Qualité et flux des retombées atmosphériques en métaux et produits organiques persistants, en milieu urbain

Estela KOCILLARI, Viviane HUANG et Daniel R. THEVENOT (Centre d'Enseignement et de recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil) et **Martine BLANCHARD, Anne-Marie CARRU, Donatienne OLLIVON, Brigitte GARBAN, Marie-Jeanne TEIL et Marc CHEVREUIL** (Laboratoire d'Hydrologie et Environnement, EPHE, UMR Sisyphe 7619, Université P. et M. Curie, Paris)

1. Introduction

L'atmosphère est un compartiment essentiel du cheminement de l'eau. Il constitue un récepteur géochimique et un milieu de transport préférentiel pour de nombreux éléments traces, faisant par ailleurs partie intégrante du cycle bio-géochimique des métaux (Galloway *et al.*, 1982). La présence des divers éléments dans l'atmosphère (aérosols, métaux traces, produits organiques persistants, anions, cations, micro-organismes) résultent de processus naturels (remise en suspension de particules par le vent, émissions foliaires, activité volcanique, aérosols marins, …) et anthropiques (industries diverses, trafic automobile, usines d'incinération, chauffage domestique, …). La majeure partie des polluants émis par ces sources, notamment les métaux traces, est transportée par les aérosols qui sont leur vecteur privilégié (Koutrakis, 1984). En milieu urbain, l'intérêt de l'étude physico-chimique des retombées atmosphériques est particulièrement grand car les sources de pollution locales fixes et diffuses jouent sans doute un rôle prépondérant dans les apports de métaux traces à l'atmosphère (Person *et al.*, 1993).

Les campagnes de prélèvement et analyses des retombées atmosphériques conduites en 1999 ont été réalisées conjointement par deux équipes du PIREN Seine, le Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (Cereve) et le Laboratoire d'Hydrologie et Environnement (LHE). Cet effort conjoint a permis d'atteindre quatre objectifs :

- Une inter comparaison des protocoles de collecte des retombées atmosphériques hebdomadaires totales à Créteil, de janvier à avril 1999, en utilisant des collecteurs de matériaux et formes différentes et en estimant l'efficacité des collectes par les hauteurs d'eau, et les concentrations et flux métalliques dissous et bruts, ainsi que leur distribution dissous - particulaire,
- Une inter comparaison des protocoles d'analyse des métaux dissous ou bruts dans certains échantillons de retombées atmosphériques totales,
- Un suivi des retombées atmosphériques hebdomadaires totales en métaux en banlieue sud est (site de Créteil) et la comparaison des flux métalliques obtenus à ceux mesurés antérieurement sur ces mêmes sites ou des sites voisins comme celui du bassin versant urbain expérimental du Marais, à Paris,
- Un suivi des retombées atmosphériques totales en composés aromatiques au centre de Paris (site de Jussieu) : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et polychlorobiphényles (PCB) ; ici aussi une comparaison a été faite avec les mesures simultanées de ces mêmes composés, sur le site côtier d'Ouessant.

2. Matériel et Méthodes

La campagne 1999 s'est appuyée sur l'étude des retombées atmosphériques totales, collectées, à Créteil, par cinq échantillonneurs de caractéristiques et géométrie différente (Figure 1) : trois mis en place par le Cereve, deux mis en place par le LHE. Un des objectifs de ce travail était de comparer leur efficacité de collecte, de comparer différents protocoles de collecte et aussi de faire un suivi des flux en métaux lourds apportés par les retombées atmosphériques totales pendant 4 mois. Parallèlement un exercice d'inter comparaison entre deux laboratoires (Cereve et LHE) a été mis en place.

2.1. Sites d'échantillonnage

L'échantillonnage s'est déroulé à Créteil, à une altitude 20 mètres au-dessus du sol sur le toit du bâtiment P2 de l'Université Paris XII-Val de Marne (sud-est de Paris) (Figure 1). Ce site est représentatif d'un milieu urbain : deux sources potentielles de pollution urbaine, proches de ce site, sont une usine d'incinération d'ordures ménagères et l'autoroute A86. Il faut noter que la surface sur sol du toit est couverte de graviers : ce fait peut influencer la représentativité de la collecte, dans la mesure où les particules déposées peuvent être remises en suspension par le vent.

Par ailleurs des prélèvements de retombées atmosphériques totales en produits organiques persistants ont été réalisés à Paris, au niveau du campus de Jussieu, et à Ouessant, en octobre et novembre 1999. Ils ont été recueillis par un collecteur constitué d'entonnoirs en acier inoxydable carrés (60 x 60 cm^2) ou de 28 cm de diamètre (Figure 2) et d'un flacon en verre Pyrex préalablement décontaminé.

2.2. Préparation du matériel

Tout matériel utilisé par le Cereve sur le terrain et au laboratoire (entonnoirs, flacons de collecte, seringues, filtres, porte filtres, pointes de micro pipettes, fioles, béchers, flacons de préparation des standards, godets de mesure, etc.) a subit un lavage rigoureux, afin de minimiser la contamination en métaux apportés par l'appareillage. A cette procédure fait exception le collecteur Crapal, lequel subit un simple rinçage à l'eau Milli-Q juste après la collecte. Le protocole de nettoyage utilisé au Cereve comporte les phases suivantes :

- immersion dans une solution de détergent « Extran » à 2%, tensioactif à faible teneur en métaux (Merck, Extran MA 02, neutre) pendant 24 heures,
- immersion dans HNO_3 (Merck Suprapur à 68%), dilué à 10%, pendant au moins 48 heures,
- rinçage abondant à l'eau distillée permutée à 18 MΩ (Milli-Q Plus 185, Millipore),
- séchage sous la hotte à flux laminaire (ADS Laminaire),
- mise en réserve dans des sacs plastiques fermés hermétiquement jusqu'à utilisation.

Par contre le LHE utilise, pour les analyses de métaux, du matériel à usage unique, sans décontamination préalable.

2.3. Appareillages de prélèvement

Trois collecteurs de géométrie différente ont été mis en place par le Cereve pour la collecte des retombées atmosphériques totales afin de mesurer les flux en métaux lourds (Figure 1) :

a) Le collecteur dénommé Crapal, a été utilisé par le CEA dans les années 1960, pour des mesures d'éléments radioactifs apportés par les retombées atmosphériques. Ce dispositif consiste en un entonnoir hémisphérique en plexiglas, percé en sa base et permettant, à l'aide d'un tube en plastique de 5 mm de diamètre intérieur, de diriger l'eau vers un flacon en polyéthylène d'une capacité de 5 litres. Ce dispositif a la particularité d'être surmontée d'un anneau en plexiglas qui permet de minimiser les turbulences autour de la surface hémisphérique de collecte. Il a été conçu spécialement pour collecter et piéger les retombées radioactives fixées spécialement sur les aérosols fins, et peut convenir aussi bien aux retombées sèches qu'aux celles humides (Lambert, 1964).
b) Un entonnoir conique en polyéthylène est relié à un flacon d'échantillonnage d'une capacité de 2 litres par un tuyau de plastique et un embout de 10 mm de diamètre intérieur.
c) Un collecteur cylindrique constitué d'un cylindre en polyéthylène de capacité 20 litres, est normalement destiné à la collecte de la pluie dans l'instrument ARS 1000 MTX Italia. Toutefois, lors de cet essai, ce collecteur n'a pas été recouvert du couvercle amovible, dont le déplacement est commandé par la détection de la pluie.

Deux autres collecteurs ont été mis en place et gérés par le LHE, à proximité des 3 collecteurs présentés ci-dessus (Figure 1) :

a) un entonnoir conique en polyéthylène, de taille légèrement supérieure (24,5 cm de diamètre au lieu de 19 cm),

b) un entonnoir conique en inox pour la collecte d'échantillons destinés à la mesure de micropolluants organiques.

Figure 1. Collecteurs de retombées atmosphériques totales, utilisés en 1998-1999 pour l'inter comparaison à Créteil: (a) Crapal, (b) collecteur cylindrique (partie du ARS 1000), (c) entonnoir en polyéthylène utilisé par le Cereve, (d) entonnoir en polyéthylène utilisé par le LHE et (e) entonnoir inox utilisé par le LHE.

Tableau 1. Caractéristiques des collecteurs utilisés pour l'inter comparaison en 1998-1999 à Créteil

		Hauteur de collecte (m) par rapport à la terrasse	**Diamètre (cm) de collecte**	**Profondeur (cm) du collecteur**
CEREVE	**Crapal (CEA)**	1	36	35
	Entonnoir polyéthylène	1,2	19	15
	Cylindre MTX	1	28,5	30
LHE	**Entonnoir polyéthylène**	1,2	24,5	14
	Entonnoir inox	1,4	28	21

Figure 2. Collecteurs de retombées atmosphériques totales, utilisés en automne 1999 pour la caractérisation des flux de POP à Paris : (a) entonnoir inox carré de 60 x 60 cm^2 (collecte hebdomadaire), (b) entonnoir inox de 28 cm de diamètre (collecte mensuelle) utilisés par le LHE.

2.4. Collecte des échantillons

La collecte des échantillons de retombées atmosphériques totales s'est déroulée du 6 novembre 1998 au 6 avril 1999 avec une fréquence de prélèvement hebdomadaire : des échantillons ont été collectés sur les trois instruments gérés par le Cereve et sur deux instruments gérés par le LHE, ces derniers ayant été utilisés entre le 14 janvier et le 6 avril 1999.

Un protocole rigoureux à été respecté afin de minimiser la contamination en métaux pendant le prélèvement. Pendant la manipulation sur la terrasse, l'utilisation d'une blouse, d'une charlotte et de gants à usage unique ont été jugé indispensables. Ce protocole de collecte comportait, pour le Cereve, les phases suivantes :

a) Environ 3 ml d'échantillon sont prélevées pour la mesure de pH.
b) Le collecteur est rincé à l'eau Milli-Q afin de collecter les particules déposées sur les parois. L'eau de rinçage est recueillie dans le flacon de l'échantillon et la quantité ajoutée est prise en compte dans les calculs de flux.
c) Ensuite un changement complet du matériel de prélèvement est effectué et les flacons, les collecteurs et le matériel utilisé sont nettoyés soigneusement (cf. § 2.2.).

Dans le cas du colleteur en polyéthylène du LHE, la bouteille et l'entonnoir n'ont pas été changés chaque semaine mais ont subi :

a) Un essuyage des particules déposées sur les parois de l'entonnoir, à l'aide d'un pinceau en polyamide, et un rinçage avec environ 45 ml d'eau Milli-Q, en mélangeant cette eau de rinçage à l'eau de pluie recueillie,
b) Un lavage à l'eau distillée et essuyage de l'entonnoir avec du papier absorbant pour éliminer les éventuels traces de suies noirâtres subsistantes,
c) Un lavage à l'eau distillée de la bouteille de collecte (verre brun 4 l).

Les collecteurs en acier inoxydable utilisés par le LHE, à Paris et Ouessant, ont été utilisés soit pour obtenir des échantillons moyens mensuels ou hebdomadaires. Ces derniers ont permis de comparer les échantillons hebdomadaires collectés pendant les épisodes de plus forte pluviométrie aux échantillons moyens mensuels.

2.5. Traitement des échantillons au laboratoire

Au Cereve l'échantillon a été pesé (balance Sartorius BA 2100 à 0,1 g) afin de calculer le volume d'eau collecté, en tenant compte du poids de l'eau de rinçage ajouté pendant la collecte. L'échantillon collecté a été homogénéise et divisé en sous-échantillons afin d'évaluer les paramètres suivants : pH, Pb, Cd et Cu par spectroscopie d'absorption atomique électrothermique (SAA-ET) et les MES par filtration.

Pour la mesure des métaux traces, les manipulations ont été effectuées, au Cereve, dans une salle blanche de Classe 100. Deux types d'échantillons ont été préparés, afin de distinguer les métaux dissous et particulaires :

Echantillon pour la mesure de concentration des métaux dissous

15 ml de l'échantillon initial, bien homogénéisé, ont été prélevés à l'aide d'une seringue en polyéthylène. L'échantillon est ensuite filtré sur des filtres de porosité 0,45 µm (Sartorius, Nitrate de Cellulose, Φ 47 mm, porosité 0,45 µm) pré-lavés à l'acide chlorhydrique 5%. L'échantillon filtré est ensuite acidifié avec 150 µl HNO_3 (65% Merck Suprapur) et conservé dans des flacons en polyéthylène de 16 ml jusqu'à l'analyse. Dans ce cas, l'acide a été ajouté pour conserver l'échantillon et pour éviter l'adsorption des métaux sur les parois des flacons de conservation.

Echantillon pour la mesure de la concentration des métaux totaux

50 ml de l'échantillon initial, bien homogénéisé, ont été prélevés et acidifiés avec 1 ml HNO_3 (65% Merck Suprapur) dans des flacons en polyéthylène de 60 ml et ensuite conservés à l'obscurité jusqu'à l'analyse. Dans ce cas, l'acide ajouté sert à dissoudre les métaux fixés sur les particules entraînées dans la retombée et, comme expliqué ci-dessus, permet la conservation de l'échantillon jusqu'à l'analyse.

Au LHE, les manipulations ont été effectuées au laboratoire, sous hotte à flux laminaire. Les échantillons bruts et filtrés y sont tous acidifiés par de l'acide nitrique à 0,6% (Merck Suprapur), c'est à une concentration plus faible qu'au Cereve (1 et 2%, respectivement pour les métaux dissous et totaux).

Echantillon pour la mesure de la concentration des produits organiques persistant totaux

Environ 3 l d'eau de pluie ont été extraits pour la détermination des HAP et des PCB. La technique consiste en une extraction liquide - liquide dans le flacon de prélèvement par 3 fois 300 ml d'un mélange hexane - dichlorométhane (v/v 85/15). Pour chaque détermination les extraits sont rassemblés et concentrés à 1 mL. Ce concentré de 1 mL est séparé en 2 aliquotes destinés aux dosages respectifs des HAP et des PCB. Les conditions analytiques pour le dosage des HAP et des PCB sont décrites en détail par Ollivon *et al.* (1995) et Blanchard *et al.* (1997).

2.6. Validation des mesures

La validité des mesures de métaux a été évaluée par l'emploi d'échantillons certifiés. Trois échantillons certifiés de métaux dissous ont été utilisés au Cereve et LHE. Les concentrations de ces échantillons ont été choisies de façon à encadrer les gammes étalons utilisées. Il faut noter que ces échantillons certifiés ne sont pas des eaux de retombées atmosphériques totales, mais des eaux naturelles reconstituées. Leurs matrices sont assez différentes de celles des retombées atmosphériques totales (composition en ions majeurs) et elles ne contiennent pas d'aérosols ou autres particules. Les échantillons certifiés sont les suivants :

- l'échantillon NIST 1643c : "*Trace elements in water*", U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaythersburg MD 20899, USA (Cereve) ;

- les échantillons SPS-SW1 et SW2 : "*Surface Water*", Spectra-pure standards, Promochem, Molshelm, France (Cereve et LHE).

Les écarts observés entre les valeurs mesurées et certifiées sont généralement inférieurs à 10%, sauf pour les concentrations métalliques les plus faibles, pour lesquelles elles atteignent, au Cereve, 20%.

2.7. Les « blancs »

Afin de contrôler la qualité des manipulations de terrain et pendant la mesure des métaux trace, des « blancs » de terrain, des « blancs » de filtration et des « blancs » analytiques, ont été effectués par le Cereve.

« Blanc » de terrain

Du matériel de collecte (entonnoir et bouteille) propre a été amené et mis en place sur le toit près des collecteurs. Ensuite une percolation d'environ 500 ml d'eau Milli-Q a été effectuée à l'aide d'une pissette en rinçant bien toute la surface de l'entonnoir. La bouteille contenant l'eau ainsi collectée est fermée par un bouchon puis laissée pendant une semaine en laboratoire. Ensuite le blanc est traité comme tous les échantillons (partage en deux : eau brute acidifiée et eau filtrée acidifiée). Une procédure semblable a été effectuée pour le collecteur Crapal, qui ne subit pas de nettoyage complet avant la période de collecte, mais un simple rinçage à l'eau Milli-Q.

Dans les deux fractions (dissoute et totale), l'analyse des métaux Cd, Cu et Pb a été effectuée. Ces mesures permettent d'évaluer l'apport en métaux provenant des manipulations sur le terrain et aussi du matériel utilisé pour la collecte et la conservation. Les résultats montrent que dans le cas du collecteur entonnoir en polyéthylène, le « blanc » de terrain était négligeable. Ce matériel de collecte est remplacé et soigneusement lavé chaque semaine. Quant au collecteur Crapal, le « blanc » de terrain est plus contaminé et représente de 80 à 100 % de la contamination du « blanc » total. Dans ce système de collecte, il n'y a que la bouteille de collecte qui soit remplacée et lavée chaque semaine : comme précisé ci-dessus, le collecteur Crapal subit simplement un rinçage à l'eau Milli-Q avant chaque période d'échantillonnage.

« Blanc » de filtration

Dans des unités de filtration propres, sur un filtre pré-lavé à l'acide chlorhydrique 5 %, 15 ml d'eau Milli-Q ont été filtrés afin d'évaluer *l'apport en métaux* provenant *du filtre*. L'eau filtrée a été acidifiée comme les filtrats d'échantillons (150 µl HNO_3 65% Merck Suprapur) et ensuite analysée. Les résultats montrent que les filtres n'apportent que du Pb dans les échantillons. Le « blanc » de filtration représente 35 % du « blanc » total dans le cas de l'entonnoir et 11% dans le cas du Crapal.

« Blancs » analytiques

Lors de chaque série de mesure, 5 « blancs » analytiques ont été analysés en parallèle avec les échantillons récoltés et les échantillons certifiés. Ces « blancs » ont été réalisés en plaçant de l'eau Milli-Q dans les cupules du passeur du SAA-ET et en mesurant ces solutions comme des échantillons inconnus :

- 980 µl d'eau Milli-Q + 20 µl HNO_3 65% Merck Suprapur dans la série des échantillons bruts,
- 990 µl d'eau Milli-Q + 10 µl HNO_3 65% Merck Suprapur, dans la série des échantillons dissous.

Les « blancs » analytiques se révèlent importants au sein du « blanc » total dans le cas de l'entonnoir : de 60 % (Pb) jusqu'à 100 % (Cd, Cu). Pour le Crapal, ces « blancs » ne représentent que 6 à 30 % du « blanc » total.

Conclusion sur les « blancs »

Le « blanc » total est calculé en sommant les contributions des « blancs » de terrain, des « blancs » de filtration et des « blancs » analytiques. Dans le cas du collecteur à entonnoir en polyéthylène, ce « blanc » total est dominé par le « blanc » analytique (Tableau 2) : cette incertitude est négligeable pour les contaminations métalliques moyennes et devient assez importante pour les valeurs les plus faibles qui sont proches des limites de détection.

Tableau 2. Evaluation de l'importance relative des « blancs » totaux (terrain, filtration et analytique) vis à vis des contaminations métalliques des retombées atmosphériques totales collectées à l'aide d'entonnoir en polyéthylène (Cereve).

Me	« Blanc » total / concentration la plus élevé (%)	« Blanc » total / concentration moyennes (%)	« Blanc » total / concentration la plus faible (%)
Cd	0,03	0,9	4
Cu	0,6	7	33
Pb	0,1	4	44

Dans le cas du collecteur Crapal, le « blanc » de terrain est assez important et est dominant dans le « blanc » total (Tableau 3). Dans ce cas le « blanc » total n'est pas tout à fait négligeable par rapport aux valeurs moyennes des contaminations métalliques et devient très critique dans le cas des contaminations les plus faibles.

Tableau 3. Evaluation de l'importance relative des « blancs » totaux (terrain, filtration et analytique) vis à vis des contaminations métalliques des retombées atmosphériques totales collectées à l'aide du Crapal (Cereve).

Me	« Blanc » total / concentration la plus élevé (%)	« Blanc » total / concentration moyennes (%)	« Blanc » total / concentration la plus faible (%)
Cd	2	11	67
Cu	2	14	68
Pb	2	12	137

En conclusion, l'incertitude, lié aux « blancs », des échantillons obtenus avec le Crapal est très importante. Malgré l'usage important qui a été fait de ce type de collecteur, nous pensons donc qu'il est préférable d'utiliser le collecteur en entonnoir en polyéthylène, afin de pouvoir le nettoyer et remplacer avant chaque prélèvement. Par ailleurs, ce collecteur est déjà utilisé dans le réseau Cataenat géré par l'ONF.

2.8. Reproductibilité ou précision des paramètres évalués

Afin de prendre en compte toutes les incertitudes possibles pendant les mesures de chaque paramètre, de 3 à 5 réplicats ont été effectués, au Cereve, pour les paramètres suivants : volume d'eau, pH, poids des filtres avant et après la filtration, Cd (dissous et brut), Cu (dissous et brut) et Pb (dissous et brut). A partir de ces données de base, l'incertitude absolue a été calculée pour chaque paramètre (Tableau 4). Ceci a permis de calculer l'incertitude relative par rapport aux valeurs minimales, moyennes et maximales des paramètres. Il est important de noter que pour les analyses des métaux, deux réplicats ont été réalisés pour chaque mesure, et que les valeurs prises en considération présentent une dispersion inférieure à 7 %.

Pour pouvoir diminuer ces incertitudes de concentrations ou de flux, il serait utile de chercher à augmenter la sensibilité de la méthode analytique et/ou d'augmenter la surface du collecteur ou la duré de collecte, ce qui agit directement sur le volume d'eau collectée. Ces paramètres influencent l'incertitude sur les hauteurs d'eau et donc l'incertitude sur les concentrations, ainsi que sur les flux métalliques.

Tableau 4. Estimation des incertitudes absolue et relative sur les principaux paramètres mesurés ou calculés

Paramètre mesuré	Incertitude absolue	Incertitude relative par rapport à la valeur minimale	Incertitude relative par rapport à la valeur moyenne	Incertitude relative par rapport à la valeur maximale
Flux pluie (mm/j)	0,01	5,0%	0,8%	0,4%

MES (mg/l)	0,36	5,0%	3,3%	1,9%
*Flux MES (mg/m2*j)*	**0,34**	**4,3%**	**1,8%**	**1,0%**
Pb dissous (µg/l)	0,25	56,5%	4,8%	1,4%
Pb brut (µg/l)	0,25	10,7%	1,8%	0,5%
Pb part (µg/l)	0,50	35,9%	5,7%	0,9%
*Flux Pb (µg/m2*j)*	**0,62**	**22,4%**	**4,4%**	**1,9%**
Cd dissous (µg/l)	0,01	2,7%	0,6%	0,2%
Cd brut (µg/l)	0,02	8,2%	1,3%	0,2%
Cd part (µg/l)	0,03	163,1%	9,1%	0,6%
*Flux Cd (µg/m2*j)*	**0,04**	**18,2%**	**2,0%**	**0,8%**
Cu dissous (µg/l)	0,11	7,0%	1,4%	0,3%
Cu brut (µg/l)	0,16	4,3%	1,1%	0,3%
Cu part (µg/l)	0,27	26,7%	3,9%	0,6%
*Flux Cu (µg/m2*j)*	**0,80**	**19,2%**	**5,6%**	**2,2%**
PH	0,01	0,3%	0,2%	0,2%

3. Comparaison des collecteurs de retombées atmosphériques totales

3.1. Flux de pluie ou hauteurs d'eau

Pour la période du 12/11/98 jusqu'à 4/04/99 les hauteurs de pluie sont très proches pour le Crapal et l'entonnoirs (Figure 3). Par contre, le cylindre MTX semble collecter systématiquement des quantités d'eaux inférieures aux deux autres collecteurs : ceci est bien évidemment relié à la large ouverture de ce collecteur (diamètre 28,5 cm) vis à vis de l'atmosphère, ce qui entraîne une évaporation très importante des échantillons. Rappelons que, dans son fonctionnement normal, ce collecteur est recouvert par un couvercle mobile dont l'ouverture est déclenchée par la détection de la pluie. L'évaporation tombe alors à moins de 20%, pour des durées de collecte comprises entre 1 et 3 semaines (Garnaud, 1999). Pour le Crapal et l'entonnoir en polyéthylène, cette surface d'évaporation est très faible (le diamètre de l'orifice de communication du Crapal avec la bouteille est de 5 mm et celui de communication de l'entonnoir avec la bouteille est de 10 mm). La comparaison des pluviométries mesurés par les deux entonnoirs en polyéthylène, respectivement gérés par le Cereve et le LHE, montre également un bon accord (Figure 4 : pente 0,93 et $R^2 = 0,97$, n = 7).

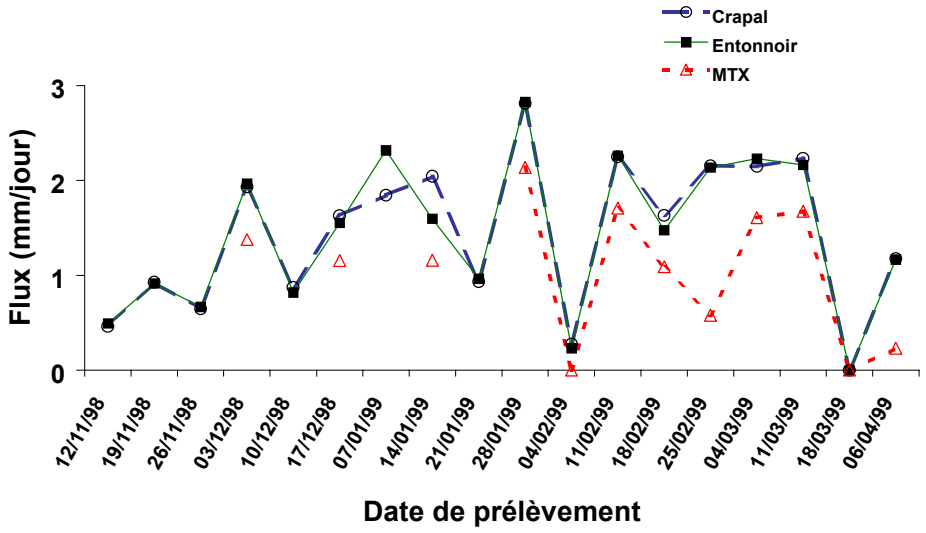

Figure 3. Chronologie des pluviométries moyennes hebdomadaires mesurées pour les 3 collecteurs utilisés par le Cereve

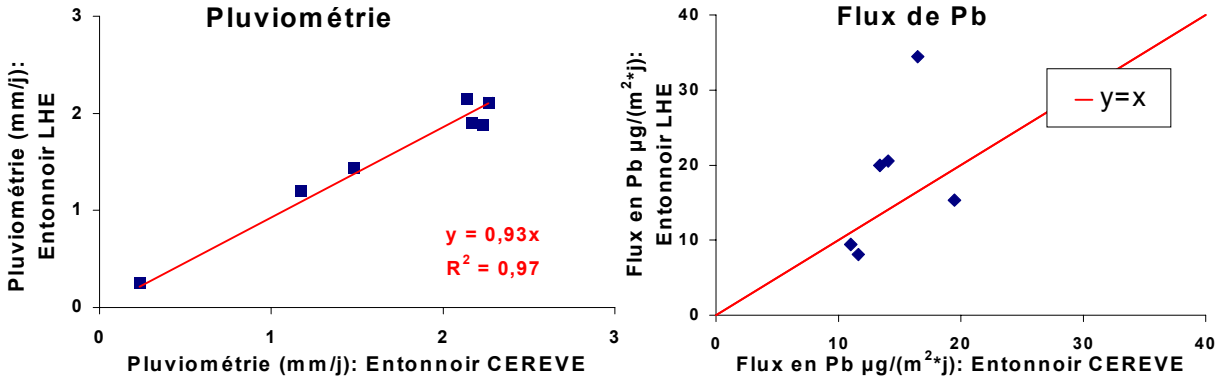

Figure 4. Corrélation entre les flux mesurés par les 2 collecteurs à entonnoir en polyéthylène utilisés par le Cereve et le LHE : pluviométries (à gauche) et flux de plomb (à droite)

3.2. pH

Le pH des échantillons de retombées totales a été mesuré juste après la collecte. Malgré la grande variabilité du pH (4 à 6,6), il y a une bonne corrélation entre les valeurs obtenues avec le Crapal et l'entonnoir en polyéthylène.

3.3. Flux de métaux

Pour le Pb et le Cu, il existe une bonne correspondance entre les maxima observés (Figure 5). Cependant les flux métalliques collectés avec le Crapal sont généralement supérieurs à ceux collectés par l'entonnoir (jusqu'à 50%). Ces différences peuvent provenir soit de la *géométrie* des collecteurs, soit de *la procédure de conditionnement du matériel de collecte,* avant son utilisation. Le Crapal a été conçu dans les années 1960 spécialement pour collecter et piéger les retombées radioactives fixées préférentiellement sur les aérosols fins (Lambert, 1964), pourrait ainsi piéger plus efficacement les aérosols déposés.. Il faut aussi rappeler que le Crapal, de par la dimension importante de son collecteur hémisphérique, ne peut subir de lavage complet à l'acide avant chaque période d'échantillonnage (7 jours), mais reçoit un simple rinçage à l'eau Milli-Q : un nettoyage incomplet devrait cependant conduire à des flux métalliques plus faibles. Enfin, la surface légèrement poreuse de ce collecteur peut

favoriser la l'accumulation d'aérosols fins (non entraînés par la procédure rapide de lavage) qui peuvent être ensuite dissous par les pluies acides et conduire à une collecte plus importante de métaux. Cette hypothèse est confortée par l'observation d'une valeur plus importante du « blanc » terrain du Crapal et surtout d'écarts apparemment croissant entre les flux métalliques mesurés par le Crapal et l'entonnoir en polyéthylène (Figure 5).

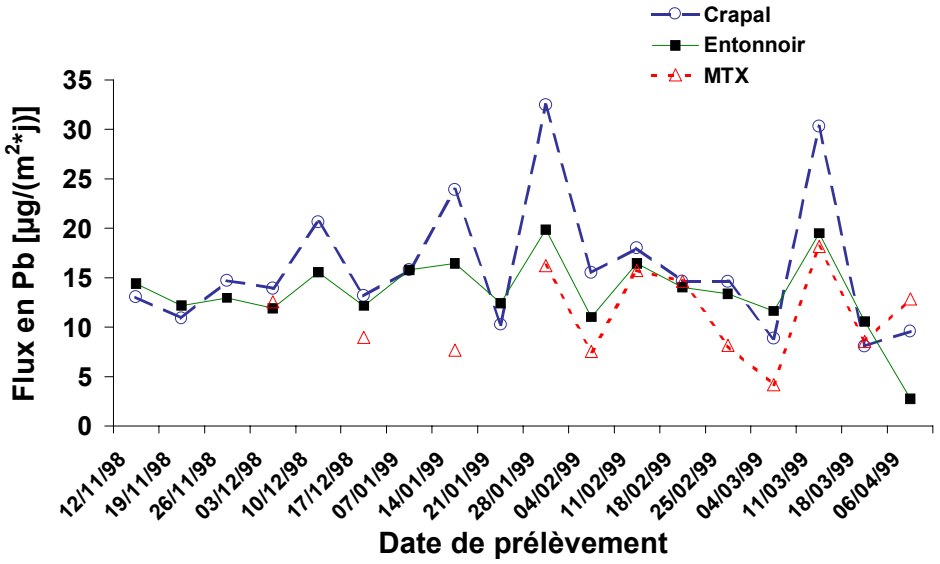

Figure 5. Chronologie des flux de retombées totales en Pb pour les 3 collecteurs du Cereve

Les flux de Pb, Cu et Cd observés avec les divers collecteurs de géométrie différente ne sont donc pas bien corrélés. Il en est de même lorsque les collecteurs sont de matériau et géométrie identique (entonnoirs en polyéthylène gérés par le Cereve et LHE) mais pour lesquels des protocoles différents de nettoyage et rinçage ont été utilisés (Figure 4). Comme ces entonnoirs sont constitués du même matériaux et présentent seulement une très faible différence de rapport diamètre de collecte / profondeur de collecteur (1,26 l'entonnoir du Cereve et 1,33 celui du LHE, Tableau 1), les principales différences résident dans la procédure de prélèvement et le conditionnement du matériel de collecte et d'analyse :

- la collecte des particules déposées sur les parois de l'entonnoir LHE et non entraînées dans le flacon est effectuée par un pinceau et suivi d'un rinçage par environ 45 ml d'eau Milli-Q,
- l'entonnoir LHE n'est pas remplacé en nettoyé complètement avant chaque période de collecte, mais subit un simple rinçage à l'eau Milli-Q suivi d'un essuyage avec un papier absorbant,
- le matériel servant pour le traitement et la conservation des échantillons au LHE est du matériel à usage unique et ne subit pas de prélavage acide avant utilisation.

Les différences observées semblent donc devoir être imputées aux différences de protocoles de collecte. En effet les conditions d'analyse semblent moins sujettes à biais systématique car les 2 laboratoires ont contrôlé l'exactitude de leurs mesures à l'aide d'échantillons certifiés en métaux dissous.

3.4. Distribution dissous / particulaire du Cd, Cu et Pb

Les échantillons collectés ont été partagés en deux afin de mesurer la teneur en métaux dans la totalité de l'échantillon et dans l'échantillon filtré, afin d'estimer, dans ces échantillons de retombées totales, le partage des métaux entre la phase dissoute et particulaire. Les résultats montrent que le Pb est majoritairement particulaire (Figure 6), alors que le Cd est presque totalement et le Cu est réparti de façon voisine entre les formes dissoutes et particulaires.

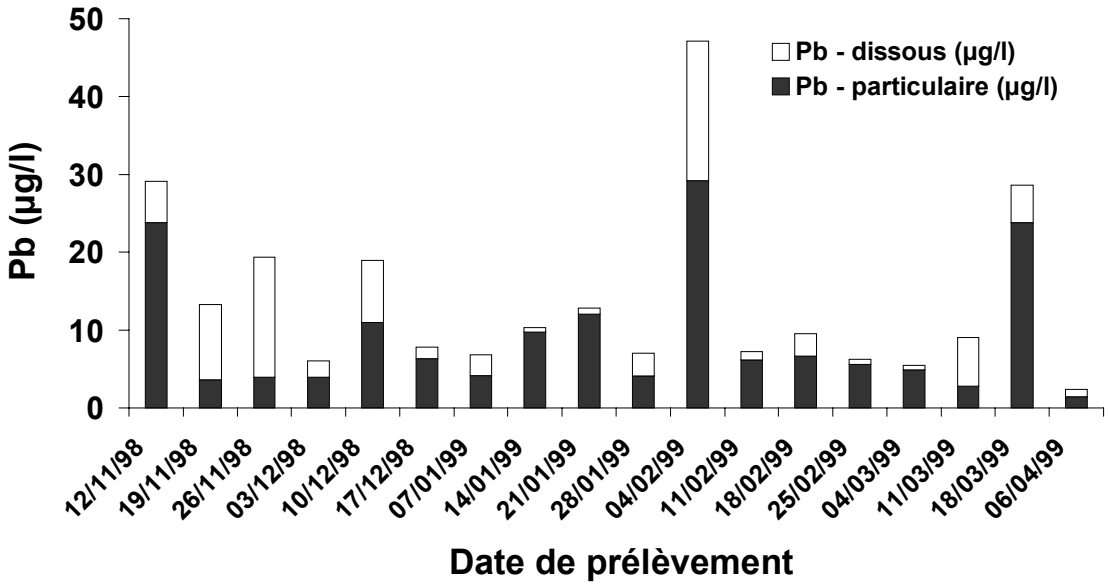

Figure 6. Distribution du Pb entre les phases dissoutes et particulaires (entonnoir polyéthylène Cereve)

Entre les concentrations de métaux fixés sur les particules et les MES (mg/l) il n'apparaît pas de corrélation significative. Cependant il existe une tendance à la diminution du de la fraction dissoute du plomb et du cuivre lorsque les MES augmentent (Figure 7). Ceci confirme que le Pb et le Cu sont transportés plutôt par les particules et ne sont pas totalement solubles dans l'eau de pluie des retombées atmosphériques totales.

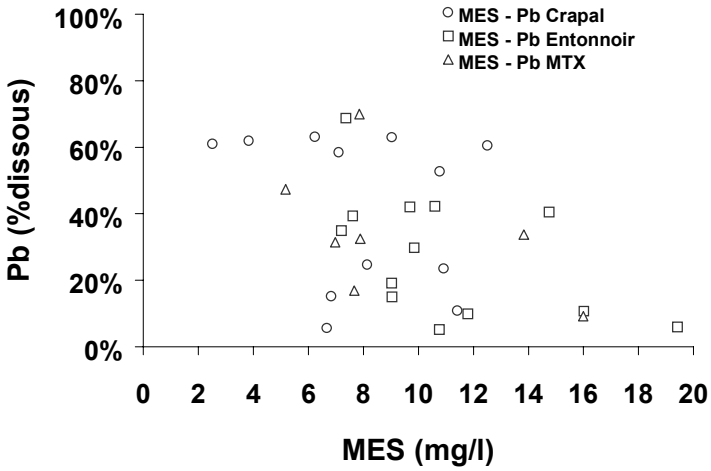

Figure 7. Corrélation de Pb (% dissous) avec les MES des retombées atmosphériques totales pour les 3 collecteurs du Cereve

4. Comparaison des flux métalliques de retombées totales à Créteil

D'après une étude sur les émissions d'éléments traces en Europe menée par Pacyna (1984), les sources anthropiques majeures de Cd, Cu, Pb et Zn sont les usines thermiques, la combustion de fioule, la combustion d'essence, la production primaire de métaux non-ferreux et l'incinération d'ordures ménagères. Le Tableau 5 présente l'importance relative de ces sources d'après les données sur les émissions : bien que cette synthèse soit assez ancienne, elle constitue la seule synthèse exhaustive, à notre connaissance. L'estimation des quantités de plomb émis par la circulation automobile excède certainement les émissions actuelles.

Tableau 5. Importance relative des sources d'émissions de métaux traces en Europe (d'après Pacyna, 1984)

	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Usines thermiques	4 %	9 %	1 %	1 %
Combustion de fioul	6 %	13 %	1 %	2 %
Combustion d'essence	1 %	-	60 %	-
Production primaire de métal non-ferreux	80 %	54 %	22 %	64 %
Incinération d'ordures ménagères	3 %	2 %	1 %	7 %
Autres	6 %	22 %	15 %	26 %

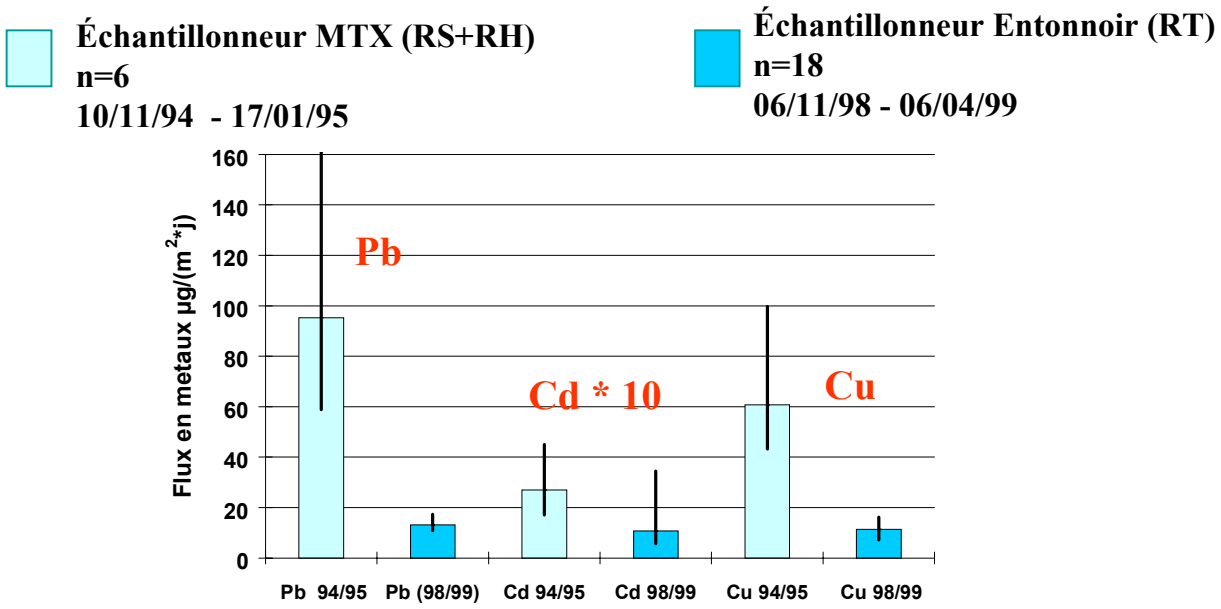

Figure 8 : Comparaison de flux métalliques (RT) 1994-95 (Garnaud, 1999) et 1998-99 : site de Créteil (médianes et déciles)

Les résultats obtenus sur les flux en métaux (Cd, Cu et Pb) apportés par les retombées atmosphériques totales pendant la campagne d'échantillonnage du 10/11/94 jusqu'au 17/01/95, effectuée à l'aide du collecteur de retombées sèches et humides séparées ARS 1000 MTX Italia dans le cadre de la thèse de Garnaud (Garnaud, 1999), ont été comparés avec les résultats de la campagne du 06/11/98 jusqu'au 06/04/99. Pendant celle-ci, le collecteur des retombées considéré est l'entonnoir en polyéthylène. Le site d'échantillonnage est le même (toit du bâtiment P2 de L'Université Paris XII-Val de Marne à Créteil) et la période de collecte semblable, mais le nombre des échantillons collectés est significativement différent (n = 6 en 1994-95, n = 18 en 1998-99). De la comparaison des médianes, des premiers et derniers déciles, il apparaît que les flux métalliques semblent avoir significativement diminué de 1994-95 à 1998-1999, les variations étant comprises entre 2 et 10 (Figure 8). Cette différence pourrait être due à la diminution des rejets atmosphériques métalliques, liée à l'imposition

de normes de rejets atmosphériques et à l'amélioration des techniques de nettoyage des fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères. Cependant il faut noter que ces collectes ont été effectuées par des types de collecteurs différents (collecte séparée des dépôts secs et humides ou collecte des retombées totales) et que le nombre des échantillons n'était pas le même (6 et 18). Une confirmation de cette tendance, sur des périodes de collecte plus importante, semble donc nécessaire.

Tableau 6. Flux atmosphériques annuels de déposition totale en milieux urbain et rural ($mg.m^{-2}.an^{-1}$) (Garnaud et al., 2000)

Location	Type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Région Parisienne	Urbain					Ce travail
• Créteil	(médiane)	0,39	4,1	4,7		
Région Parisienne	Urbain					Garnaud *et al.* (2000)
• Chatou	1995	0,34	7,9	32,5	71,1	
• Créteil	1994-95	1,09	24,7	39,1	112,9	
• Paris	1996-97	0,20	9,4	30,5	46,1	
• Fontainebleau	1996-97	0,08	2,6	2,7	16,5	
Paris	Urbain (moy)	1,39	–	36,1	85,0	Granier (1991)
Pays Bas	Urbain	0,66	5,8	15,0	23,0	Van Daalen (1991)
Inde	Urbain	0,22	29,6	26,6	104,8	Tripathi *et al,* (1993)
Belgrade	Urbain (moy)	–	17,9	23,0	44,2	Vukmirovic *et al.* (1997)
Hambourg	Industriel (moy)	0,99	96,4	56,6	132,5	Dannecker *et al.* (1990)
France	Côtier	0,33	2,6	3,7	–	Chester *et al.* (1990)
France	Côtier (moy)	0,07	2,2	3,3	80,3	Migon *et al.* (1997)

D'après des études similaires, les flux atmosphériques de déposition totale en milieu urbain sont plus élevés qu'en milieu rural (Tableau 6). Ainsi ce travail montre que les flux de plomb de la région Ile-de-France pouvaient être, entre 1994 et 1997, jusqu'à 10 fois supérieurs à ceux de la région méditerranéenne (Chester *et al.*, 1990 ; Migon *et al.*, 1997). Ceci traduit une pollution atmosphérique urbaine intense due à une forte activité industrielle environnante et un trafic routier soutenu. D'autre part, les flux atmosphériques totaux mesurés par Granier (1991) en 5 sites de la région parisienne en 1988 sont du même ordre de grandeur que les valeurs de Garnaud en 1996-97, suggérant une stabilité des émissions métalliques à l'échelle de la région parisienne depuis une dizaine d'années, éventuellement suivie, si le résultats de 1998-99 se confirment, d'une diminution récente.

5. Concentrations et flux de retombées en produits organiques persistant

5.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés organiques très répandus dans l'environnement. Les principales sources de pollution par les HAP sont anthropiques : transport routier et fluvial, combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole), combustion incomplète de produits organiques (chauffage au fuel, feux de forêts...) et certaines activités industrielles. Les HAP se retrouvent dans les émissions des gaz d'échappement et dans les matières particulaires émises par les moteurs à combustion interne, en particulier les moteurs diesel. 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 $\mu g.l^{-1}$, elle diminue généralement avec l'augmentation de leur masse moléculaire. Les HAP les plus lourds, composés d'au moins 18 atomes de carbone et plus, 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 que leurs métabolites sont cancérogènes : trois d'entre eux sont classés par l'International Agency for Research on Cancer (IARC) comme cancérogènes probables pour l'homme (bap, baa et dba), et trois comme cancérogènes possibles (bbf, bkf et ind).

16 HAP ont été recherchés dont les 6 HAP de la Directive européenne (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)perylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène) (Tableau 7).

Tableau 7. Concentrations en HAP, exprimées en ng.l^{-1} et flux mensuel ou hebdomadaire en ng.m^{-2} des retombées atmosphériques à Paris Jussieu, Les 6 HAP de la directive européenne sont en caractères gras. Chaque HAP est accompagné, entre parenthèse,s de l'abréviation couramment utilisée.

(ng.l^{-1})	**Episode du 13-14/09/99 Paris**	**Hebdo du 18-25/10/99 Paris**	**Episode du 23-24/10 Ouessant**	**Mensuel octobre Paris**	**Mensuel novembre Paris**
naphtalène (nap)	22	43	10,5	9,1	58,4
acenaphtène (ace)	0	0	0	0	0
fluorène (fl)	5,2	7,4	0,7	5,8	14,1
phenanthrène (phe)	26,1	26,8	1,9	33,2	68,5
anthracène (ant)	0,7	0,9	0,1	2,2	4,3
fluoranthène (flu)	**25,5**	**21,3**	**1,5**	**26**	**112**
pyrène (pyr)	15,6	19,4	1,1	24	101
benzo(a)anthracène (baa)	2,6	1,6	0,4	8	22,4
chrysène (chr)	9,5	5	0,7	23,3	56,8
benzo(b)fluoranthène (bbf)	**6,6**	**3,4**	**0,6**	**13,8**	**38**
benzo(k)fluoranthène (bkf)	**3**	**1,3**	**0,3**	**5,9**	**14,7**
benzo(a)pyrène (bap)	**0,9**	**1,4**	**0,4**	**8,2**	**22,4**
dibenz(ah)anthracène (dba)	0,5	0	0	1,3	3,2
benzo(ghi)perylène (bgp)	**3,2**	**1,4**	**0**	**3**	**10,2**
indéno(1,2,3 –cd)pyrène (ind)	**0**	**0**	**0**	**7**	**13,5**
Σ 6 HAP	**39**	**29**	**3**	**64**	**209**
Total	*121*	*133*	*18*	*171*	*537*
Pluviométrie (mm)	17	27,6	19	47	16,4
Flux Σ 6 HAP (ng.m^{-2}) pour les périodes mentionnées	**667**	**795**	**57**	**3002**	**3423**
Flux total	**2065**	**3671**	**342**	**8022**	**8808**

En 1999, les concentrations des 6 HAP de la norme européenne se situent dans la même gamme que celles observées dans les retombées atmosphériques collectées en 1998 qui variaient de 40 à 520 ng.l^{-1} (Rapport technique Piren-Seine 1998 Action 5.3) ou en 1997 (25 à 442 ng.l^{-1}) (Ollivon *et al.* 1999). La comparaison de ces concentrations avec celles déterminées sur le prélèvement d'Ouessant met nettement en évidence l'impact de l'agglomération parisienne où les concentrations en octobre sont 23 fois supérieures à celles mesurées à Ouessant. A Paris, compte tenu des concentrations (64 ng.l^{-1} en octobre et 209 ng.l^{-1} en novembre) et de la pluviométrie (47 mm en octobre et 16.4 mm en novembre), les flux respectifs sont sensiblement équivalents (3000 et 3420 ng.m^{-2}) (Figure 9). On notera cependant que la plus forte concentration est observée en période froide en novembre, période de moindre ensoleillement et de fonctionnement du chauffage. La composition de l'échantillon hebdomadaire du 18 au 25 octobre, correspondant à 7 jours consécutifs de précipitations, révèle un lessivage important des composés les plus légers (naphtalène et fluorène) alors que l'échantillon mensuel intègre des dépôts secs plus riches en composés lourds.

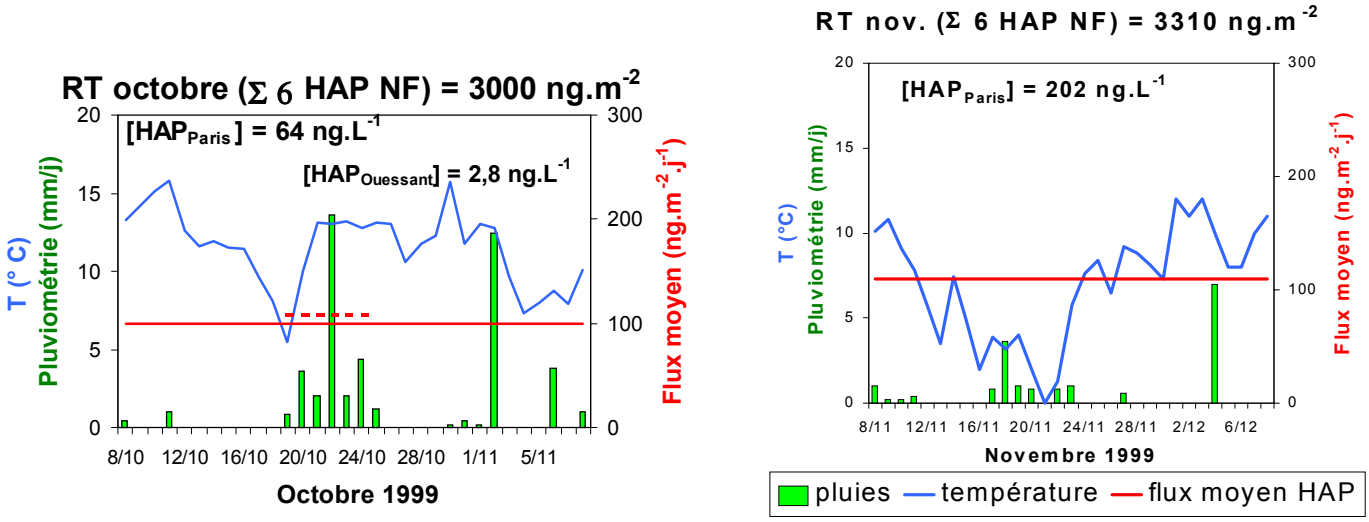

Figure 9. Comparaison des températures, pluviométrie et flux journaliers des 6 HAP de la norme Française à Paris (Jussieu) calculés sur la période du 8/10/99 au 8/11/99 (à gauche) et du 8/11/99 au 8/12/99(à droite) (traits pleins) et pendant l'épisode pluvieux du 18 au 25/10/99 (trait pointillé)

On observe des profils en HAP très différents à Ouessant et à Paris, aussi bien pour la somme des 16 HAP de la norme EPA que pour les 6 de la norme européenne (Figure 10). On note à Ouessant une prédominance des composés les plus volatils C10 à C13 et l'absence des composés les plus lourds, benzo(ghi)perylène et indénopyrène, principalement présents sur les aérosols particulaires.

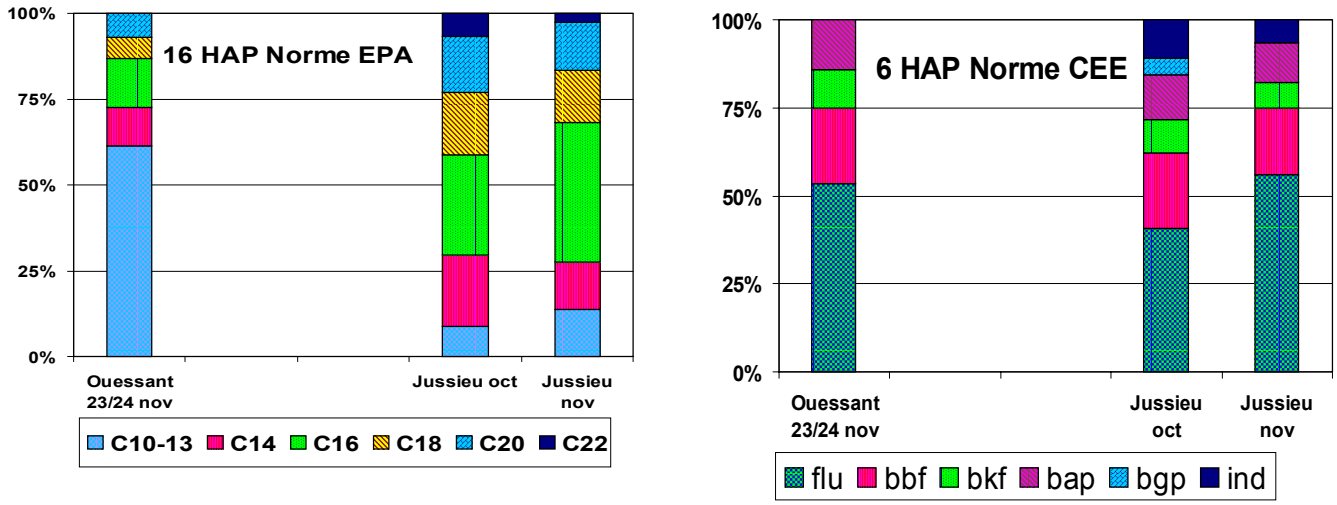

Figure 10. Comparaison des distributions relatives des 16 HAP de la norme EPA (à gauche) et des 6 HAP de la norme Française (à droite) à Paris (Jussieu) et à Ouessant en octobre et novembre 1999 et à Ouessant les 23-24 novembre 1999 : somme des 6 HAP de la directive européenne (à gauche) et 6 HAP de l'EPA regroupés par nombre d'atomes de carbone croissant (à droite) (C10-C13 = naphtalène + acénaphtène + fluorène; C14 = phénanthrène + anthracène; C16 = fluoranthène + pyrène; C18 = benz(a)anthracène + chrysène; C20 = benzo(b)fluoranthène + benzo(k)fluoranthène + benzo(a)pyrène; C22 = dibenz(a,h)anthracène + benzo(ghi)pérylène + indéno(1,2,3-cd)pyrène).

5.2. Polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB rassemblent une classe de 209 congénères. Ce sont des composés formés d'un squelette biphényle sur lequel sont substitués des atomes de chlore en position et en nombre variables. Bien que tout nouvel emploi en soit interdit depuis 1986, leur usage persiste notammentdans les

anciens matériels électriques. Comme ce sont des composés très rémanents, on les trouve encore dans l'environnement dans les déchets d'anciennes productions industrielles (plastifiants, lubrifiants, fluides diélectriques et caloporteurs). Leur solubilité dans l'eau varie de 5.1 $mg.L^{-1}$ à 0.4 $\mu g.L^{-1}$, elle diminue avec l'augmentation de leur poids moléculaire. Les composés coplanaires (e.g. les non orthosubstitués) sont les plus toxiques mais heureusement peu abondants. Comme les PCB sont toujours présents en mélange, l'IARC les a classés comme cancérogènes probables.

27 PCB ont été dosés dont les 7 congénères de la Directive européenne : 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (Tableau 8).

Les concentrations mesurées à Paris en octobre et en novembre (36 et 29 $ng.l^{-1}$) sont dans la même fourchette qu'en 1998 (18 à 121 $ng.l^{-1}$) et le niveau de contamination est relativement stable depuis 10 ans : 25 $ng.l^{-1}$ en 1988 (Granier *et al*., 1992). On note beaucoup moins d'écart avec les concentrations d'Ouessant que pour les HAP ce qui indiquerait une pollution plus globale pour les composés organochlorés.

La valeur du rapport γ HCH /α HCH renseigne sur la dégradation du lindane dans l'atmosphère et à fortiori sur son évolution spatio-temporelle. Il pourrait être utilisé comme traceur « long distance » d'autant que son utilisation est interdite depuis 1999. Dans les pays industrialisés comme la France, le lindane utilisé était constitué à 99% de γ HCH, l'isomère α HCH étant un sous-produit de photo-isomérisation. Après des traitements printaniers et sans nouvel apport, comme la période de demi-vie du γ HCH est inférieure à un an, le rapport devrait être proche de 1 en hiver (Oehme &Ottar, 1984). En zone anthropisée à Paris, en 1989, la valeur moyenne (n=5) de ce rapport γ HCH /α HCH avait été évaluée à 25 (Granier, 1991*)*. L'interdiction du lindane en France étant récente, dans cette étude les valeurs du rapport γ HCH / α HCH sont respectivement 7 et 16 dans les retombées mensuelles d'octobre et novembre à Paris alors qu'il est de 0.44 à Ouessant, ce qui conforte notre choix d'Ouessant comme site de référence mais indique également la persistance de sources ponctuelles (poursuite d'utilisation) ou diffuses (volatilisation à partir des sols).

Les flux calculés en octobre sont 3 fois plus élevés que ceux de novembre qui a été un mois moins pluvieux. En octobre les apports pendant l'épisode pluvieux du 18 au 25 sont déterminants puisqu'ils représentent près de 95% des apports du mois (1616 $ng.m^{-2}$ du 18 au 25 pour 1696 $ng.m^{-2}$ pour l'ensemble du mois) . Les flux calculés en apports journaliers sont de 230 $ng.m^{-2}.j^{-1}$(trait pointillé) pour la période du 18 au 25/10 et de 56 $ng.m^{-2}.j^{-1}$ (trait plein) pour l'ensemble du mois d'octobre (Figure 4). Ceci met en évidence la prédominance des apports de PCB par les retombées humides confirmant que les PCB transitent majoritairement sous forme vapeur dans l'air ambiant. (Chevreuil *et al*., 1988 ; Granier & Chevreuil, 1997).

Tableau 8. Concentrations en PCB, exprimées en $ng.l^{-}$ et flux mensuel ou hebdomadaire exprimés en $ng.m^{-2}$ des retombées atmosphériques à Paris Jussieu. Les 7 congénères de la Directive européenne sont en caractère gras.

Dosés ($ng.l^{-1}$)	**Episode du 13-14/09/99 Paris**	**Hebdomadaire du 18-25/10/99 Paris**	**Episode du 23-24/10 Ouessant**	**Mensuel octobre Paris**	**Mensuel novembre Paris**
αHCH	3,1	6,3	0,9	4	1,1
HCB		1,9	0,5	1,7	0,4
γHCH	15	15,7	0,4	27	18,1
18	1,7	4,9	0,4	5,1	1
22	6,2	5,9	2,9	3,5	1,2
28	**6,8**	**10,8**	**4,1**	**8,2**	**2,8**
31	7,2	10,5	1,6	7,7	1,1
33	5,8	6,4	2,1	6,9	1,2
44	10,2	6,9	0,7	6,3	2,2
52	**18,2**	**15,3**	**1,2**	**8,4**	**3**
66	15,2	1,5	0,3	1,4	1,8
70	20,2	6,4	1	1,7	2,9
101	**5,5**	**1,6**	**0,8**	**2,3**	**4,8**

105	3,9	1,5	0,1	1,7	2,7
110	1,3	2,3	1	2,7	4,8
118	**1,7**	**0,6**	**0,3**	**2,9**	**4,8**
128	1	0,2	0,1	0,7	1,5
138	**1,8**	**2,8**	**2,9**	**2,9**	**3,5**
149	3	0,8	0,2	1,1	2,6
151	0,4	0	0,1	0,8	1,2
153	**22,6**	**25,2**	**11,4**	**6,7**	**5,2**
156	0,3	0,3	0,2	0,9	0,9
170	0,5	1	0,3	0,6	1
180	**3,3**	**2,2**	**1**	**4,6**	**5**
187	1,6	0,3	0,1	2,2	0,6
194	0,9	0,8	0,1	0,6	2
195	0,4	0,2	1,1	0,4	0,3
196-203	0,9	0,2	0,1	1,5	2,7
199	1,8	3,7	0	2,9	5,1
Σ 27 PCB	143	108	34	85	66
PCB (équivalents Aroclor)	276	208	66	164	128
Σ 7 PCB Dir Européenne	**60**	**58**	**22**	**36**	**29**
Pluviométrie (mm)	17	27,6	19	47	16,4
Flux Σ 7 PCB (ng.m^{-2}) pour les périodes mentionnées	**1020**	**1616**	**418**	**1696**	**476**
Flux total	*4692*	*5740*	*1254*	*7708*	*2099*

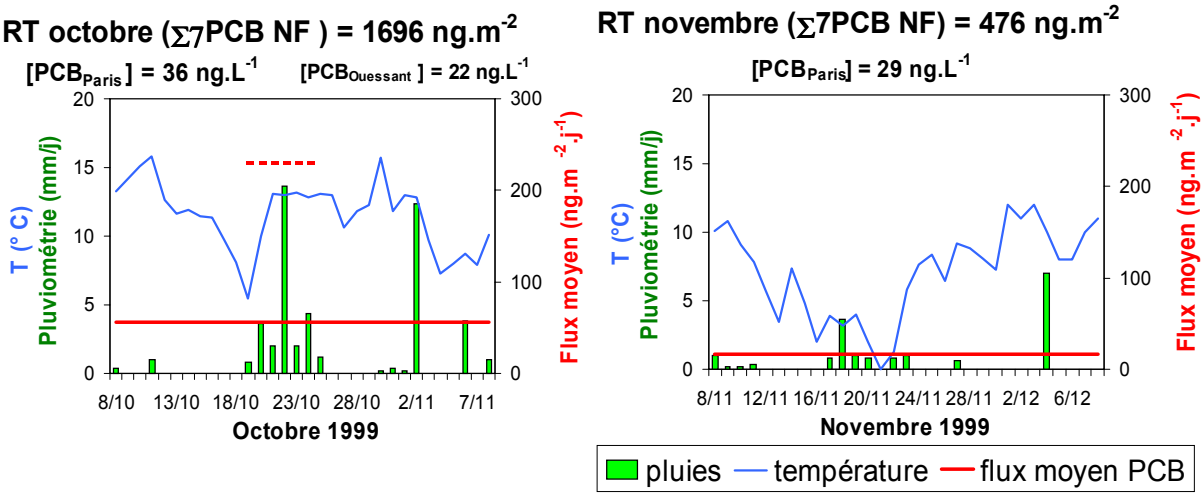

Figure 11. Comparaison des températures, pluviométrie et flux journaliers des 7 PCB de la norme Française à Paris (Jussieu) en octobre (à gauche) et novembre 1999 (à droite) calculés sur la période du 8/10/99 au 8/11/99 et du 8/11/99 au 8/12/99 (trait plein) et pendant l'épisode pluvieux du 18 au 25/10/99 (trait pointillé)

La spécificité des profils est moins apparente que pour les HAP (Figure 12). Il apparaît toutefois à Ouessant une prédominance du congénère 153 qui est généralement le composé prédominant dans l'environnement à l'écart des sources ponctuelles de pollution.

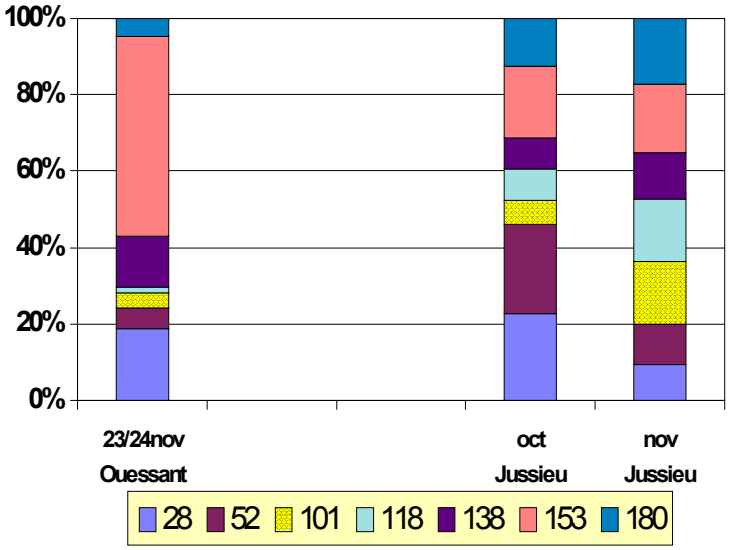

Figure 12. Comparaison des distributions relatives des 7 PCB de la norme Française (à droite) à Paris (Jussieu) en octobre et novembre 1999 et à Ouessant les 23-24 novembre 1999

6. Conclusion

La comparaison des collecteurs de retombées atmosphériques à Créteil a clairement démonté l'importance des protocoles de collecte et de nettoyage des collecteurs utilisés. D'autre part quelques points techniques concernant la collecte de ces retombées ont été résolus, comme la protection contre l'éclairement ou contre les déjections d'oiseaux.

La campagne de mesures de retombées atmosphériques totales métalliques conduites à Créteil en hiver 1999 fait apparaître une diminution significative des flux de plomb et cuivre, depuis la précédente campagne conduite en hiver 1995, sur le même site. Ce résultat devrait être confirmé par une campagne de durée supérieure afin de démontrer l'effet du contrôle des rejets atmosphériques, en particulier par traitement des fumées issues d'incinérateurs d'ordures ménagères.

Les premiers résultats des mois d'octobre et novembre confirment la différence des modes d'apport des HAP et des PCB : les apports en PCB ont lieu majoritairement lors des épisodes pluvieux par les retombées humides, contrairement aux apports en HAP, dont la part attribuée aux retombées sèches paraît prépondérante.

Dans la continuité de cette étude ciblant les retombées atmosphériques en zone urbaine, il conviendrait d'étendre à l'échelle régionale et inter - régionale l'étude de l'impact des activités anthropiques de l'agglomération parisienne. Les variations spatio-temporelles de la qualité des retombées seraient évaluées à l'échelle inter - régionale. Dans cette perspective, il pourrait être intéressant de tenter de collecter les perturbations donnant des précipitations supérieures à 15 mm et traversant le territoire national d'ouest en est. Un réseau de 5 sites de collectes a déjà été défini et équipé d'un matériel identique à celui de Paris sur cette transversale allant de l'île d'Ouessant, au large de Brest, à Abreschwiller dans le massif vosgien. Un sixième site en Champagne pourrait compléter ce réseau de mesures. Par ailleurs, une autre transversale située sur un axe NW-SE pourrait être équipée d'un matériel identique, en concertation avec le programme « Seine aval ».

Ainsi le rôle joué par l'atmosphère dans les processus de dispersion des microcontaminants, qu'ils soient organiques ou métalliques, a pu être approfondi. Les résultats obtenus font apparaître l'intérêt d'échantillonnage simultané dans des sites soumis à l'influence des sources urbaines (milieux urbains et péri - urbains) et dans des sites éloignés de ces sources (pollution de fond lié aux transports à longue distance). Une telle comparaison, destinée à mieux quantifier l'hétérogénéité spatiale et temporelle des retombées atmosphériques en micropolluants devrait être conduite au cours de l'année 2000.

Références

Blanchard, M., Teil, M.J., Carru, A.M., Chesterikoff, A. & Chevreuil, M. (1997). Organochlorine distribution and mono orthosubstituted PCB pattern in the roach (*Rutilus rutilus*) from the river Seine. *Wat.* Res. **31,** 6, 1455-1461.

Chester R., Nimmo M., Murphy K.J.T. and Nicolas E. (1990) Atmospheric trace metals transported to the Western Mediterranean : data from a station on Cap Ferrat**.** *Water Pollution Research Reports "EROS 2000" (European River Ocean System),* Second Workshop on the North-West Mediterranean Sea, Blanes, Spain, 6-9 February, 597-612.

Chevreuil, M., Chesterikoff, A. & Létolle, R. (1988) Première estimation de la pollution atmosphérique par les PCB (plychlorobiphényls) à Paris. *C.R. Acad. Sci. Paris.* **306,** 1081-1086.

Dannecker W., Au M. and Stechmann H. (1990) Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. *The Science of the Total Environment***, 93**, 385-392.

Galloway J.N., Thorton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. et McLean R.A.N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment, *Atmospheric Environment*, **16** *(7)*, 1677 - 1700.

Garnaud S. (1999) Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain, *Thèse de doctorat*, ENPC, 382 p. et annexes.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. and Thévenot D.R. (1999) Heavy metals in dry and wet atmospheric deposits in Paris district : comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*,. **235**, 235-245.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (2000). Dry, wet and total atmospheric deposition of Cd, Cu, Pb and Zn in the Paris area, manuscrit en préparation**.**

Granier L. (1991) Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère - Comparaison avec les métaux lourds. *Thèse de Doctorat,* Université Paris VI, 160 pp.

Granier, K.L. & Chevreuil, M. (1997) Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of Paris area, France. *Atmospheric Environment.* **31,** (22) 3787-3802.

Granier, L. (1991) Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère, comparaison avec les métaux lourds. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).* 160p.

Granier, L., Chevreuil, M., Carru, A.M. & Chesterikoff, A. (1992) Atmospheric fallout of organochlorines and Heavy metals on the Paris area (France). *The Science of the Total Environment.* **126,** 165-172.

International Agency for Research on cancer (IARC), (1999) "liste des substances cancérigènes pour l'homme" .http:/*www.IARC.fr/*

Koutrakis P. (1984). Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multivariable, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VII, 143 p. + annexes.

Lambert G. (1964). "Etude du comportement des aérosols radioactifs artificiels. Application à quelques problèmes de circulation atmosphérique." *Rapport CEA* - R 2347, Centre d'études Nucléaires de Saclay.

Migon C., Journel B. and Nicolas E. (1997) Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian sea. *Atmospheric Environment***, 31**, 889-896.

Oehme, M .& Ottar, B. (1984) The long range transport of organic pollutants to the arctic. *Fres. Z. Anal. Chem*. **319**, 141-146.

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., 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.

Pacyna J.M. (1984) Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment,* **18**, 41-50.

Person A., Petit-Coviaux F., Le Moullec Y. et Festy B. (1993). Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne, *Pollution Atmosphérique*, **Juillet - Septembre**, 75 - 88.

Tripathi R.M., Ashawa S.C. and Khandekar R.N. (1993) Atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn in Bombay, India. *Atmospheric Environment* **27B**, 269-273.

Van Daalen J. (1991) Air quality and deposition of trace elements in the province of South-Holland. *Atmospheric Environment* **25A**, 691-698.

Vukmirovic Z., Marendic-Miljkovic J., Rajsic S., Tasic M. and Novakovic V. (1997) Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. *Water, Air, and Soil Pollution* **93**, 137-156.