de 12 à 230 ng.L⁻¹ et de 10 à 540 ng.L⁻¹, respectivement. En septembre 2001 à l'étiage, les concentrations étaient respectivement de 15 et 14 ng.L⁻¹. Durant les crues annuelles à fort débit, on observe une remise en suspension des sédiments déposés antérieurement et la charge en MES de la Seine à Paris peut alors atteindre 300 mg.L⁻¹ (298 mg.L⁻¹ à Paris en février 1990) induisant pendant quelques jours un pic de pollution en HAP important de l'ordre de 1400 ng.L⁻¹. Les plus faibles valeurs ont été observées en période d'étiage, ce qui montre que le ruissellement urbain est la principale voie de contamination des eaux de surface. A l'aval de Paris, pour des teneurs en MES d'environ 12 mg.L⁻¹, les concentrations en HAP sont de l'ordre de 70 ng.L⁻¹. Concernant les poissons de la Seine, les teneurs du muscle de gardon, un cyprinidé (*Rutilus rutilus*), sont plus fortes avant la période de frai. Elles varient suivant les sites et la saison de 6 à 136 µg.kg⁻¹ de poids sec (Blanchard *et al.*, 1999).

2.2.2 PCB

La contamination de l'eau brute de la Seine par les composés organochlorés tendrait à diminuer très lentement passant à Paris pour les Σ7 PCB d'un minimum en étiage d'une quinzaine de ng.L⁻¹ en 1988 à une dizaine de ng.L⁻¹ en 2001, les plus fortes concentrations étant mesurées en début de crue : 650 ng.L⁻¹ au cours des premières heures de la crue du 20/3/1991 (Teil *et al.*, 1998). La contamination des sédiments de la Seine explorée en 1991 et 1992, de la confluence avec la Marne jusqu'à l'aval de la confluence de l'Oise, révélait des teneurs variant de 90 à 900 µg.kg⁻¹ suivant les sites avec en moyenne des teneurs plus élevées en progressant vers l'aval (Carru *et al.*, 1993). Des teneurs similaires de 610 µg.kg⁻¹ sont reportées à l'aval immédiat de Paris (Epinay) en 1996 (Blanchard *et al.*, 1999).

Concernant les poissons de la Seine à Epinay en 1996, les teneurs musculaires chez le gardon variaient, suivant le sexe de l'animal et la saison, de 500 à 2000 µg.kg⁻¹ de poids sec (Blanchard *et al.*, 1999). En 1991, des teneurs de 2500 µg.kg⁻¹ avaient été décrites au même site (Chevreuil *et al.*, 1995). A Poses, on note une diminution des teneurs depuis la campagne de 1991:1870 µg.kg⁻¹ en 1991 (Blanchard *et al.*, 1994) et 870 µg.kg⁻¹ en 1996.

La Figure 3 présente sous forme de schéma un résumé des niveaux de contamination mesurés dans les différents compartiments du fleuve (eau, sédiments, êtres vivants).

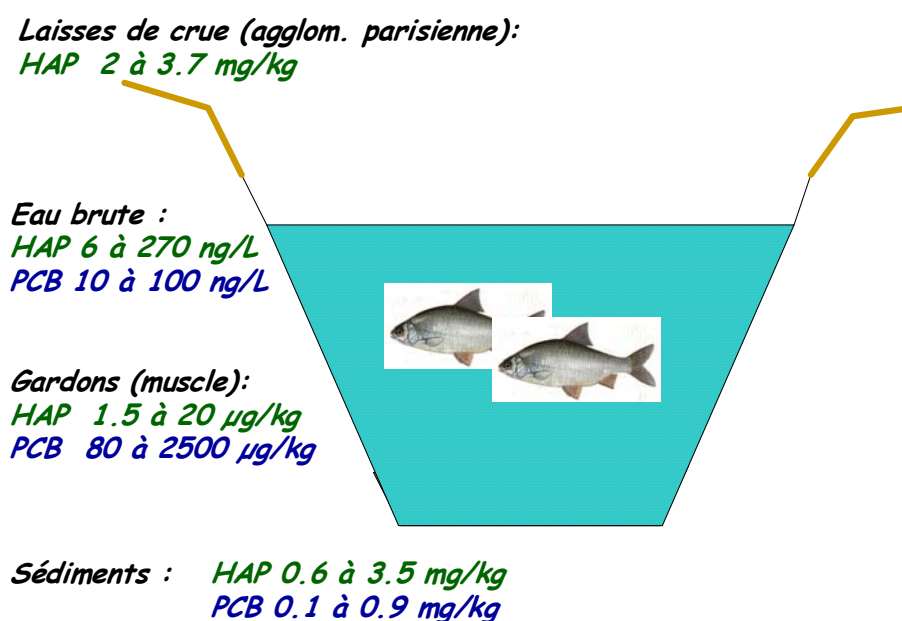


Figure 3 – Niveaux de contamination en HAP (Σ6) et PCB (Σ7) des différents compartiments de la Seine, en région parisienne, mesurés depuis 1990 (teneurs par kg de poids sec).

Malgré des concentrations en PCB inférieures à celles des HAP dans l'eau de la rivière, les teneurs en PCB dans le muscle de poisson sont très élevées soulignant les capacités importantes de bioaccumulation de ces composés.

Les premiers tests effectués sur la contamination des retombées atmosphériques totales à Paris en HAP et PCB ($\Sigma 6$ HAP 25 à 520 ng.L⁻¹ et $\Sigma 7$ PCB 5 à 130 ng.L⁻¹) ont montré que le niveau de contamination était du même ordre de grandeur, voire supérieur à celui de la Seine ($\Sigma 6$ HAP 6 à 270 ng.L⁻¹ et $\Sigma 7$ PCB 10 à 100 ng.L⁻¹), suggérant le rôle important du compartiment atmosphérique dans la dispersion de ces polluants dans le bassin de la Seine. De même, les tests effectués sur les eaux usées arrivant aux stations d'épuration (STEP) ont révélé des teneurs élevées (HAP 150 à 560 ng.L⁻¹ et PCB 20 à 96 ng.L⁻¹) et parfois des bouffées de pollution. Lorsque le réseau est unitaire, la « STEP » reçoit aussi les eaux usées de temps de pluie. Comme sa capacité de traitement est limitée, elle peut constituer une étape de transition des polluants vers le milieu naturel via les effluents et les boues résiduelles valorisées en agriculture.

Les résultats de la troisième phase du *Piren-Seine* concernant ces deux compartiments seront exposés dans les chapitres suivants.

2.3. Rôle du compartiment atmosphérique

L'atmosphère joue un rôle déterminant dans le transport à moyenne ou longue distance de nombreux micropolluants, des métaux (Cd, Cu, Pb, Zn...), ainsi que des POP. Une part importante des herbicides, composés organiques semi-volatils, utilisés par l'agriculture et d'autres secteurs non agricoles, serait également entraînée dans l'atmosphère, principalement par volatilisation au niveau du sol dans des proportions pouvant parfois atteindre 50 à 90 % des quantités appliquées.

Depuis quelques années, l'importance du compartiment atmosphérique comme agent de dispersion des POP a été démontrée (Granier, 1991 ; Eisenreich & Strachan, 1992; Chevreuil *et al.*, 1995). Dès leur émission dans l'atmosphère, les HAP et les PCB se distribuent entre les phases gazeuses et particulaires. Ils sont alors soumis à divers processus de transformation tels que des réactions d'oxydation ou de photolyse et de transfert ou d'élimination par l'intermédiaire des dépôts secs et humides (Figure 4). Une fois déposés, ils peuvent être réactivés et transportés par les masses d'air sur de longues distances et se retrouver dans des sites éloignés. Le transport atmosphérique constitue donc une source importante d'apport de POP aux écosystèmes aussi bien dans les zones proches qu'éloignées des lieux de production. Pour les milieux dits "éloignés", particulièrement distants des activités anthropiques, les apports atmosphériques sont la seule source de contamination. Ainsi, dans les lacs alpestres d'altitude, la présence de HAP a été décelée dans les sédiments récents (Steinberg *et al.*, 1989). La contamination des Grands Lacs par les PCB est l'une des mieux documentée car la plus anciennement étudiée. Eisenreich *et al.* (1981) ont été parmi les premiers à avoir envisagé que les apports en organochlorés à cet écosystème venaient essentiellement de l'atmosphère. De même, la contamination de l'Arctique par les POP résulte essentiellement d'émissions atmosphériques provenant de l'Oural et d'Europe Centrale (Pacyna, 1995).

« Dans les sites les plus anthropisés, l'exposition des populations peut devenir préoccupante. Les HAP, en raison de leur caractère cancérigène constituent les indicateurs les plus représentatifs au plan sanitaire de la composante organique particulaire de l'aérosol atmosphérique. Il n'existe pas encore au niveau européen une norme de qualité de l'air relative aux HAP bien que les HAP fassent partie des polluants à surveiller, visés par la directive cadre N° 96/62/CE du 27 septembre 1996 » (AIRPARIF 2000). Cependant le Conseil Supérieur d'hygiène publique de France (1997) recommande une concentration maximale en BaP dans l'air ambiant de 0,7 ng.m⁻³, avec une valeur cible de 0,1 ng.m⁻³ recommandée précédemment par l'OMS.

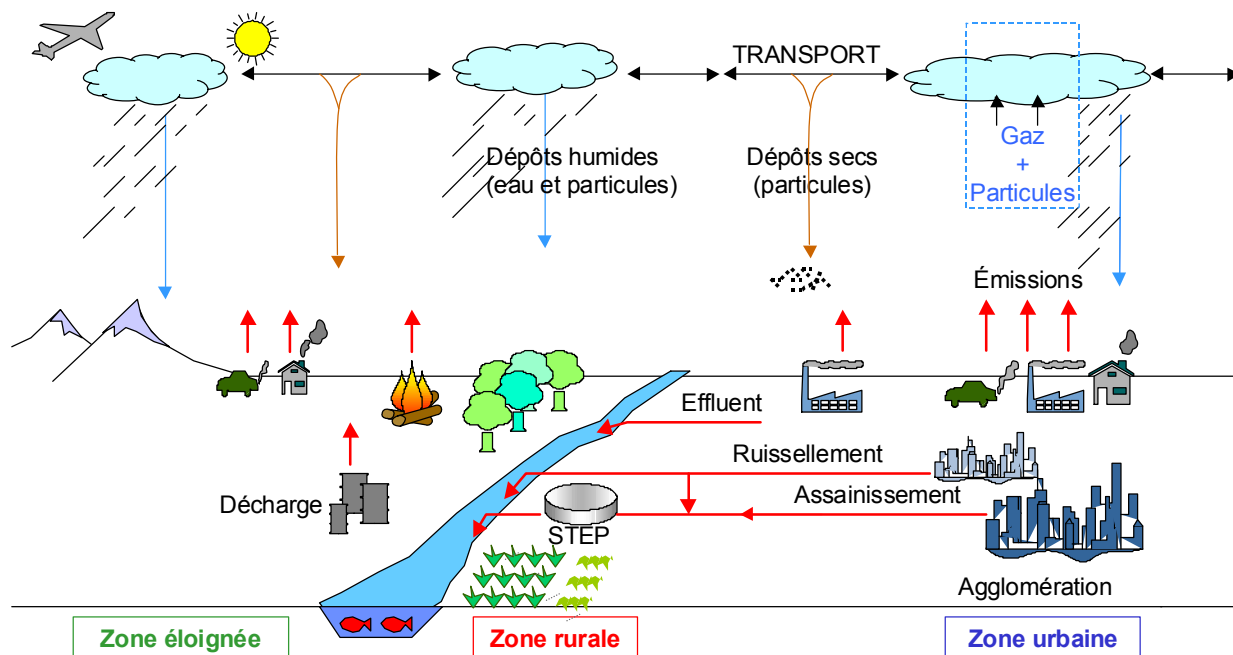


Figure 4 - Schéma de circulation des POP dans l'environnement

Des études réalisées en milieux continentaux (Granier *et al.*, 1992 ; Chevreuil *et al.*, 1995) ont montré que l'atmosphère pouvait être pour les milieux aquatiques, une source de contamination aussi importante que les rejets d'effluents urbains et industriels. Sur le bassin versant de la Seine, des concentrations en PCB dans l'air ambiant, égales ou inférieures à 1 ng.m^{-3} , entraînent des concentrations dans les eaux de pluies au moins équivalentes à celles des eaux de surface. En milieu océanique les apports de POP aux océans par l'atmosphère seraient nettement supérieurs à ceux qui proviennent des fleuves (Tableau 1).

Tableau 1 - Estimation des apports en organochlorés aux océans par l'atmosphère et les fleuves en tonne/an (GESAMP, 1990)

Composé	Fleuves	Atmosphère (%)
Σ HCH	40 à 80	4750 (99)
HCB	4	77 (95)
Dieldrine	4	43 (91)
Σ DDT	4	165 (98)
Chlordane	4	22 (85)
Σ PCB	40 à 80	240 (80)
Total	136	5300 (97)

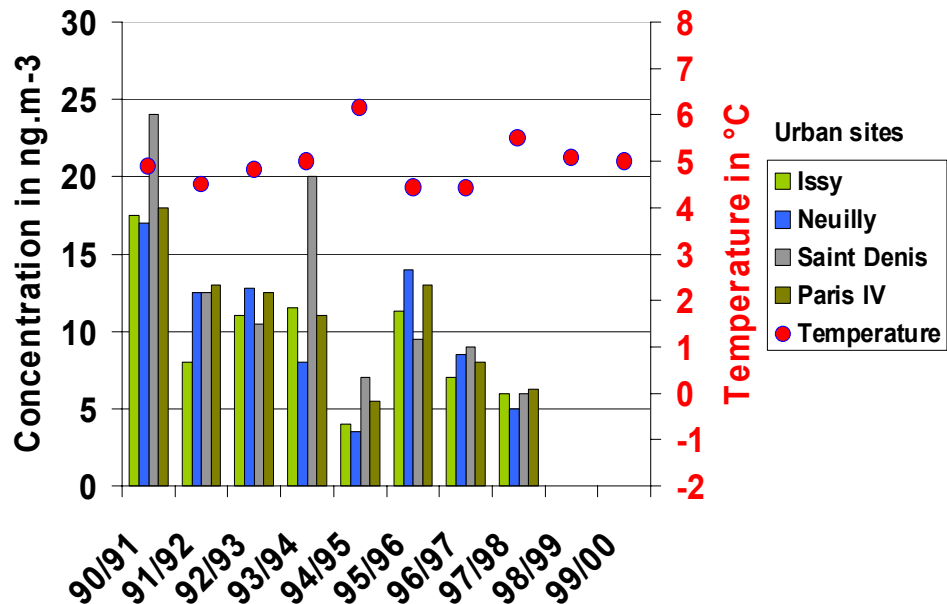
Les PCB sont majoritairement présents dans la phase vapeur avec environ 90 % de la concentration totale (Duinker & Bouchertall, 1989). Dans Paris et la région parisienne, la phase vapeur est toujours majoritaire avec 70 à 80% de la concentration totale, excepté à proximité du trafic automobile où la phase particulaire atteint 70 % ; dans ce cas les particules présentent davantage de composés légers que dans l'air ambiant. En milieu rural, les pointes de pollution dans l'air ambiant et les retombées brutes sont également dues à des apports récents ou locaux par volatilisation, à partir du sol ou de décharges, de composés légers, CB18 à CB 52 : tri à tétrachlorobiphényles (Chevreuil *et al.*, 1996). Chez l'Homme, l'assimilation par la voie respiratoire de POP (HAP, PCB, dioxines...) et de pesticides à partir de la phase vapeur ou d'aérosols particulaires (<1 nm) est actuellement estimée par l'EPA comme la voie de contamination prépondérante par rapport à l'alimentaire. En France, la contamination de la population par les PCB semble relativement uniforme avec une concentration moyenne dans le sang (Σ 7 PCB) de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$, soit un niveau de concentration 5×10^6 supérieur à celui mesuré dans l'air.

3. Contamination atmosphérique

3.1. Niveaux de contamination en centre urbain (air et/ou retombées)

3.1.1 HAP

Depuis 1987, dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air à Paris, le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) mesure régulièrement la contamination de l'air en HAP pour l'association AIRPARIF. Sur 4 sites, à Paris et proche banlieue, le suivi de la somme de 9 HAP associés aux particules pour les 9 dernières années est reporté sur la Figure 5. Si l'on excepte l'hiver 95-96, les teneurs paraissent décroître régulièrement. Cependant, l'évolution des températures moyennes hivernales indiquerait que les teneurs suivent les variations climatiques : les teneurs en HAP dans l'air sont les plus faibles lors des hivers les moins rigoureux, pendant lesquels les émissions dues au chauffage domestique sont moindres. A Neuilly, par exemple, en excluant l'hiver 1990, on a une corrélation inverse de $R^2 = -0.74$ entre la moyenne des teneurs hivernales dans l'air et la température moyenne.



* FTH, PYR, BaA, BeP, BaP, BbF, BkF, BghiP, IcdP

Figure 5 - Evolution de 1990 à 1998 de la moyenne des teneurs en HAP associés aux particules dans l'air de Paris d'octobre à mars, en 4 sites urbains (données A.Person, LHVP 2000) et températures moyennes de la même période

L'hiver, les niveaux sont généralement plus élevés que l'été en raison de l'activité importante des sources fixes (chauffage domestique et industries), de la hausse des émissions automobiles liées au démarrage à froid et de la moindre réactivité chimique de ces composés aux oxydants. En 2000, pour les 9 HAP recherchés, les valeurs moyennes aux sites de fond urbains variaient de 13,6 à 19,4 ng.m⁻³ en hiver et de 5,6 à 7 ng.m⁻³ en été, mais au site « trafic » elles atteignaient 32,7 et 27,1 ng.m⁻³ respectivement. Le fluoranthène et le pyrène représentaient de 67 à 74% des 9 HAP déterminés. Le benzo(a)pyrène variait de 0,15 à 0,28 ng.m⁻³ en moyenne annuelle et atteignait 0,86 ng.m⁻³ à la station « trafic » (AIRPARIF, 2000).

Depuis 1995 des mesures sur des épisodes pluvieux ponctuels à Paris faisaient apparaître des concentrations en HAP très variables, de 75 à 1317 ng.L⁻¹ ($\Sigma 14 = 63$ à 1230 ng.L⁻¹) (Garnaud *et al.*, 1998; Ollivon *et al.*, 1999).

Lors d'un suivi mensuel pendant l'année 1999-2000, une corrélation hautement significative, $R^2 = 0,82$, entre la moyenne mensuelle des mesures sur l'air et les concentrations dans les retombées atmosphériques mensuelles a été observée (Figure 6) mettant en évidence que les retombées sèches et humides sont représentatives de la pollution de l'air.

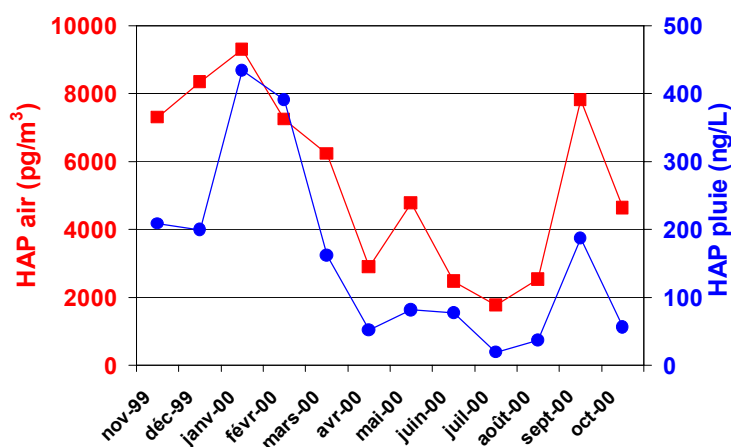


Figure 6 - Concentrations mensuelles des HAP dans l'air (gazeux et particulaire) et dans les retombées atmosphériques totales (sec+ humide) pour $\Sigma 8$ HAP : FTH, PYR, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, IcdP.

Des variations saisonnières ont été observées avec une concentration maximale en HAP totaux en janvier 2000 de 1082 ng.L^{-1} et un minimum de 76 ng.L^{-1} en juillet 2000 ($\Sigma 14 = 995$ et 51 ng.L^{-1}), le benzo(a)pyrène variant de $1,60$ à $47,9 \text{ ng.L}^{-1}$. Les concentrations sont en moyenne, 2 à 3 fois plus fortes en hiver (Figure 7). L'utilisation de combustibles fossiles en hiver pour le chauffage domestique explique l'augmentation des concentrations hivernales des retombées atmosphériques : la corrélation température de l'air - concentration en HAP est significative à 99% ($R^2 = 0,55$ pour les HAP totaux). Quatre composés : phénanthrène, fluoranthène, pyrène et chrysène, représentent 60% du total. Il faut noter que ces concentrations peuvent être beaucoup plus élevées que celles mesurées dans la Seine et la Marne à la même saison.

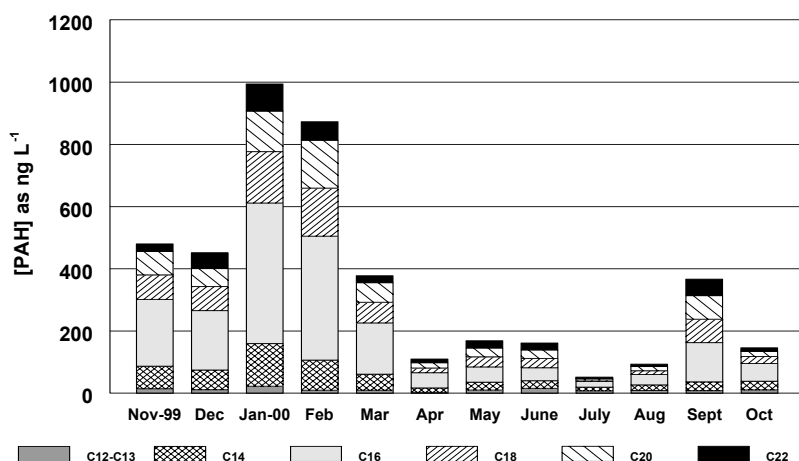


Figure 7 – Concentrations mensuelles en HAP ($\Sigma 14$) dans les dépôts totaux (secs + humides). Les HAP sont classés par nombre de carbones croissant. C12-C13 = acénaphthène (ACE) + fluorène (FLU); C14 = phénanthrène (PHE) + anthracène (ANT); C16 = fluoranthène (FTH) + pyrène (PYR); C18 = benzo(a)anthracène (BaA) + chrysène (CHR); C20 = benzo(b)fluoranthène (BbF) + benzo(k)fluoranthène (BkF) + benzo(a)pyrène (BaP); C22 = dibenz(a,h)anthracène (DahA) + benzo(g,h,i)pérylène (BghiP) + indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP).

3.1.2 PCB

Sur le même suivi mensuel, 19 PCB ont été dosés dont les 7 congénères de la Directive Européenne : 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

Les profils de répartition des 7 congénères sont très variables au long de l'année. Cependant, durant les mois chauds, la proportion des congénères les moins chlorés (28 et 52) augmente (Figure 8). Les températures de l'air et les concentrations en PCB des retombées atmosphériques totales ne sont pas ici corrélées alors qu'elles le sont pour les concentrations dans l'air ambiant. (Villeneuve, 1986).

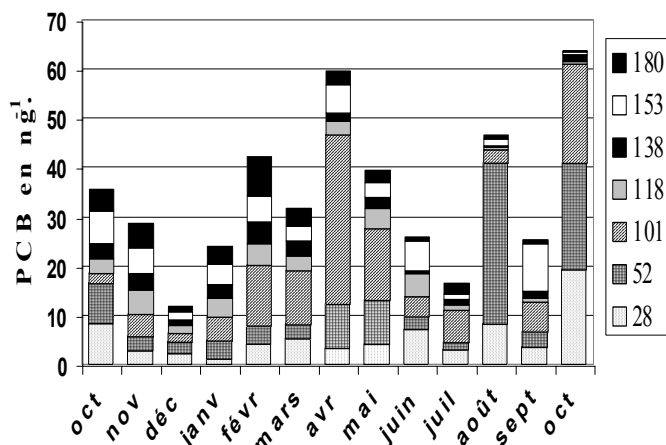


Figure 8 – Concentrations mensuelles en PCB ($\Sigma 7$) dans les dépôts totaux (secs + humides) à Paris en 1999-2000.

Le niveau moyen de contamination en ($\Sigma 7$) PCB des retombées atmosphériques à Paris (35 ng.L⁻¹ en 2000) est relativement stable depuis 12 ans ; il était de 40 ng.L⁻¹ en 1988 (Granier *et al.*, 1992).

L'évolution pluriannuelle de la contamination des retombées atmosphériques à Paris a été établie à partir des mesures effectuées dans des retombées totales, comprenant les dépôts secs et humides, depuis 1995 pour les HAP et 1986 pour les PCB. La Figure 9 présente les variations extrêmes des concentrations.

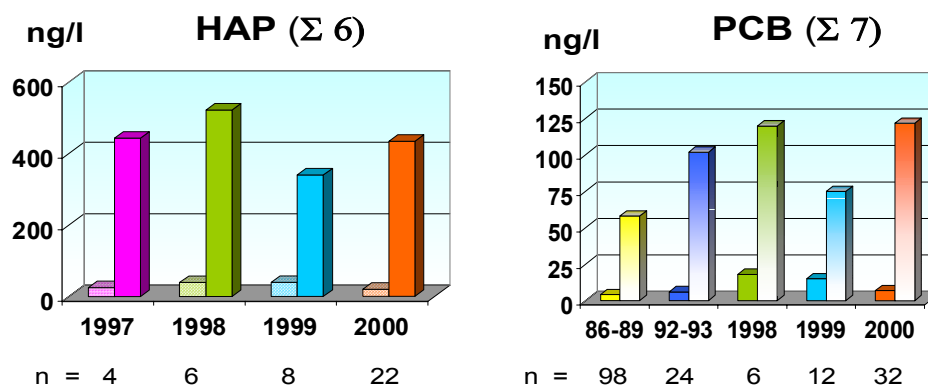


Figure 9 - Evolution pluriannuelle des concentrations en HAP($\Sigma 6$) et PCB($\Sigma 7$) dans les retombées atmosphériques totales à Paris (minima et maxima observés avec le nombre n d'échantillons correspondant).

3.1.3 Lindane, HCB et pp'DDE

Le lindane (γ hexachlorocyclohexane) est un insecticide interdit en aérosol depuis 1972 et totalement interdit depuis janvier 1999, en France. Jusqu'en 1999, année de l'interdiction, les concentrations mesurées dans l'air et les retombées atmosphériques variaient peu. Dans une région agricole près de Colmar, au printemps 1993 des concentrations dans l'air de 0,75 à 1,5 ng.m⁻³ ont été mesurées (Sanusi *et al.*, 2000). En Ile-de-France, de 1986 à 1993, les concentrations moyennes dans l'air étaient de l'ordre de 1,5 ng.m⁻³ avec des concentrations maximales au printemps de 2,7 ng.m⁻³ (Granier & Chevreuril 1997).

Les concentrations moyennes de α HCH et HCB dans l'air étaient comprises entre 50 et 300 pg.m⁻³, celles de pp'DDE restant inférieures à 30 pg.m⁻³.

Dans les retombées atmosphériques, les mêmes variations saisonnières ont été observées. A Paris la concentration moyenne du lindane a diminué de 29 ng.L^{-1} en 1986 (Chevreuil et al., 1989) à 15 ng.L^{-1} en 2000 (Teil *et al.*, soumis). En avril 2000, on observe (Figure 10) un pic de pollution ($28,6 \text{ ng.L}^{-1}$) mais ce pic est beaucoup plus faible que le maximum mesuré dans les retombées à Paris en 1992-1993 (130 ng.L^{-1}).

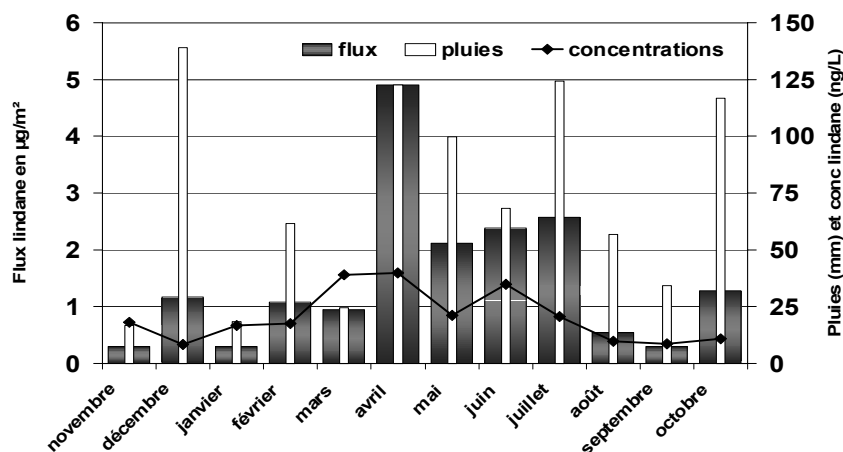


Figure 10 - Evolution annuelle des concentrations en lindane dans les retombées atmosphériques totales à Paris, de novembre 1999 à octobre 2000

3.2. Variabilité spatio temporelle de la contamination des retombées en Ile-de-France et à l'échelle inter-régionale

En complément des mesures effectuées sur les retombées à Paris en 1999-2000, 5 sites de collectes ont été échantillonnés sur une transversale Ouest-Est suivant l'orientation des vents dominants (220 à 275°) et près de stations météorologiques : Ouessant ($48^\circ 28' \text{N}$ - $5^\circ 03' \text{W}$), Pleumeur-Bodou ($48^\circ 46' \text{N}$ - $3^\circ 31' \text{W}$), Paris ($48^\circ 49' \text{N}$ - $2^\circ 29' \text{E}$), Coulommiers ($48^\circ 50' \text{N}$ - $3^\circ 00' \text{E}$), Eclaron-lac du Der ($48^\circ 32' \text{N}$ - $4^\circ 45' \text{E}$), Abreschviller ($48^\circ 37' \text{N}$ - $7^\circ 05' \text{E}$) (Figure 11). Au total, 85 échantillons hebdomadaires ont été analysés d'octobre 99 à octobre 2000.

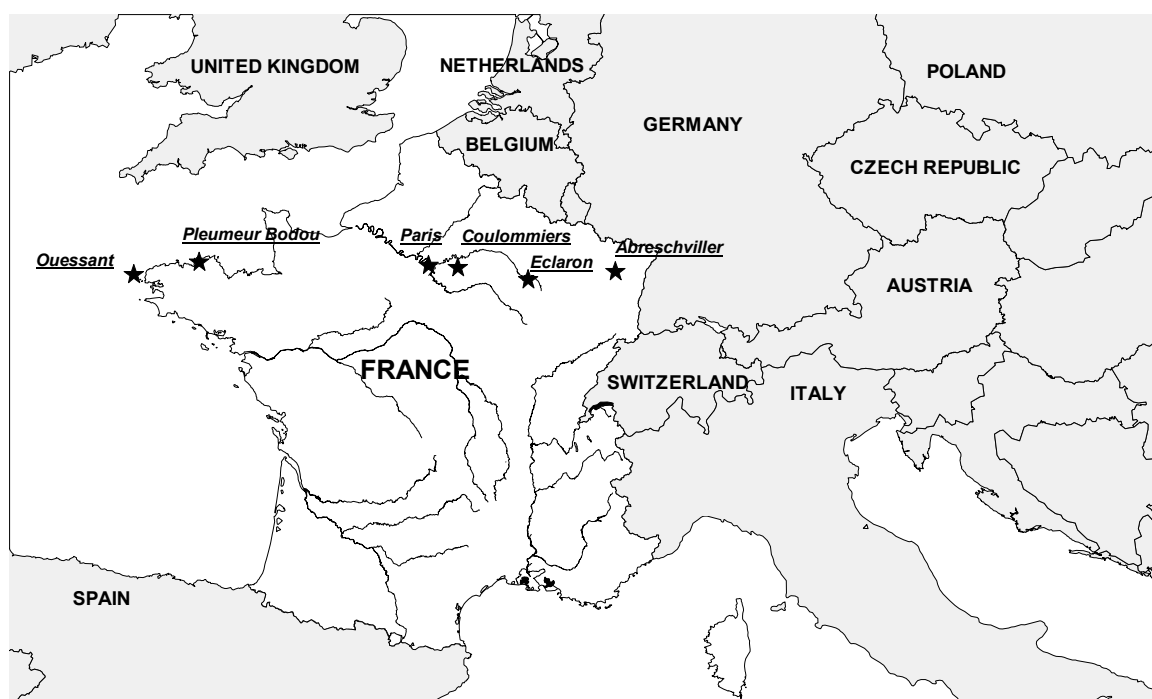


Figure 11 - Localisation des sites de collecte des retombées atmosphériques.

3.2.1 HAP

Comme décrit précédemment pour le site de Paris, la saison et la température influent sur les teneurs en HAP dans l'air et dans les retombées. De plus, en saison froide, le coefficient de lessivage atmosphérique augmente (Bamford *et al.*, 1999). Deux périodes ont donc été distinguées en fonction de la température et l'échelle des concentrations mesurée est présentée Figure 12 pour la somme des 6 HAP.

Pour une même période de collecte, les concentrations ($\Sigma 14$) des retombées à Paris sont de 5 à 20 fois plus fortes que celles des stations éloignées. Durant la période froide, quand la température n'excède pas 12°C, la concentration moyenne à Paris était de 221 ng.L⁻¹. A Coulommiers, l'impact de Paris était détectable avec une concentration moyenne de 85 ng.L⁻¹, mais cet impact n'était plus perceptible aux sites plus orientaux (25,3 ng.L⁻¹ and 29,6 ng.L⁻¹ en moyenne à Eclaron et Abreschviller respectivement).

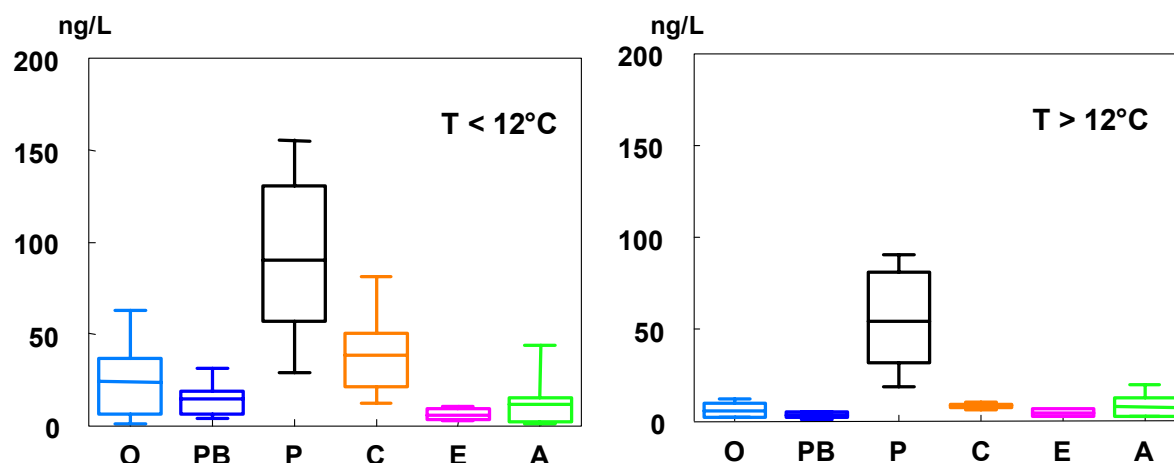


Figure 12 - Concentrations en HAP ($\Sigma 6$) des retombées totales hebdomadaires en périodes froide et tempérée. Les boîtes montrent l'écart entre le 25^e et le 75^e percentile. Les moustaches à l'extérieur des boîtes indiquent les 5^e et 95^e percentiles des données. Les lignes horizontales à l'intérieur indiquent les valeurs médianes. (O) Ouessant ; (PB) Pleumeur-Bodou; (P) Paris-Jussieu; (C) Coulommiers; (E) Eclaron; (A) Abreschviller

Quand les températures dépassent 12°C, la même tendance a été observée avec des niveaux de concentration plus bas. Les concentrations moyennes diminuent de Paris vers l'Est, soit 124 ng.L⁻¹, 19,8 ng.L⁻¹, 12,3 ng.L⁻¹, 14,9 ng.L⁻¹. Les concentrations en hiver sont en moyenne 2 à 3 fois plus fortes qu'en été, en relation principalement avec le chauffage.

Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles décrites à Los Angeles et sa banlieue, en hiver, dans des sites identiques : 250 ng.L⁻¹, 35 ng.L⁻¹, 27 ng.L⁻¹ en sites urbain, semi-rural et rural (Kawamura and Kaplan, 1986). En zone urbaine à différentes saisons, Leuenberger *et al.* (1988) observent en Suisse des concentrations de 210 ng.L⁻¹ au printemps, 130 ng.L⁻¹ en été, 590 ng.L⁻¹ en hiver. En 1996, l'IADN rapporte des concentrations moyennes annuelles dans les précipitations à Chicago de 775 ng.L⁻¹.

Comme nous l'avons observé pour les retombées à Paris, les 4 composés prédominants : phénanthrène, fluoranthène, pyrène and chrysène, représentent de 62 à 71% du total. Les 6 HAP cancérigènes constituent en moyenne 19 % du total, dont 3 % pour le benzo(a)pyrène. A Pleumeur-Bodou, les composés en C22 ont été détectés essentiellement par vents d'Est. Lorsque les vents étaient établis à l'Ouest, de Paris à Abreschviller, le pourcentage de composés les plus lourds (en C22) diminuait, alors que celui des composés les plus légers (en C13) augmentait.

Paris, le site le plus pollué, présente des concentrations dans les retombées de 4 à 20 fois plus élevées qu'aux sites côtier, rural et forestier, mettant nettement en évidence l'influence des activités anthropiques de l'agglomération parisienne. Les plus fortes concentrations sont observées en période froide de novembre à mars, période de fonctionnement du chauffage et de moindre ensoleillement.

Les concentrations en HAP diminuant proportionnellement à la distance depuis la principale source de pollution (agglomération parisienne), des courbes d'évolution des dépôts ont été établies de la forme $y = a x^{-1+b}$, où le coefficient « a » dépend des teneurs à la source, et le coefficient « b » des propriétés physico-chimiques de chaque composé et des conditions météorologiques. Sur la Figure 13 sont présentées les courbes d'évolution des dépôts pour les 4 composés majoritaires ainsi que le benzo(a)pyrène, sur un échantillon hebdomadaire. On observe que plus la pression de vapeur diminue, plus le coefficient b diminue. Les composés les plus lourds, moins volatils, principalement associés aux aérosols, se déposeraient les premiers tandis que les plus légers seraient transportés en phase gazeuse sur de plus longues distances.

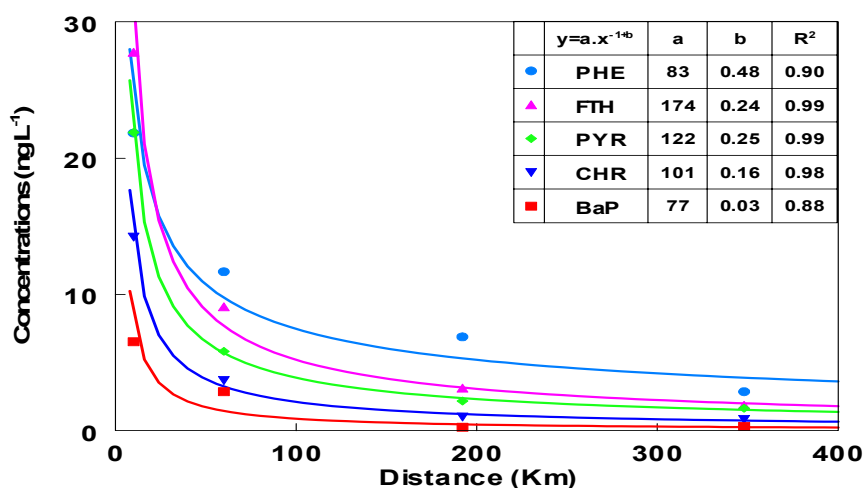


Figure 13 - Evolution des dépôts de HAP en fonction de la distance à Paris pendant la semaine du 2 au 10 octobre 2000

Par ailleurs, comme les sources de HAP sont essentiellement anthropiques, les concentrations dans les retombées totales ont pu être corrélées avec les densités de population estimées à chaque site (densité de population des départements pour les sites de province) (Figure 14).

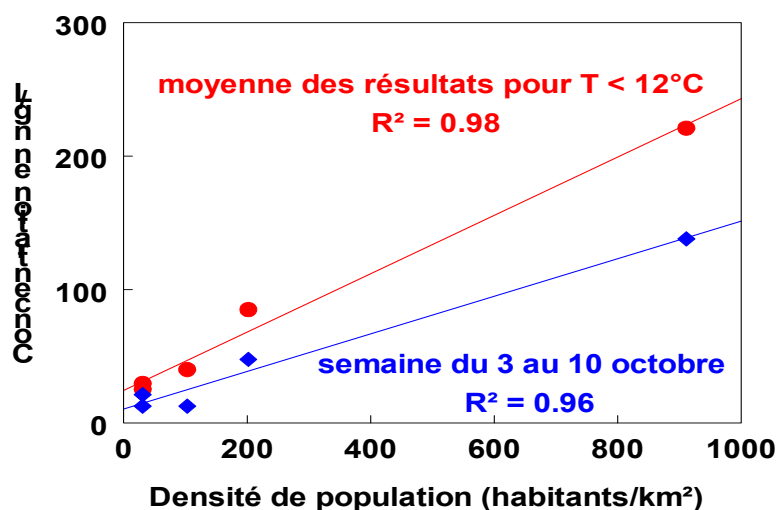


Figure 14 – Corrélation des concentrations en HAP dans les retombées atmosphériques totales avec la densité de population aux différents sites

Les concentrations en HAP observées à chaque site sont liées aux deux facteurs, dispersion et densité de population. Il serait souhaitable ultérieurement d'échantillonner dans des zones à densité de population intermédiaire (environ 500 habitants/km²).

3.2.2 PCB

Sur la transversale étudiée, les concentrations en PCB des retombées atmosphériques, exprimées en équivalent Aroclor, varient de 9 à 120 ng.L⁻¹ ($\Sigma 7$ de 50 à 435 ng.L⁻¹) suivant le site (Figure 15).

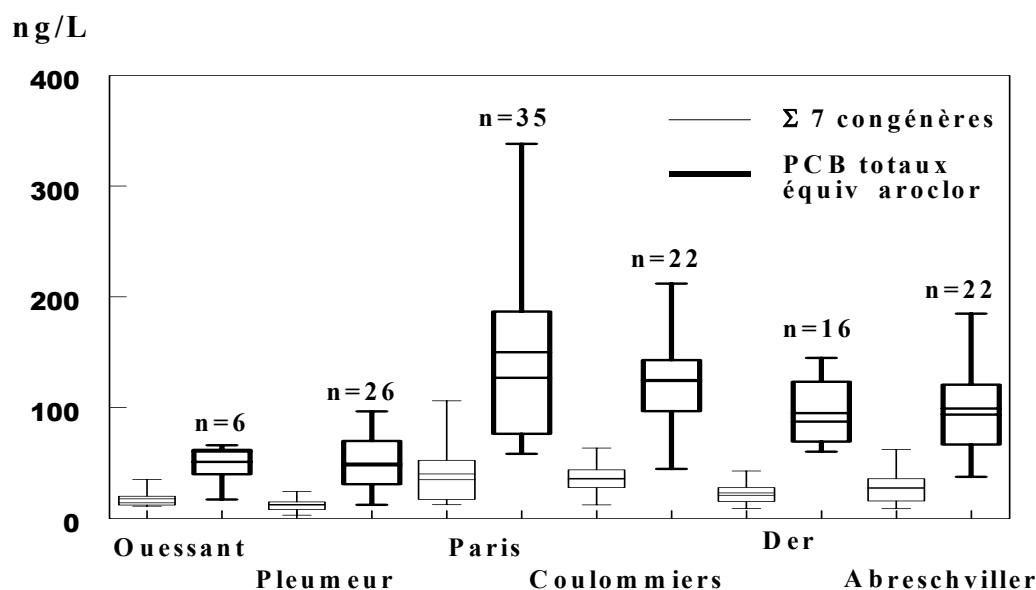


Figure 15 - Distribution des concentrations en PCB en ng.L⁻¹ (en équivalent Aroclor et $\Sigma 7$ norme CEE) dans les retombées atmosphériques aux six sites, d'octobre 1999 à septembre 2000).

Les sites à l'ouest sont peu pollués et les valeurs peu dispersées : médianes et moyennes proches de 13 ng.L⁻¹ ($\Sigma 7$ PCB). La gamme des concentrations à Paris est la plus étendue, variant de 7 à 122 ng.L⁻¹. A Coulommiers elle varie de 7 à 69 ng.L⁻¹. Cependant les médianes des concentrations sont identiques à ces deux sites (36 ng.L⁻¹) et elles diminuent légèrement en progressant vers l'est : 21 et 27 ng.L⁻¹ respectivement au Lac du Der et à Abreschviller. Ces niveaux de concentrations sont élevés pour des sites ruraux, voire forestier (particulièrement Abreschviller). Les plus faibles valeurs mesurées à Pleumeur Bodou (10 ng.L⁻¹) sont en accord avec les données de Dickhut & Gustafson (1995) pour une zone rurale aux Etats-Unis.

Les profils de répartition des différents congénères de PCB normalisés en pourcentage du congénère 153 aux différents sites présentent de grandes similitudes, excepté à Abreschviller où les congénères 28 et 52 sont beaucoup plus abondants. Cette particularité n'a pas encore trouvé d'explication probante mais la très forte proportion de PCB peu chlorés suggère une origine diffuse, peut-être après volatilisation à partir de décharges ou sites de stockage (Figure 16).

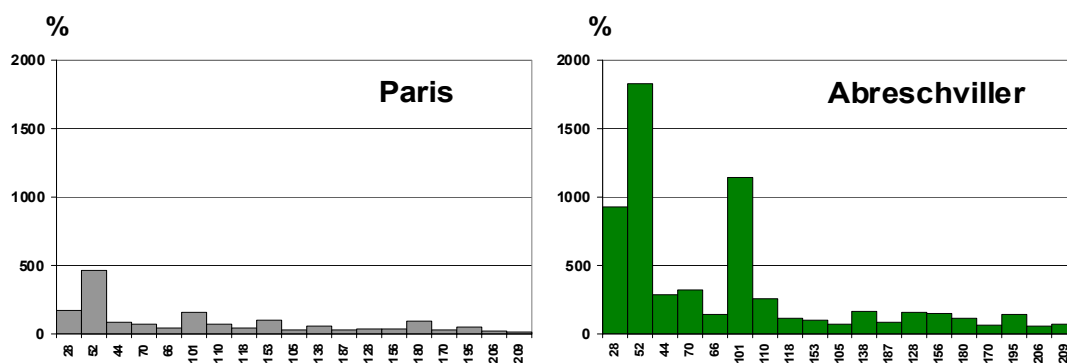


Figure 16 - Répartition de chaque congénère en % du congénère 153, à Paris et à Abreschviller.

3.2.3 Pesticides organochlorés

L'évolution spatiale des concentrations des retombées atmosphériques en γ HCH est représentée Figure 17. Les retombées atmosphériques des sites agricoles de Coulommiers et Eclaron-Der, où le lindane a été le plus utilisé antérieurement, sont les plus contaminées.

L' α hexachlorocyclohexane (α HCH) est le principal sous-produit de dégradation du γ HCH. A Paris et Coulommiers le rapport α HCH/ γ HCH est inférieur à celui des autres sites indiquant une utilisation plus récente de γ HCH. Les valeurs les plus faibles <0,07 ont été généralement observées de fin mars à début mai à l'ensemble des sites.

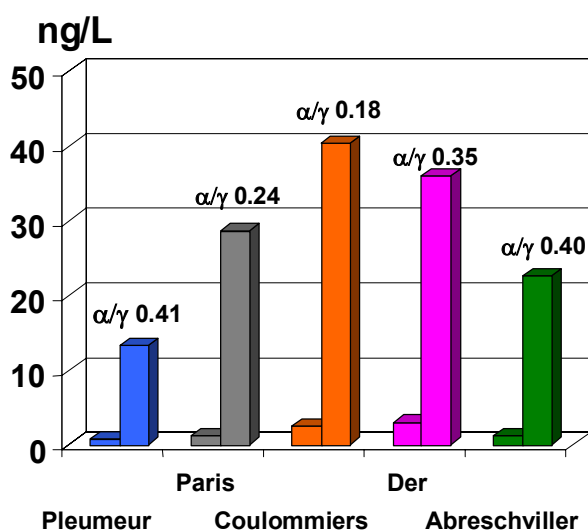


Figure 17 - Evolution des concentrations (mini et maxi) des retombées atmosphériques totales en lindane, de novembre 1999 à octobre 2000, et rapport α/γ HCH.

Ceci montre que malgré l'interdiction totale du lindane en agriculture, il existe encore des possibilités d'émission atmosphérique qui proviendraient soit de sols contaminés, soit d'usages prohibés. D'une façon générale les concentrations ont diminué de façon significative depuis l'application des mesures d'interdiction. A Coulommiers, les concentrations sont réduites environ d'un facteur 10 par rapport à 1992-1993 où le maximum mesuré atteignait 350 ng.L⁻¹.

4. Transfert des polluants organiques persistants en agglomération parisienne. Qualité des rejets et assainissement urbain

La contamination par les POP (HAP et PCB) des boues issues du traitement des eaux usées, est soumise à des normes très strictes pour l'épandage agricole (Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages des boues sur les sols agricoles pris en application du décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées (voir Tableau 7 page 28). En effet, les boues peuvent constituer un intermédiaire de dispersion des contaminants via la surface des sols vers les différents compartiments de l'environnement dont la chaîne trophique (Klöpffer, 1996).

La contamination des boues par les HAP (Σ 15 composés) est environ 6 fois plus élevée que par les PCB (équivalents Aroclor) (Blanchard *et al.*, 2001) malgré des rendements d'épuration de la STEP plus élevés pour les HAP (98 %) que pour les PCB (75 %).

Le comportement des POP en réseau d'assainissement a été étudié depuis les chambres d'accumulation qui collectent des eaux de ruissellement jusqu'aux eaux usées épurées et aux boues résiduaires.

Parmi les facteurs susceptibles d'influencer la contamination des boues figurent la diversité des apports aux collecteurs drainant le réseau parisien : eaux usées domestiques et industrielles, eaux de ruissellement, et les conditions météorologiques. La contamination des dépôts en réseau d'assainissement a été suivie en relation avec les secteurs drainés. Pour réaliser cette étude, divers partenaires (SIAAP, Ville de Paris) ont fourni des données permettant d'avoir une approche globale de l'évolution des POP en zone urbaine.

Le devenir de ces contaminants au cours des processus mis en œuvre dans la STEP de Seine Aval a été étudié et les flux entrant dans la STEP ont été comparés aux teneurs dans les boues au stade ultime du traitement. La localisation des 5 émissaires collectant les eaux usées de la région parisienne vers la station Seine-Aval est présentée Figure 18.

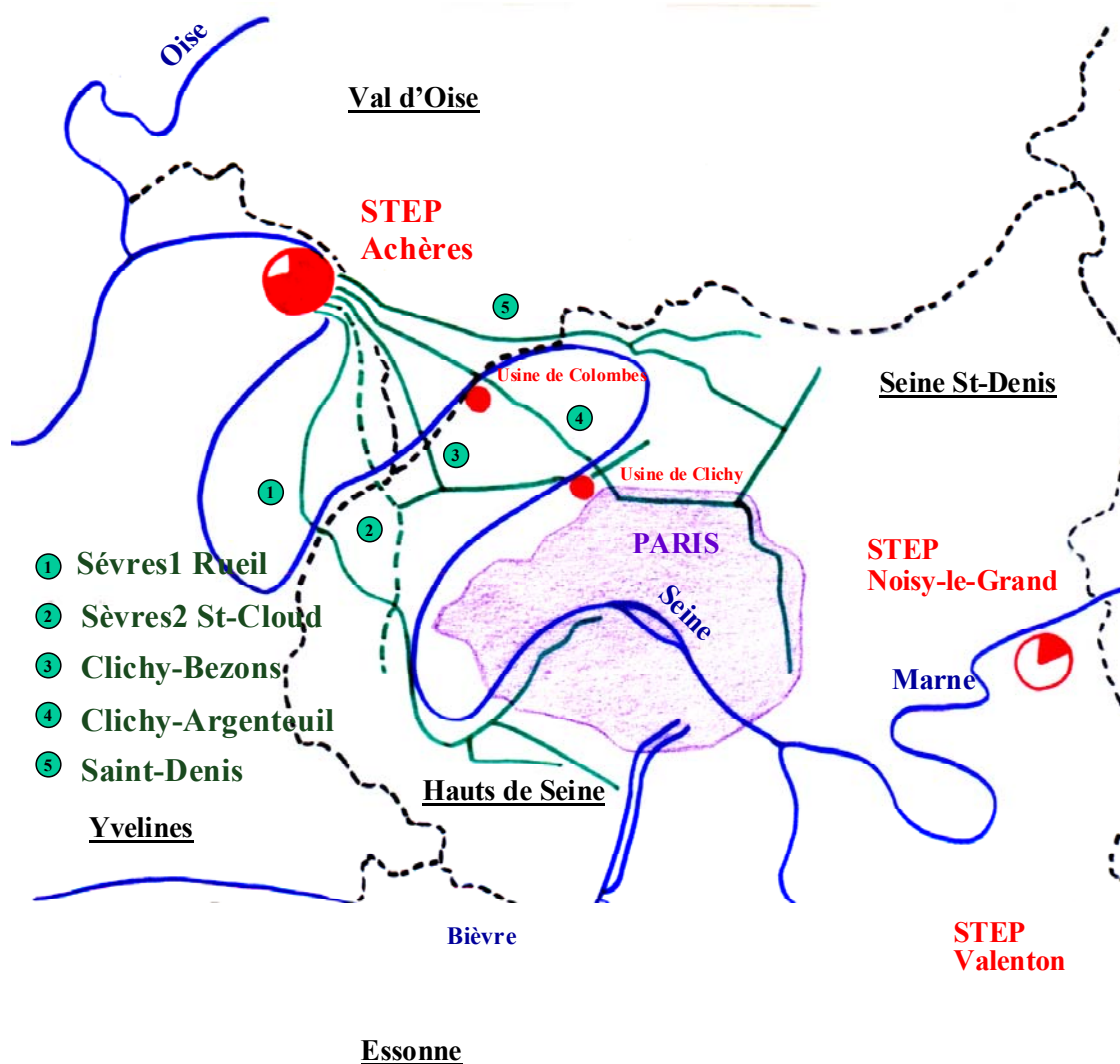


Figure 18 - Réseau unitaire de Paris à Seine-Aval

4.1. Dépôts en réseau

4.1.1 Chambres d'accumulation

Les chambres d'accumulation (n=23, pour 1999 et 2000) correspondent à l'arrivée des eaux de ruissellement provenant de zones locales particulières (Figure 19). Leurs volumes varient de 5 à 60 m³.

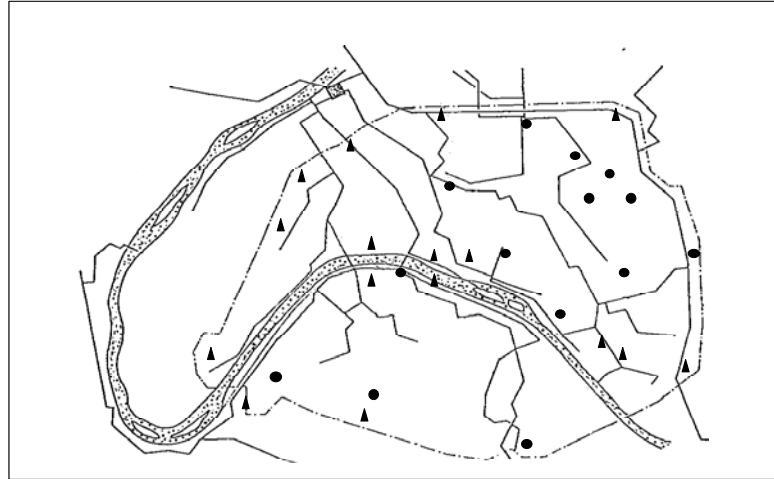


Figure 19 - Localisation des chambres d'accumulation ● et des bassins de dessablage ▲ étudiés dans Paris intra-muros.

La contamination des boues des chambres d'accumulation permet d'évaluer la contribution relative de différentes zones à circulation rapide. Les résultats indiqués sur la Figure 20 montrent les valeurs moyennes des teneurs en HAP (6,7-13,5 mg.kg⁻¹) sur l'ensemble de la période d'étude, les zones en tunnel présentant des valeurs plus importantes que les voies découvertes. Bris *et al.* (1999) à Paris (11^{ème}) ont rapporté des valeurs comparables pour des particules provenant du lessivage de la chaussée. Le rapport PYR/FTH a été calculé. Selon les cas, il varie de 1,2 à 1,5 ce qui correspond à la « signature » caractéristique des gaz d'échappement des véhicules à moteur et est en accord avec les données de la littérature : 1,4 pour Giger & Schaffner (1978) dans des gaz d'échappement de moteurs à essence, 1,2 pour Ollivon *et al.* (1999) dans les poussières d'un parking situé au centre de Paris et 1,7 pour Masclat *et al.* (1986) dans l'air d'un parking parisien. On n'observe pas de relation entre le niveau de contamination des boues et l'intensité de la circulation automobile.

Concernant les PCB, les valeurs sont beaucoup plus faibles, assez inconstantes et également sans lien avec l'intensité du trafic. Les teneurs dans les chambres d'accumulation (50 à 650 ng.g⁻¹ pour $\Sigma 7$) sont comparables à celles des agrégats de poussières de rues : 15 à 425 ng.g⁻¹ à New-York (Loganathan, 1997). Des huiles minérales contaminées parfois introduites dans des mélanges de lubrifiants moteurs peuvent aussi constituer des sources importantes de PCB : 35 $\mu\text{g.g}^{-1}$, en équivalents Aroclor (Lulek, 1998).

Les profils de répartition des différents congénères indiquent nettement une prépondérance des PCB les plus chlorés qui présentent une plus grande affinité pour les particules tandis que la somme des PCB légers : 28 (3Cl)+52 (4Cl)+101 (5Cl) est inférieure à 28 % de l'ensemble. Globalement, il apparaît que les apports au réseau en HAP ($\Sigma 6$) qui proviennent des processus de combustion sont 25 fois plus élevés que ceux des PCB ($\Sigma 7$). Les teneurs moyennes des HAP et des PCB de ces bassins ont toujours été situées en-dessous des seuils de tolérance requis pour les boues des stations d'épuration. En revanche, les valeurs individuelles ont dépassé 8 fois ce seuil pour les HAP et 4 fois pour les PCB, sans qu'il ait été toutefois possible de relier ces dépassements à une nature particulière de la chaussée.

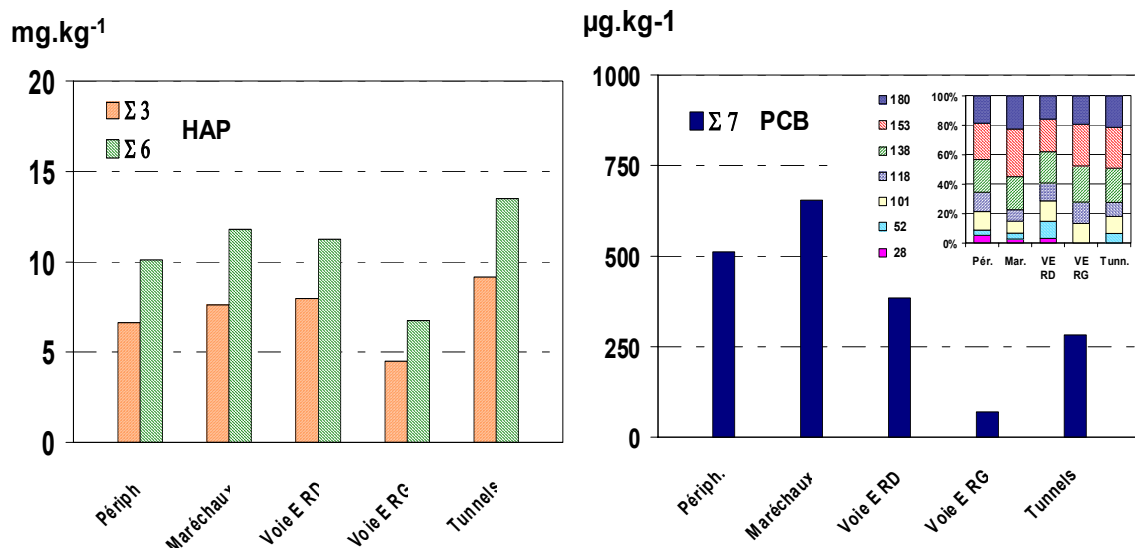


Figure 20 - Evolution des HAP (Σ (FTH+BaP+BbF) et $\Sigma 6$) et des PCB ($\Sigma 7$) dans les chambres d'accumulation (5 à 60 m³).

4.1.2 Bassins de dessablage

Les bassins de dessablage (n=15 pour 1999 et 2000) ont également été étudiés. La contamination des boues qui en sont issues, correspondent au passage des eaux usées de zones plus vastes et donc plus hétérogènes (Figure 19). Leurs volumes varient de 40 à 210 m³. Les boues issues des bassins de dessablage indiquent à une échelle plus vaste, en plus du ruissellement, la contamination apportée par les effluents domestiques et industriels pendant l'année 2000.

Les teneurs en HAP ($\Sigma 15$) s'échelonnent de 5 à 75 mg.kg⁻¹ poids sec sans relation avec la matière organique (5 à 25 % du poids sec). Les valeurs maximales sont enregistrées aux stations Kossuth, Convention et Turbigio (la plus contaminée). Ces valeurs sont jusqu'à cinq fois supérieures à celles rencontrées dans les chambres d'accumulation (15 à 30 mg.kg⁻¹).

4.2. Hétérogénéité de la contamination des eaux usées et des boues

4.2.1 Emissaires d'entrée à la station Seine Aval

Les collecteurs d'eaux usées rassemblent les apports domestiques et industriels auxquels s'ajoutent les eaux de chasse du réseau, les eaux de ruissellement provenant des pluies et du lessivage des chaussées et des toits. Les particules atmosphériques déposées par temps sec sont très chargées en polluants au-dessus des zones urbanisées (Offenberg & Baker, 1997).

Une étude préliminaire des eaux usées arrivant aux différentes stations d'épuration du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) avait montré que l'émissaire Clichy Argenteuil était le plus pollué par temps de pluie (Teil *et al.*, 2000). Les concentrations atteignaient 5235 ng.L⁻¹ ($\Sigma 15$) dont 1010 ng.L⁻¹ pour $\Sigma 3$ HAP (FTH, BbF, BaP). Dans les contrôles hebdomadaires effectués par le SIAAP, cet émissaire apporte toujours les effluents les plus pollués : 91 ng.L⁻¹ en moyenne pour $\Sigma 3$, variant de <1 ng.L⁻¹ à 447 ng.L⁻¹, suivi par l'émissaire Clichy Bezons : 91 ng.L⁻¹ en moyenne, variant de <1 ng.L⁻¹ à 315 ng.L⁻¹, mais dans l'émissaire de Rueil, qui draine une zone relativement résidentielle, les concentrations des eaux usées ont atteint 415 ng.L⁻¹.

Les flux de HAP dans les cinq émissaires sont présentés sur la Figure 21. Dans l'ensemble, les flux maximaux correspondent aux mois où le chauffage domestique est le plus important (mois d'hiver). Réciproquement, les flux entrants d'avril à septembre sont 10 à 20 fois plus bas.

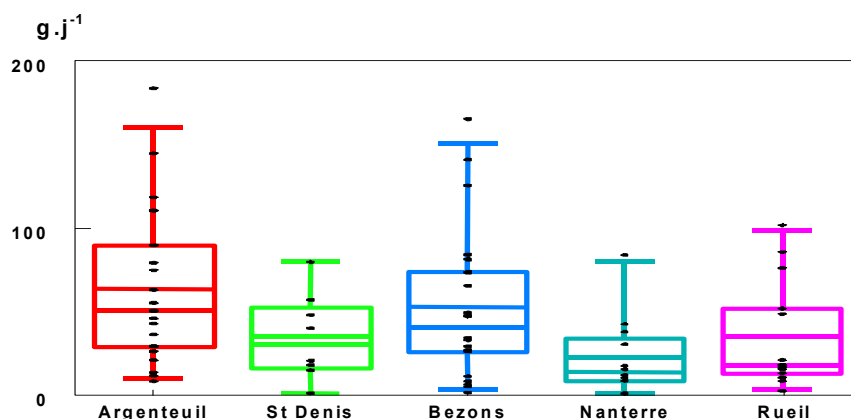


Figure 21 - Flux de HAP ($\Sigma FTH + BbF + BaP$) dans les cinq émissaires arrivant à Seine-Aval.

L'émissaire Clichy Argenteuil se distingue par des flux plus élevés en relation avec la zone drainée au Nord de Paris où l'activité industrielle est relativement plus forte, et un débit plus important. De plus, il recevait, d'octobre 1999 à mai 2000, les eaux de l'émissaire de Saint Denis qui draine la banlieue nord-est à forte densité de PME industrielles.

Les concentrations en PCB ($\Sigma 7$) dans les cinq émissaires arrivant à Seine Aval étaient en général inférieures à 50 ng.L^{-1} avec exceptionnellement des pics, qui ont pu atteindre 200 ng.L^{-1} dans l'émissaire Clichy Argenteuil.

Les flux de PCB dans les 5 émissaires ainsi que leurs profils de répartition sont présentés sur la Figure 22. Aucune relation n'a été mise en évidence avec la pluviométrie ou la saison. L'importance de la surface drainée et la longueur des collecteurs ne permettent pas de caractériser des sources ponctuelles par rapport au bruit de fond général. Seul l'émissaire Clichy Argenteuil présente des pics de contamination évoquant des rejets ponctuels. Cet émissaire draine une vaste zone avec des débits supérieurs à ceux des autres émissaires considérés. Cependant, l'observation des profils montre que seul, l'émissaire Clichy Bezons présente une forte proportion de congénères légers susceptible d'indiquer des sources locales récentes. Il faut signaler que les dernières productions de PCB étaient des mélanges industriels à faible taux de chloration. La proportion plus élevée en congénères à degré de chloration élevé, rencontrée dans les autres émissaires, est en accord avec l'hypothèse d'apport diffus des PCB.

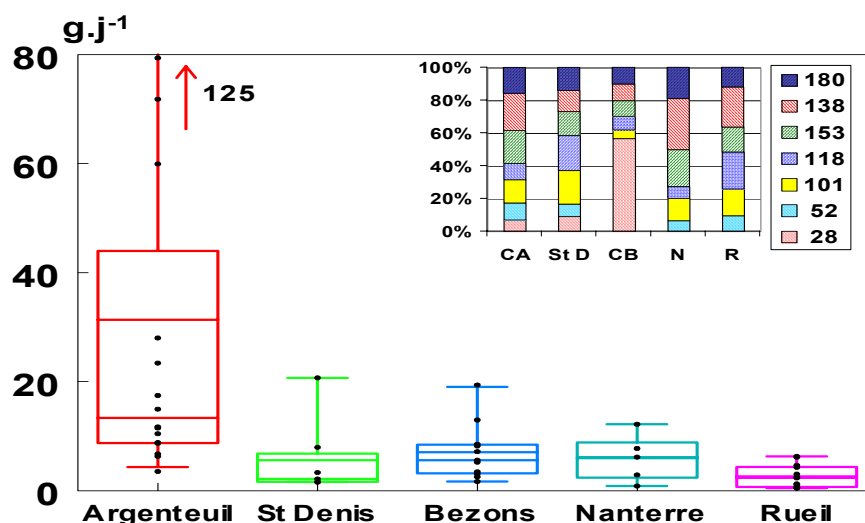


Figure 22 - Flux de PCB ($\Sigma 7$) et profil des congénères dans les cinq émissaires arrivant à Seine-Aval.

4.2.2 Contamination des boues

Concernant les HAP, aucune relation n'apparaît entre les flux dans les eaux usées et les teneurs dans les boues (0,6 à 2,2 mg.kg⁻¹). La comparaison de ces teneurs à celles observées dans les dépôts des chambres d'accumulation (6,7 à 13,5 mg.kg⁻¹) met en évidence une dégradation importante des HAP au niveau de la station par divers processus physico-chimiques et biologiques en particulier la dégradation par les micro organismes. L'ensemble des teneurs dans les boues déshydratées reste inférieur à la norme qui est de 9,5 mg.kg⁻¹ pour $\Sigma 3$ HAP (tableau Tableau 7 page 28).

Les teneurs en PCB des boues issues de *Seine-Aval* ont été comparées avec les flux d'eaux usées entrant par les cinq émissaires (Figure 23). En tenant compte de la durée du traitement des eaux et du recyclage des boues, on obtient une corrélation hautement significative ($p < 0,001$) si on applique un décalage de 4 semaines entre l'entrée des eaux usées et la production des boues déshydratées. Les PCB seraient donc peu dégradés au cours des processus physico-chimiques mis en œuvre en station et les valeurs (en moyenne 0,48 mg.kg⁻¹) se situent en-dessous du seuil de tolérance (<0,8 mg.kg⁻¹).

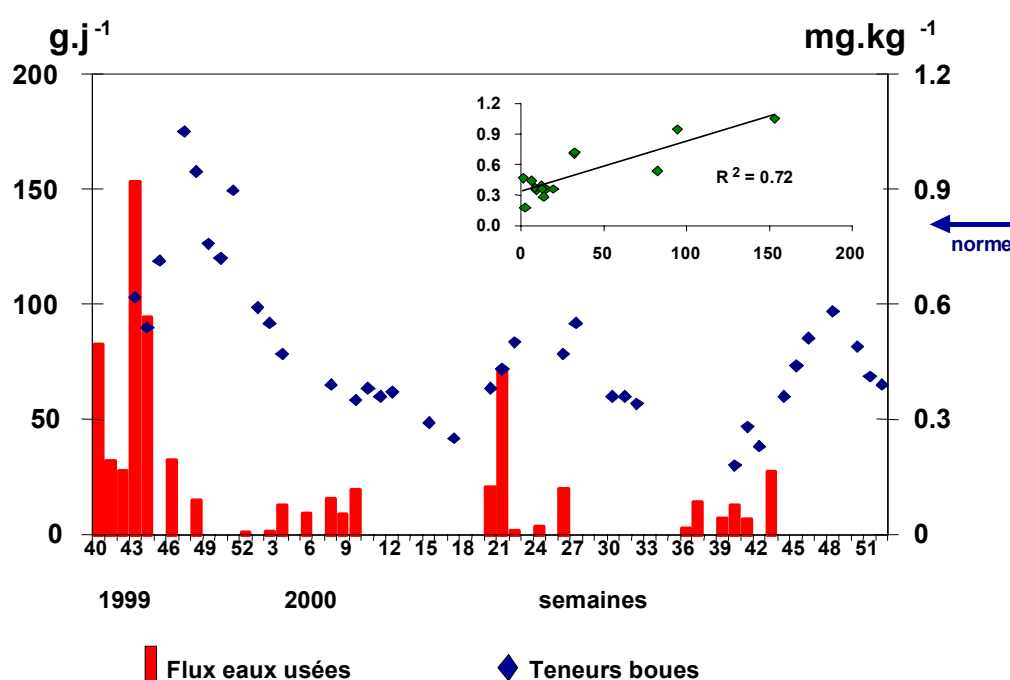


Figure 23 - Evolution des teneurs en PCB ($\Sigma 7$) dans les boues en relation avec les flux dans les eaux usées. En encadré, corrélation avec les teneurs dans les boues avec un décalage de 4 semaines.

Un profil moyen annuel de répartition des congénères dans les retombées atmosphériques totales, les chambres d'accumulation des boulevards des Maréchaux (représentant la contamination la plus élevée de la surface urbaine), les eaux usées et les boues déshydratées de Seine-Aval, a été réalisé (Figure 24). Les composés peu chlorés, 28 et 52, représentent 50% de l'ensemble des PCB dans les retombées atmosphériques totales et cette abondance est liée à leur volatilité élevée. Par contre, dans les dépôts de chambres d'accumulation typiques de la phase particulaire, ils ne représentent plus que 6 % en raison de leur solubilité élevée. Une évolution semblable vers un appauvrissement de ces composés est observée au niveau de la station : de 35% dans les eaux usées à 8 % dans les boues déshydratées. La comparaison des profils de répartition des PCB dans les retombées atmosphériques totales et les eaux usées suggère la part importante des PCB d'origine atmosphérique dans les entrants à la station d'épuration. D'autre part, la similitude des profils dans les boues des chambres d'accumulation et dans celles des boues déshydratées de la STEP confirme la faible dégradation des PCB lors des traitements en station. La biodégradation dans la station semble ne concerner que les congénères substitués jusqu'à 3 Cl, préférentiellement les méta et para-substitués (Alder *et al.*, 1993).

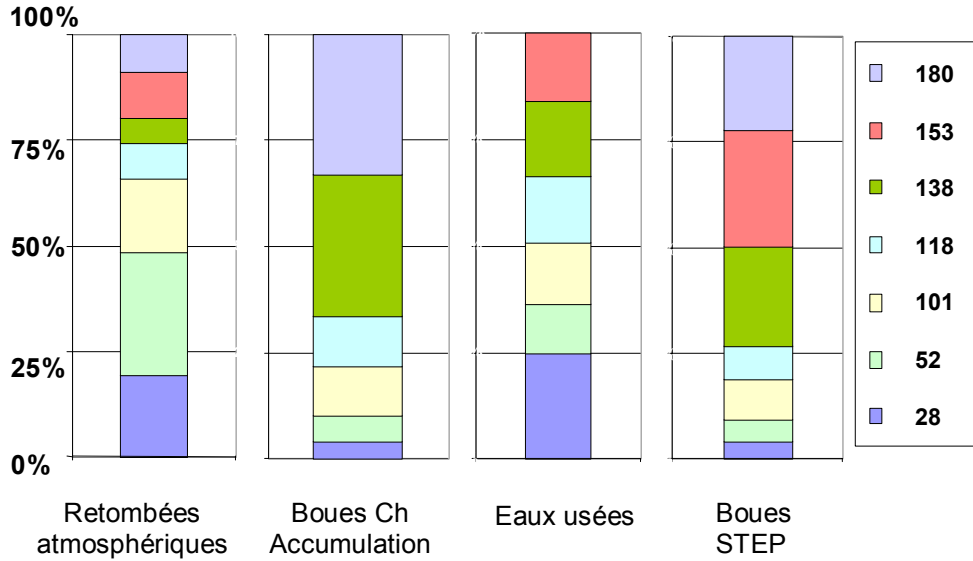


Figure 24 - Profils moyens annuels de répartition des congénères de PCB dans les retombées atmosphériques totales, les boues des chambres d'accumulation, les eaux usées et les boues déshydratées de la STEP.

Les teneurs en PCB dans les boues au cours des années 1998 à 2000 (Figure 25) mettent en évidence une forte proportion des composés les plus chlorés. Les pics de pollution semblent périodiques mais l'origine de la rythmicité n'a pas été élucidée.

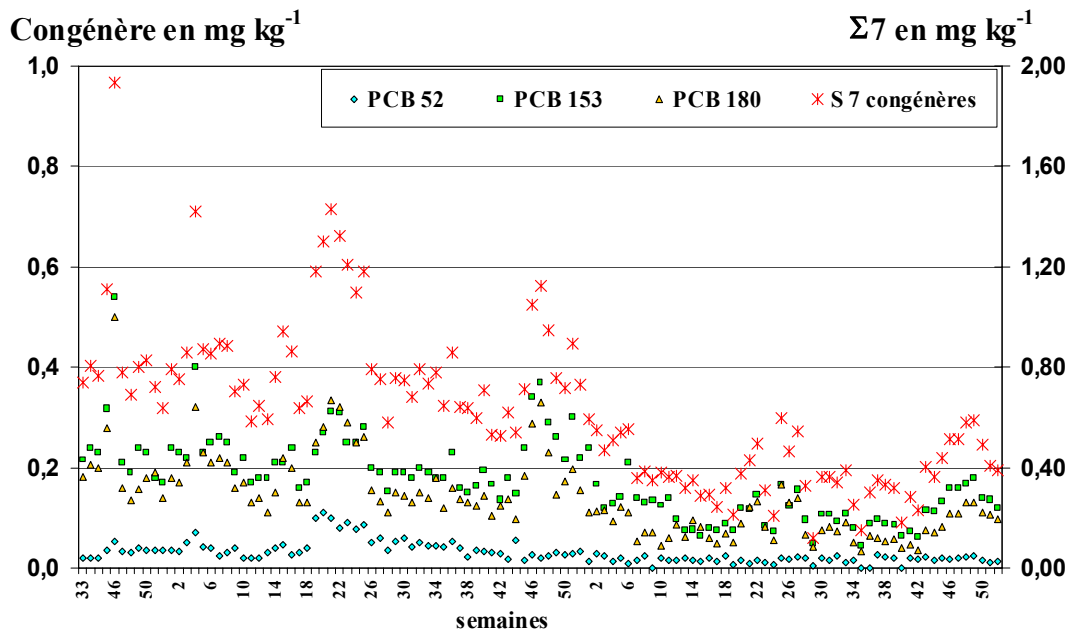


Figure 25 : Evolution annuelle des différents congénères de PCB dans les boues.

4.3. Impact du temps de pluie sur la qualité des eaux usées

La contribution des apports atmosphériques à la pollution des eaux usées a été évaluée par temps sec et par temps de pluie (Teil *et al.*, 2000 ; Teil *et al.*, 2001). Alors que pour les PCB, les concentrations sont 1,5 fois plus élevées dans les retombées atmosphériques totales que dans les eaux usées, pour les HAP, les concentrations dans les eaux usées sont 25 fois plus élevées (Tableau 2). Ces résultats semblent privilégier l'origine atmosphérique des PCB dans la contamination des eaux usées, alors que les HAP proviendraient essentiellement du lessivage des aires de circulation par le ruissellement des eaux de pluie.

Tableau 2 - Exemple de concentrations en PCB et HAP en ng.L⁻¹ dans les retombées atmosphériques totales et dans les eaux usées entrant à la station d'épuration Seine Aval par temps sec et temps de pluie.

	Retombées atmosphériques totales	Eaux usées temps sec (12-13/09/99)	Eaux usées temps de pluie (13-14/09/99)
PCB			
Σ 7	60	15 à 26	31.5 à 53
HAP			
Σ 6	40	90 à 900	570 à 1180

La comparaison des quantités annuelles estimées de polluants transférés dans les boues de Seine-Aval avec les apports annuels par les retombées atmosphériques totales estimés sur la zone drainée correspondante confirme les hypothèses précédentes (Figure 26) : les PCB, avec des quantités comparables (environ 20 kg) sont essentiellement d'origine atmosphérique et faiblement dégradés dans les stations, tandis que les HAP avec des teneurs deux fois plus fortes dans les boues, malgré la dégradation, proviennent essentiellement du lessivage des surfaces imperméables. Par manque de données, la rétention des HAP dans les chambres d'accumulation et les bassins de dessablage n'a pas été prise en compte.

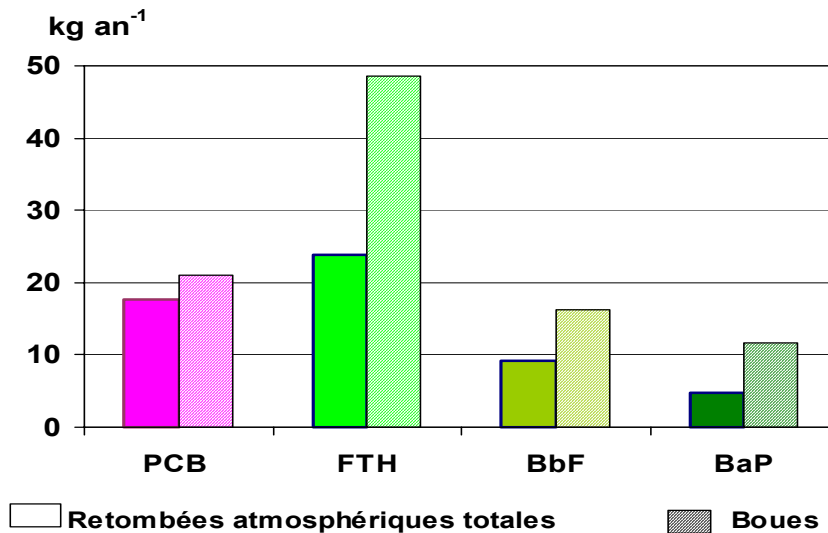


Figure 26 - Quantités annuelles estimées de polluants apportées par les retombées atmosphériques sur la zone drainée correspondante et exportées par les boues de Seine-Aval.

4.4. Comportement des POP en station d'épuration

L'étude a été réalisée à la station de Seine-Aval (Teil *et al.*, 2001). Le traitement des eaux s'effectue selon le procédé des boues activées. Les effluents accèdent d'abord à un décanteur primaire où environ 50 % des MES se déposent. Puis vient un bassin d'aération où une activité bactérienne aérobie permet l'élimination d'une grande partie de la matière organique. Enfin, ils parviennent à un décanteur secondaire à la suite duquel les effluents clarifiés sont rejetés en Seine. Les boues issues de la décantation subissent un passage en digesteur puis une déshydratation.

La comparaison des concentrations en PCB dans les eaux usées brutes et épurées montre que environ 75% des PCB sont éliminés au cours du traitement par temps sec, passant de 29 à environ 7 ng.L⁻¹. Le décanteur primaire à lui seul, en a déjà éliminé la moitié (Figure 27). Les rendements par temps de pluie avec des eaux plus contaminées et des temps de séjour plus courts pourraient être inférieurs à 55% contre 80% dans les meilleures conditions (Granier *et al.*, 1988).

L'évolution des teneurs en PCB des boues au cours du traitement montre globalement que les valeurs sont 2,6 fois plus élevées dans les boues résiduaire que dans les MES de l'effluent d'entrée (Figure 27). Elle présente deux phases, avec un enrichissement des boues qui apparaît seulement à partir de l'étape du digesteur et de la déshydratation.

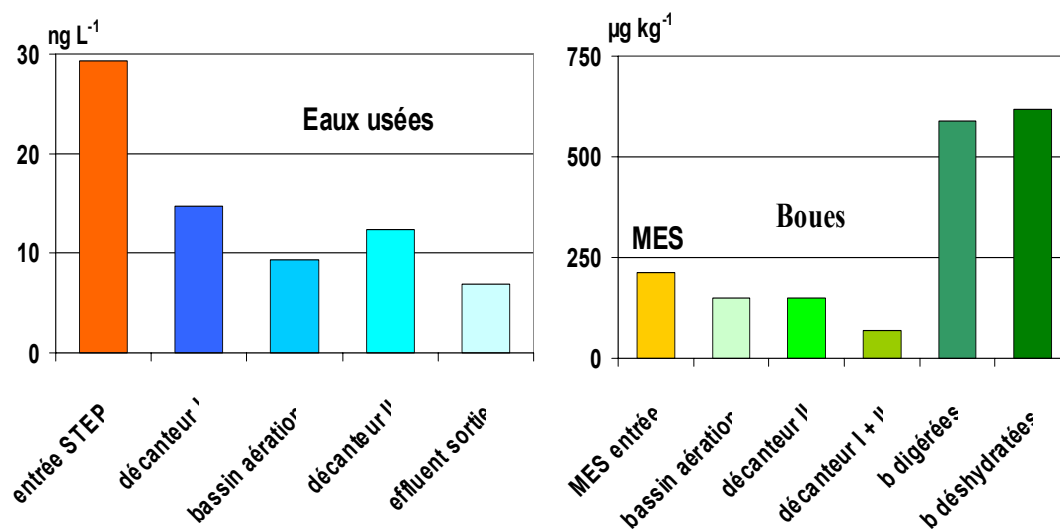


Figure 27 - Evolution des concentrations en PCB dans les eaux brutes et des teneurs en PCB des MES et des boues au cours du traitement.

Les processus de dégradation anaérobie, mis en oeuvre dans le digesteur peuvent entraîner une perte importante de la quantité de matière organique et en conséquence, une élévation de la concentration en PCB. Considérant les différentes classes de PCB dans les boues, un enrichissement en composés très chlorés a été observé dans les premières étapes du traitement, en relation avec les phénomènes de décantation des particules qui retiennent préférentiellement les moins solubles.

Dans les eaux usées arrivant à Seine-Aval le niveau de contamination par les HAP est très supérieur à celui des PCB : les concentrations de HAP ($\Sigma 6$) ont varié de 10 ng L⁻¹ par temps sec à 1200 ng L⁻¹ par temps de pluie et celles de PCB ($\Sigma 7$) de 10 ng L⁻¹ par temps sec à 200 ng L⁻¹ par temps de pluie. Dans l'ensemble, 68 % des HAP se trouvent dans la phase particulaire contre 50% pour les PCB. Les HAP et les PCB ont présenté des comportements différents au niveau de la station avec des rendements d'élimination de 98 % pour les HAP et de 75 % pour les PCB. Concernant les PCB particulièrement rémanents, leur concentration au niveau des boues par les différents processus mis en oeuvre au niveau des STEP, reste un problème d'actualité.

5. Cycles des POP et flux

5.1. Flux atmosphériques à l'échelle des bassins versants et de la France

5.1.1 HAP

En distinguant 2 périodes en fonction de la température des semaines de collecte (période froide avec température <12°C et période tempérée avec température >12°C), les flux moyens journaliers de HAP par les dépôts atmosphériques ont été calculés (Tableau 3). Les dépôts à Paris sont de 2,5 à 6 fois plus importants qu'aux sites ruraux et forestier. Les apports les plus faibles ont lieu dans les sites ruraux et forestiers (environ 50 ng.m⁻².j⁻¹), ces valeurs sont proches de celles mesurées dans des sites dits « éloignés », considérés comme site de référence : de 11 à 100 ng.m⁻².j⁻¹ dans les hautes montagnes européennes (Carrera *et al.*, 2001) et de 14 à 46 ng.m⁻².j⁻¹ ($\Sigma 7$ HAP y compris le naphthalène) au Canada (Agassiz ice Cap) (Peters *et al.*, 1995).

Tableau 3 - Flux journaliers en HAP en $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ suivant la température moyenne de la semaine de collecte.

HAP $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	Littoral-rural	Urbain	Rurbain	Rural	Forestier
$\Sigma 14$ HAP 10/99-12/99; 03/00-10/00	(PB) n=9	(P) n=13	(C) n=10	(E) n=5	(A) n=13
t < 12°C	179 (49-274)	794 (355-1294)	285 (2-631)	130 (110-149)	161 (27-493)
t > 12°C	53 (10-102)	333 (157-655)	42 (19-93)	70 (20-94)	50 (12-92)
$\Sigma 6$ HAP					
t < 12°C	69	340	129	40	70
t > 12°C	16	144	16	22	23
B(a)P					
t < 12°C	4.2	24	4.5	2.7	2.9
t > 12°C	1.1	14	1	1.4	2.6

(PB) Pleumeur-Bodou; (P) Paris-Jussieu; (C) Coulommiers; (E) Eclaron (collecte : avril à octobre 2000); (A) Abreschviller

A partir des flux journaliers moyens, des flux mensuels ont été calculés, puis des flux annuels ont été extrapolés (Ollivon *et al.*, 2001) pour 5 sites (Tableau 4).

Tableau 4 - Apports atmosphériques annuels en HAP (en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) aux 5 sites de collectes.

$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	Pleumeur	Paris	Coulommiers	Eclaron	Abreschviller
$\Sigma 14$ HAP	52	227	91	59	68
$\Sigma 6$ HAP	16	104	33	20	25
$\Sigma 3$ HAP [■]	10	69	23	11	21
BaP	1.3	8.5	1.5	1.3	1.5

■ (FTH+BbF+BaP) de la réglementation des boues d'épandage

La Figure 28 illustre les variations saisonnières des flux en HAP des retombées atmosphériques à Paris.

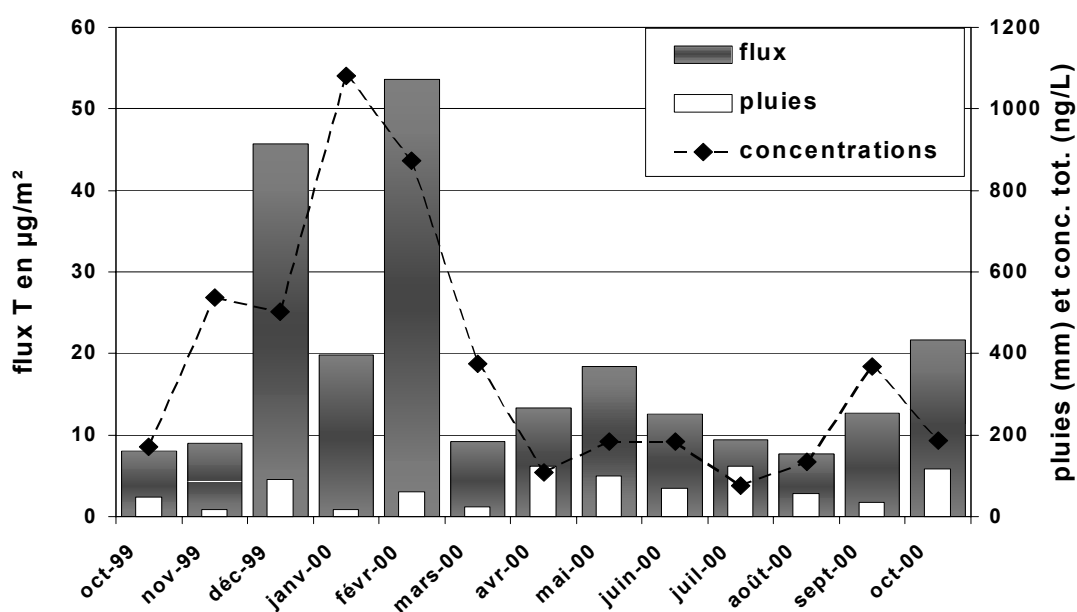
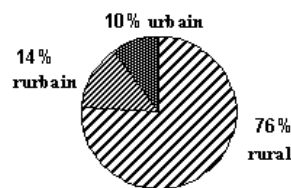


Figure 28 - Concentrations et flux mensuels en HAP totaux dans les retombées atmosphériques totales à Paris.

Sur le bassin de la Marne (12640 km²) les apports en HAP par les retombées atmosphériques totales de novembre 1999 à octobre 2000 ont pu être estimés, en pondérant les surfaces en fonction des densités de population (Figure 29). A chaque zone est attribué le flux annuel de HAP correspondant au site représentatif de chaque zone : Paris pour l'urbain, Coulommiers pour le « rurbain » et Eclaron pour le rural. De novembre 1999 à octobre 2000, les apports atmosphériques en HAP sur le bassin de la Marne peuvent ainsi être estimés à 1012 kg (Σ 14 HAP), 370 kg pour les 6 de la norme européenne et 26 kg pour le BaP



Bassin versant de la Marne 12640 km²

Figure 29 - Répartition de la surface du bassin versant de la Marne en 3 zones : urbaine, péri-urbaine et rurale.

Les apports atmosphériques sur le bassin versant sont environ 4 fois supérieurs aux quantités qui transitent dans l'eau de la Marne à la confluence avec la Seine (80 kg).

A l'échelle de la France, les programmes européens tels que l'EMEP s'intéressent plus particulièrement au benzo(a)pyrène à cause de sa persistance et sa toxicité. En utilisant des modèles basés sur les émissions, Van Jaarsveld *et al.* (1997) ont calculé pour la France un dépôt total de benzo(a)pyrène de 38 T.an⁻¹ ce qui correspond à un flux de 69 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et plus récemment Shalatov *et al.* (2000) calculent un dépôt de 5,74 T.an⁻¹ ce qui correspond à un flux de 10 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Ces dernières valeurs sont proches des valeurs calculées à Paris à partir des données mensuelles (9 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) mais sont très surestimées pour la France entière puisqu'elles correspondraient à une pollution urbaine sur l'ensemble du territoire. Ce n'est pas le cas car les régions littorales et rurales sont beaucoup moins polluées avec des flux en benzo(a)pyrène de l'ordre de 1,5 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. En France (551602 km²), 81,6% du territoire est rural et 18,4% urbain (Chavouet et Fanouillet, 2000); on peut donc faire une approximation à partir des flux de benzo(a)pyrène à Paris et en zone rurale pour l'année 99-00 et estimer les apports atmosphériques de benzo(a)pyrène sur la France à 1,5 T.an⁻¹ ce qui est très inférieur aux valeurs de Shalatov *et al.* (2000). Par le même calcul, on peut estimer les apports annuels en HAP à environ 48 tonnes par an pour les Σ 14 et 18 tonnes par an pour les 6 de la norme européenne (Garban *et al.*, soumis).

5.1.2 PCB

En 1999-2000, les apports hebdomadaires de PCB en équivalents Aroclor à Pleumeur-Bodou restent inférieurs à 4 $\mu\text{g.m}^{-2}$ (<1 $\mu\text{g.m}^{-2}$ pour Σ 7), à Eclaron inférieurs à 5 $\mu\text{g.m}^{-2}$ (<2 $\mu\text{g.m}^{-2}$ pour Σ 7) et à Coulommiers inférieurs à 6 $\mu\text{g.m}^{-2}$ (<2 $\mu\text{g.m}^{-2}$ pour Σ 7). Les maxima à Paris s'observent lors des violents orages de mai et juillet 2000 (respectivement 15 et 10 $\mu\text{g.m}^{-2}$ soit 4,4 et 3,3 $\mu\text{g.m}^{-2}$ pour Σ 7), ainsi qu'à Abreschviller en juillet (13 $\mu\text{g.m}^{-2}$ dont 4,4 $\mu\text{g.m}^{-2}$ pour Σ 7).

A Paris, des variations importantes de flux ont été observées tout au long de l'année (Figure 30). En additionnant les flux mensuels on obtient un apport annuel de 128 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ en PCB (équivalents Aroclor) et 34 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ pour la somme des 7 congénères de la norme. Il ne se dégage pas d'évolution saisonnière particulière mais le pic d'avril 2000 représente 25% des apports annuels. Seul un suivi pluriannuel permettrait de savoir si ce pic est accidentel ou saisonnier.

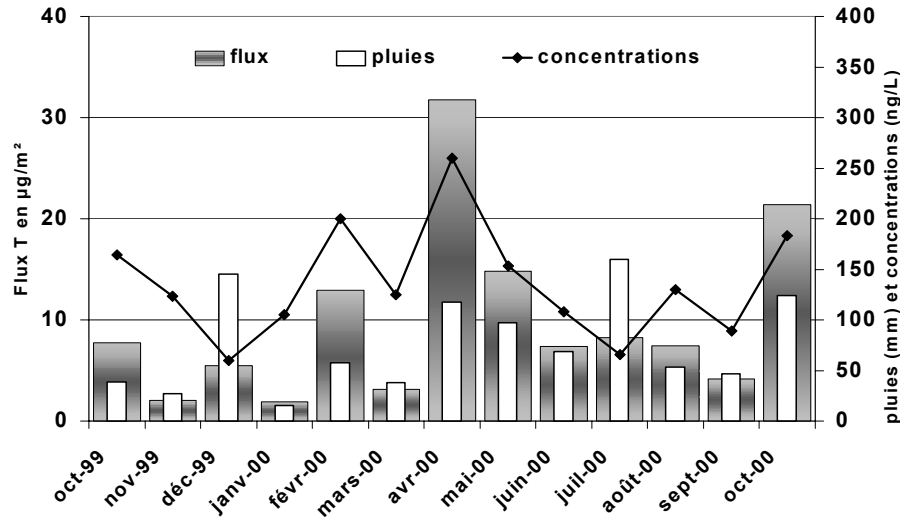


Figure 30 - Concentrations et flux de PCB en équivalents Aroclor dans les retombées atmosphériques totales à Paris.

Le calcul des apports annuels à Paris a été effectué par une autre méthode, en multipliant la moyenne des concentrations hebdomadaires par la hauteur de précipitations annuelle. Les résultats (125 et 34,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ respectivement en PCB totaux et somme des 7) sont concordants avec les flux annuels calculés à partir des flux mensuels. Nous avons donc utilisé ce mode de calcul pour estimer les flux annuels aux autres sites (Tableau 5).

Tableau 5 - Flux atmosphériques annuels en PCB en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$.

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$	Paris* 1988	Paris° 1992	Paris° 1993	Pleumeur	Paris	Coulommiers	Eclaron	Abreschviller
Σ 7	22	24	29	13	35	29	17	44
Aroclor	83	108	142	50	125	98	72	157

(*Granier et al., 1992; °Chevreuil et al., 1996)

Les apports à Pleumeur Bodou et à Eclaron sont plus faibles qu'à Paris, mais les apports à Abreschviller sont plus élevés, ce qui est très surprenant. La conjugaison de pluies 2 fois plus abondantes et de concentrations relativement fortes pour un site forestier et isolé explique cette particularité. Ceci tendrait à prouver qu'un site isolé, en milieu continental, même dans un environnement local peu anthropisé, peut subir des pollutions régionales, voire trans-régionales, dont les origines sont à rechercher.

Le flux apporté par les retombées atmosphériques totales sur le Bassin versant de la Marne, en reprenant les zones définies précédemment, est estimé à 1023 kg par an de PCB en équivalents Aroclor dont 258 kg par an des 7 congénères. A titre de comparaison le flux annuel de PCB transitant en Seine à Paris a été estimé à 200 kg en 1986 (Teil *et al.*, 1998).

A l'échelle de la France, en reprenant la répartition 81,6% de surfaces rurales et 18,4% de surfaces urbaines on obtient des dépôts atmosphériques d'environ 44 tonnes en PCB totaux (équivalents Aroclor) et 10 tonnes pour la somme des 7.

5.1.3 Pesticides organochlorés

Suivant le même schéma expérimental, les flux de divers pesticides organochlorés ont été déterminés, outre le lindane (γ HCH) et l' α HCH : l'hexachlorobenzène (HCB) et le dichlorodiphényléthane (pp'DDE).

Tableau 6 - Variation spatiale du dépôt annuel de pesticides chlorés en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ de novembre 1999 à octobre 2000.

	Paris, 1992*	Pleumeur	Paris	Coulommiers	Eclaron	Abreschviller
γ HCH	55	5	12.4	15.6	9.7	13.4
α HCH	2.3	1.8	2.7	3.7	1.7	5.2
HCB	4.4	1.4	3.1	3.5	2	2.8
pp'DDE	0.78	0.6	0.9	0.8	0.7	1.3

(*Chevreuil *et al.*, 1996)

Les flux de pp'DDE ne présentent pas d'évolution particulière, avec des valeurs constamment basses, représentant le bruit de fond d'une contamination diffuse. A l'exception du lindane, les flux de ces pesticides, liés à une contamination globale restent stables, mais sont toujours plus élevés aux sites urbains et périurbains.

Le flux annuel de lindane sur le bassin versant de la Marne a été estimé à 130 kg de novembre 1999 à octobre 2000.

5.2. Comparaison des flux atmosphériques avec les apports par épandage.

Il est intéressant de comparer les apports de HAP et PCB aux sols par les retombées atmosphériques et par l'épandage des boues résiduelles des stations d'épuration dont la réglementation est stricte (Tableau 7).

Tableau 7 - Prescriptions techniques concernant les épandages de boues sur les sols agricoles

	Arrêté du 8 janvier 1998 <i>Boues de STEP</i> <i>Teneurs limites</i> <i>mg/kg</i>	Arrêté du 8 janvier 1998 <i>Apports aux sols</i> <i>maximum totaux</i> <i>cumulés sur 10 ans</i> <i>g/ha</i>	Arrêté du 8 janvier 1998 <i>Apports aux sols</i> <i>maximum totaux</i> <i>cumulés sur 10 ans</i> <i>g/ha</i>
		Terres labourables et terres pH>6	Prairies et terres pH<6
Σ7 PCB	0.8	12	12 soit en moyenne : 1.2 g/ha/an
FTH	5 et 4 si prairies	75	60
BaP	2 et 1.5 si prairies	30	20
BbF	2.5	40	40
Σ3 HAP	9.5	145 soit en moyenne : 14.5 g/ha/an	120 soit en moyenne : 12 g/ha/an

La comparaison a été effectuée dans le département de Seine et Marne (5915 km²) : en appliquant les résultats de Coulommiers pour les apports atmosphériques à l'ensemble du département, on obtient des flux atmosphériques annuels de 0,21 g.ha⁻¹ pour les HAP et de 0,29 g.ha⁻¹ pour les PCB (soit 125 kg et 175 kg respectivement). Parallèlement, en 2000, dans le département, 2336 tonnes de boues deshydratées en provenance de la station d'épuration « Seine-Aval » ont été épandues sur 324,5 hectares de terrains agricoles. Avec des teneurs moyennes des boues en HAP (Σ 3 : FTH, BbF et BaP) de 1,5 mg.kg⁻¹ et en PCB (Σ 7) de 0,40 mg.kg⁻¹, l'apport annuel en HAP et en PCB sur cette surface serait de l'ordre de 3,5 kg de HAP et de 0,9 kg de PCB, c'est-à-dire 10,7 g.ha⁻¹ et 2,76 g.ha⁻¹ respectivement. Les apports atmosphériques sur cette surface représentent donc pour les HAP 2 % des apports par épandage, mais pour les PCB ils atteignent 10 % ce qui signifie que 10 ans d'apports atmosphériques sont équivalents à l'épandage d'une année. Cependant, à l'échelle du département, aucun terrain n'est épargné par ces retombées atmosphériques qui constituent l'apport prépondérant de HAP et surtout de PCB aux sols.

6. Conclusions et perspectives

La Figure 31 présente une vue d'ensemble des teneurs en PCB ($\Sigma 7$) et en HAP ($\Sigma 6$) que nous avons rencontrées au cours de nos expérimentations dans le bassin versant de la Seine au cours des 10 dernières années. La fourchette des valeurs prend en compte les variations spatiale et temporelle de la pollution des différents compartiments étudiés.

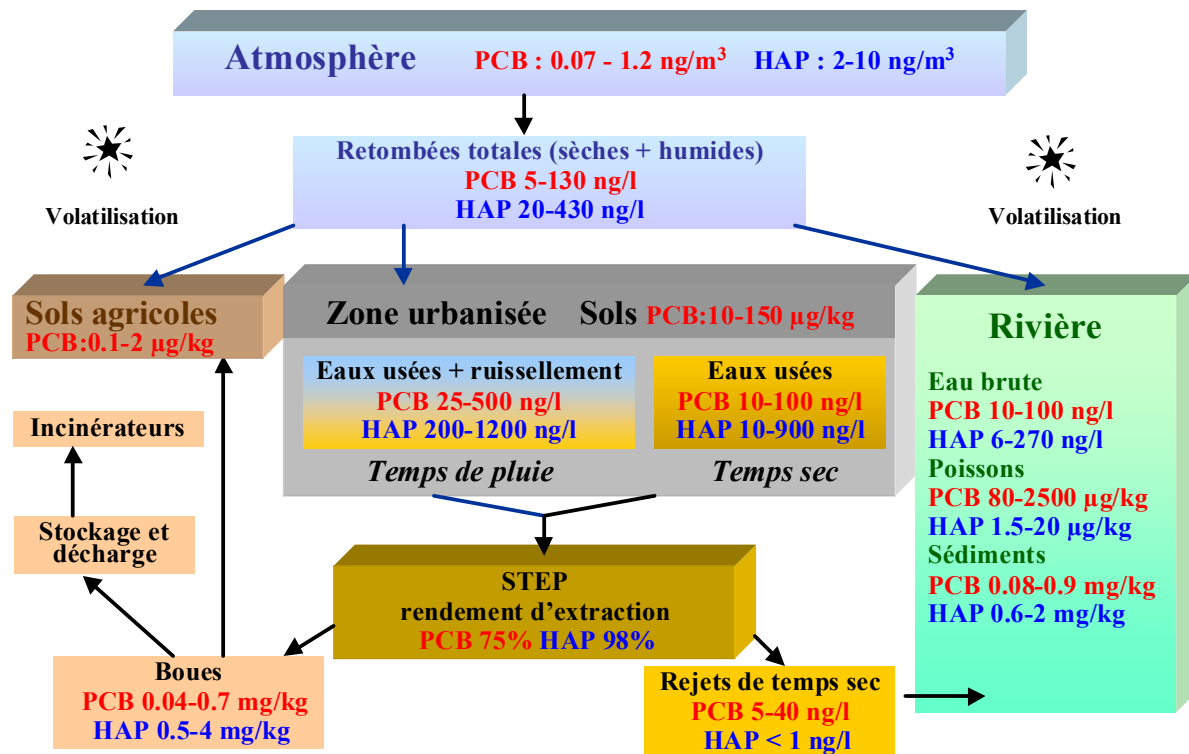


Figure 31 - Evolution des PCB ($\Sigma 7$) et des HAP ($\Sigma 6$) dans l'environnement au cours des 10 dernières années.

Les résultats obtenus au cours des quatre dernières années permettent de faire le point sur un certain nombre de préoccupations des gestionnaires.

Au niveau de la Seine à Paris, en quinze ans, le bruit de fond des PCB dans l'eau se maintient au niveau d'une dizaine de ng.L⁻¹. Les fuites occasionnelles de PCB dans les réseaux d'assainissement semblent également avoir chuté. Ainsi, la teneur moyenne des boues de *Seine Aval* diminuerait de 1987 à 2000, d'environ 800 à 500 µg.kg⁻¹. Cependant des dépassements de la teneur limite de 800 µg.kg⁻¹ ont été observés ponctuellement et la marge de sécurité par rapport à la norme en vigueur reste faible. Contrairement au cas des HAP, dont les teneurs dans les boues de la station *Seine-Aval* sont très inférieures aux normes imposées pour la valorisation agricole, le niveau de contamination en PCB des boues deviendrait très préoccupant si la législation devenait plus restrictive.

L'étude de la contamination des apports atmosphériques en milieux urbains et « éloignés » montre que le transport des POP par la voie atmosphérique est une question environnementale préoccupante tant à l'échelle locale que régionale et transfrontalière.

En milieu urbain, les événements pluvieux sont à l'origine de bouffées de pollutions en HAP et en PCB vers les stations d'épuration, voire directement vers les eaux de surface par les déversoirs d'orage et les réseaux d'assainissement séparatifs. Pour les PCB, ce type d'apport est principalement dû à la contamination des pluies et il est probable que ces bouffées contribuent à une augmentation différée de la contamination des boues conditionnées. Les stations d'épuration apparaissent comme des garde-fous, car au-delà du barrage qu'elles représentent, plus rien n'entrave la dispersion et le devenir des contaminants vers les différents compartiments de notre environnement, et particulièrement les écosystèmes.

Malgré l'influence prépondérante de la pluviosité, les répartitions dans le temps des apports atmosphériques en HAP et PCB n'obéissent pas aux mêmes règles. Le comportement des HAP répond à un cycle saisonnier qui est doublement marqué par le climat et l'intensité des activités anthropiques qui en résulte (chauffage). Par contre, dans le cas des PCB malgré des pics de contamination erratiques, on n'observe pas de cycle saisonnier. Il semblerait que la diminution du lessivage atmosphérique des POP par température estivale contrebalance l'augmentation de la volatilisation à partir des surfaces contaminées (sols agricoles, friches industrielles, décharges, aires de stockage...). Dans ces conditions les retombées atmosphériques sont davantage liées au climat ce qui explique le maximum de retombées en PCB sur le Massif Vosgien.

Les HAP et les PCB présentent également des disparités spatiales. Pour les HAP, la région Ile-de-France est un « point chaud » vis à vis de la contamination atmosphérique comme tous les grands centres urbains et industriels. Pour les PCB, hors voisinage d'une source ponctuelle de volatilisation, la qualité de l'air et des retombées est relativement homogène dans le temps et l'espace. On n'observe pas de variation marquée liée à la nature de l'habitat car des émissions peuvent également se produire en zone rurale (décharges, aires de stockage de produits contaminés ...).

En terme de bilan, les apports atmosphériques annuels de POP à l'échelle de bassin versant sont globalement plus importants que les flux exportés par les cours d'eau. La contamination atmosphérique par les HAP et les PCB affecte tous les écosystèmes.

L'interdiction effective des emplois agricoles du lindane à partir de 1999 semble être suivie d'effet. Les résultats sur la qualité des retombées montrent que les pics de pollution de printemps sont estompés mais qu'une augmentation de la contamination atmosphérique persiste en période chaude. On note également un accroissement de la contamination des masses d'air et des masses pluvieuses du littoral breton vers le milieu continental. Il demeure que le dépôt en lindane chute dans une forte proportion de $55\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en 1992 à $12\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en 2000.

Le résultat le plus important est qu'en dépit de la réglementation appliquée en France et d'une interdiction des emplois dispersifs datant de 25 ans, on n'observe pas de diminution significative de la pollution de l'atmosphère par les PCB sur une période de 12 ans. Ce résultat pourrait être confirmé par une reprise d'étude sur l'air ambiant. En 1988 à Paris, le dépôt était environ $22\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en $\Sigma 7$ PCB (Granier, 1991), valeur inférieure aux $35\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ actuels. Le dépôt en PCB est maximal sur Paris et la région Ile-de-France qui reste un « point chaud » mais le dépôt est aussi élevé en région éloignée à forte pluviosité ($44\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ dans les Vosges).

La valorisation par épandage agricole des boues issues de l'épuration des eaux usées ou du curage du réseau d'assainissement constitue l'un des principaux modes de recyclage des déchets de l'assainissement urbain. Leur production annuelle en France est en effet estimée à environ 850.000 T de matière sèche et pourrait atteindre 1.300.000 T à l'horizon 2005. Les boues sont, soit épandues (60 %), soit incinérées (15 à 20 %), soit stockées en décharge (20 à 25 %). Ces dépôts constituent des réservoirs potentiels de contamination des aquifères ou des eaux de surface. Le devenir des POP au niveau des sols agricoles est une question d'ordre écologique, sanitaire et économique. A l'échelle annuelle, la comparaison des apports atmosphériques sur un sol agricole avec les apports par épandage de boues urbaines, semble au premier abord montrer que l'épandage est une source de contamination supérieure à celle des retombées. En fait, la question de l'évaluation du risque relatif, suivant la nature des apports, ne devrait être établie que sur le moyen terme. En effet, les POP sont avant tout des toxiques persistants qui peuvent s'accumuler dans les sols quelles que soient l'origine et la fréquence des apports. Les effets du cumul des apports atmosphériques sur plusieurs années n'ont pas, à ce jour, été envisagés.

L'identification de risques environnementaux ou sanitaires nécessite une recherche globale sur les retombées atmosphériques et l'air ambiant, avec l'étude des processus d'émission, de transport et de dégradation atmosphérique. L'étude du comportement atmosphérique des substances toxiques et de leur mode de transport dans l'air ambiant doit être conjuguée à celle des processus de dépôt sec et humide. Une meilleure connaissance de ces processus est une étape indispensable à la quantification expérimentale de la contamination des retombées puis dans une étape ultérieure à la prévision des charges polluantes par modélisation du devenir des polluants organiques émis dans l'atmosphère.

Les problèmes de contamination par les POP paraissent avoir été transposés des points critiques en milieu aquatique vers les sources diffuses en milieu terrestre continental, amenant ainsi les contaminants à suivre le cycle de l'eau.

Enfin, il faut rappeler que ces POP figurent avec les phtalates parmi les 553 substances suspectées d'avoir des effets de perturbation endocrinienne, dont l'étude constitue une des priorités du cinquième programme cadre communautaire de recherche et développement.

7. Remerciements

Nous remercions F. Mouchot (Office National des Forêts), P. Ansart (CEMAGREF), Mme Valac and M. Beaudouin (Institution Interdépartementale des Barrages-Réservoirs du Bassin de la Seine), Ist -Maîtres Berthelét et Le Gall (Marine Nationale) et P. Le Guillou (bénévole) qui ont apporté beaucoup de soins et de rigueur dans la collecte et l'expédition des échantillons d'eau de pluie.

Nous tenons à remercier M. M. Cancé and Mme A. Branthomme du SIAAP pour leur précieuse contribution pour l'étude de la station Seine-Aval.

Nous exprimons nos remerciements à M. A. Person, du Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris, qui a eu l'obligeance de nous transmettre ses données concernant l'air de Paris.

Nous sommes reconnaissants à M. T. Celaudon du Centre de Maintenance et d'Approvisionnement de la Mairie de Paris et à M. S. Garnaud, Ingénieur Hydrologue chargé de la Cellule de Contrôle des Eaux de la Ville de Paris, de nous avoir permis d'utiliser leurs données concernant la contamination des boues du réseau d'assainissement parisien.

Nous remercions également Mme Y. Ranc, Chef de l'Observatoire des Déplacements, de nous avoir communiqué les données de l'intensité de la circulation automobile de la Ville de Paris.

8. Références

- Abarnou A. Burgeot T., Chevreuril M., Leboulenger F., Loizeau V., Madoulet-Jaouen A et Minier C. (2000). Programme scientifique Seine-aval. Fascicule 13 : Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant ? 33p.
- AESN (1997). La qualité des milieux aquatiques en Seine-Normandie : Synthèse 1996. Janvier 1997, 105 p.
- AIRPARIF (2001). Rapport d'activité 2000. Web site : airparif.asso.fr
- Alder A.C., Häggblom M.M., Oppenheimer S.R., Young L.Y. (1993). Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sediments. *Environmental Science and Technology*, **27**, 530-538.
- Bamford H., Poster D. and Baker J. (2000). Temperature dependence of Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons between 4°C and 31°C. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **18** (9), 1905-1912.
- Blanchard M., Carru A.M., Chesterikoff A., Chevreuril M. et Teil M.J. (1994). Micropolluants et organismes aquatiques: Evaluation du Gardon (*Rutilus rutilus*) et de la Perche (*Perca fluviatilis*) comme indicateurs de la contamination des écosystèmes par les micropolluants. *Rapport d'études GDR-PIREN Seine, thème Micropolluants*, /IV, 10 p.
- Blanchard M, Teil MJ, Carru AM, Chesterikoff A, Chevreuril M (1997). Organochlorine distribution and monoorthosubstituted PCB pattern in the roach (*Rutilus rutilus*) from the river Seine. *Water Research*, **31**, 1455-1461.
- Blanchard M., Teil M.J., Carru A.M., Ollivon D., Garban B., Chesterikoff A., Chevreuril M. (1999). PCB and PAH impacts upon cytochrome P-450 dependent oxidases in the Roach (*Rutilus rutilus*) from the Seine river (France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **37**, 242-250.
- Blanchard M., Teil M.J., Ollivon D., Garban B., Chesterikoff C. and Chevreuril M. (2001) Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France). *Water research*, **32**, (15) 3679-3687.

- Bremle G. (1997). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in a river ecosystem. Ph D. Thesis, Lund, Sweden,
- Bris F.J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.M., Chebbo G., Thévenot D. (1999). A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment. *The Science of the Total Environment*, **235**, 211-220
- Carrera G., Fernandez P., Vilanova R.M. & Grimalt J.O. (2001) Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment*, **35**, 245-254.
- Carru A.M., Chesterikoff A., Chevreuil M., Garban B. & Ollivon D. (1993). Etude du potentiel polluant des sédiments en Seine du confluent de la Marne à Méricourt. Rapport Agence de l'Eau Seine-Normandie, 106 p.
- Chavouet J.M. & Fanouillet J.F. (2000) Forte extension des villes entre 1990 et 1999. INSEE PREMIERE N°707 Avril 2000.
- Chevreuil M., Chesterikoff A., Létolle R. & Granier L. (1989). Atmospheric pollution and fallouts by PCBs and organochlorine pesticides (Ile de France). *Water, Air and Soil Pollution*, **43**, 73-83.
- Chevreuil M., Garnier L., Chesterikoff A., Létolle R. (1990). Polychlorinated biphenyl partitioning in waters from river, filtration plant and wastewater plant : the case for Paris, *Water Resource*, **24**, 1325-1333.
- Chevreuil M., Duclos Y., Garmouma M. & Ollivon D. (1995). Transfert des micropolluants organiques de l'air vers les milieux aquatiques continentaux. L'écotoxicologie du compartiment aérien. Congrès International de ROUEN, S.E.F.A., p.23-36.
- Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J. and Chesterikoff A. (1996). Occurrence of organochlorine (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *The Science of the Total Environment*, **182**, 25-37.
- de Alencastro LF (1995). Les polychlorobiphényles dans les systèmes de désapprovisionnement des eaux usées, thèse de Doctorat es Sciences, EPFL, Lausanne, 177p.
- Dickhut R.M. and Gustafson K.E. (1995) Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern Chesapeake Bay region. *Environmental Science and Technology*, **29** (6), 1518-1525.
- Duinker J.C. and Bouchertall F. (1989). On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congener between vapour phase, aerosols and rain. *Environmental Science and Technology*, **23**, 57-62.
- Eisenreich S., Looney B. and Thornton J. (1981). Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem, *Environ. Sci.; Technol.*, **15**, 30-38.
- Eisenreich S. and Strachan M.J. (1992). Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes - An update-; Workshop Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, 58 p.
- EMEP: Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe.
- Garban B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M. and Ollivon D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France : trends from remoted to urban sites. *Atmospheric Environment*, soumis 2002.
- Garnaud S., Huang V., Kocillari E. et Thévenot D.R. (Cereve, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil) et Blanchard M., Carru A.M., Chesterikoff A., Garban B., Ollivon D., Teil M.J. et Chevreuil M. (Laboratoire d'Hydrologie et Environnement, EPHE, UMR Sisyphe 7619, Université Paris VI) Retombées atmosphériques de métaux et produits organiques persistants (POP). Rapport PIREN Thème V : Sources et flux de micropolluants urbains – Action 5.2.
- GESAMP (1990) Review of potentially harmful substances choosing priority organochlorines for marine hazard assessment. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Reports and Studies GESAMP N°42. 10 p.
- Giger W. and Schaffner C. (1978). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment by glass capillary gas chromatography. *Analytical Chemistry* **50** (2), 243-249.
- Granier L., Chesterikoff A., Chevreuil M. et Létolle A. (1988). Essai de bilan des polychlorobiphényles (PCB) à la station d'épuration de l'agglomération parisienne (Achères). *C.R. Académie des Sciences*, **306**, 1175-1178.
- Granier L. (1991). Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère : comparaison avec les métaux lourds. *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Maris Curie*, 28 mai 1991, 160 p.

- Granier L. and Chevreuil M. (1991). Automobile traffic: A source of PCBs to the atmosphere. *Chemosphere*, **23** (6), 785-788.
- Granier L., Chevreuil M., Carru A.M., Chestérikoff C. (1992). Atmospheric fallout by organochlorines and heavy metals on the Paris area (France). *The Science of the Total Environment*, **126**, 165-172.
- Granier L.K. and Chevreuil M. (1997). Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. *Atmospheric Environment*, **31** (22), 3787-3802.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2001. <http://www.iarc.fr>
- Idlafkih Z., Meybeck M., Bourguignon O., Garban B. et Ollivon D. Rapport 1995/ IV Axe fluvial 3° partie Fonctionnement de l'axe fluvial en période de crue 30p.
- Kawamura Kimitaka & Kaplan I. R. (1986) Organic compounds in the rainwater of Los Angeles. *Environmental Science and Technology*, **17**, 497-501.
- Klöpffer W. (1996). Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part V. Anthropogenic chemicals in sewage sludge. *Chemosphere*, **33**, 1067-1081.
- Leuenberger C., Czuczwa J., Heyerdahl E. and Giger W. (1988). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. *Atmospheric Environment*, **22** (4), 695-705.
- Loganathan B.G., Irvine K.N., Kannan K., Pragatheeswaran V., Sajwan K.S. (1997). Distribution of selected PCB congeners in the babcock street sewer district – a multimedia approach to identify PCB sources in combined sewer overflows (CSOS) discharging to the Buffalo river, New York. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, **33**, 130-140.
- Lulek J. (1998). Levels of polychlorinated biphenyls in some waste motor and transformer oils from Poland. *Chemosphere*, **37**, 2021-2030.
- Masclet P., Mouvier G., Nikolaou K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, **20**, 439-446.
- Oehme M. & Ottar B. (1984) The long range transport of organic pollutants to the arctic. *Fres. Z. Anal. Chem.* **319**, 141-146.
- Offenberg J.H., Baker J.E. (1997). Polychlorinated biphenyls in Chicago precipitation : enhanced wet deposition to near-shore lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, **31**, 1534-1538.
- Ollivon D., Garban B. & Chesterikoff A. (1995). Analysis of the distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air and Soil Pollution*. **81**, 135-152.
- Ollivon D., Blanchard M. & Garban B. (1999). PAH fluctuations in rivers in the Paris region (France). Impact of floods and rainy events. *Water, Air and Soil Pollution* **115**, 429-444.
- Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B. (2001) Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris (France). *Atmospheric Environment*, accepted.
- OSPAR Commission (2001) Pilot study and intercomparaison exercise on atmospheric inputs of PAHs. Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic. 36p. <http://www.ospar.org>
- Pacyna J. (1995). The origin of Arctic air pollutants : lessons learned and future research. *The Science of the Total Environment*, **160/161**, 39-53.
- Peters A. J., Gregor D.J., Teixeira C. F., Jones N. P. Spencer C. (1995) The recent deposition trend of polycyclic aromatic hydrocarbons and element carbon to the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada. *The Science of the Total Environment*. **160/161**, 167-179.
- Sanusi A., Millet M., Mirabel P. and Worthman H. (2000). Comparison of atmospheric pesticides concentrations at three sampling sites : local, regional and long-range transport. *The Science of Total Environment*, **263**, 263-277.
- Shatalov V., Malanichev A., Berg T. and Larsen R. (2000). Investigation and assessment of POP transboundary transport and accumulation in different media – part I. Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe, EMEP Report 4/2000, 32-44.

- Shannon EE, Ludwig FS et Valdmanis I (1977). Conseil national de Recherches, Canada, rapport n°49, 38p.
- Steinberg C., Kalbfus W., Maier M. and Traer K. (1989). Evidence of deposition of atmospheric pollutants in a remote high alpine lake in Austria, *Z. Wasser-Abwasser-Forsch*, **22**, 245-248.
- Teil M.J., Blanchard M., Chesterikoff A., Chevreuil M. (1998). Transport mechanisms and fate of polychlorinated biphenyls in the Seine river (France). *The Science of the Total Environment*, **218**: 103-112.
- Teil M.J., Blanchard M., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M. (2000). Origine et qualité des apports en polluants organiques persistants: hydrocarbures aromatiques polycycliques et polychlorobiphényles, de temps sec et de temps de pluie à la station d'épuration Seine Aval. Rapport GDR PIREN-SEINE 1999, Thème V-3, 21p.
- Teil M.J., Blanchard M., Ollivon D., Gatabin C., Garban B., Chevreuil M. (2001). Apport et devenir des polluants organiques persistants dans une filière d'épuration de la station de Seine-Aval. Rapport GDR PIREN-SEINE 2000, Thème V, action 5.3, 15 p.
- Teil M.J., Blanchard M.; Blanchoud H., Chevreuil M. Organochlorine pollutants in bulk precipitation : an evaluation through France. Soumis à *Journal of Environmental Quality*, 2001.
- Tronczynski J., Munsch C. et Moisan K. (1999). Programme scientifique Seine-Aval Fascicule12 : Les contaminants organiques qui laissent des traces : Sources, transport et devenir. 39 p.
- Van Jaarsveld J.A., Van Pul W.A.J. and De Leeuw F.A.A.M. (1997). Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the european region. *Atmospheric Environment*, **31** (7), 1111-1124.
- Villeneuve J.P. (1986). Géochimie des composés organochlorés dans l'environnement marin. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 180 p.
- Villeneuve J.P., Carvalho F.P. ; Fowler S.V. and Cattini C. (1999). Levels and trends of PCBs, chlorinated pesticides and petroleum hydrocarbons in mussels from the NW Mediterranean coast : comparison of concentration in 1973/1974 and 1988/1989. *The Science of the Total Environment*, **237/238**, 57-65.