

Flux atmosphériques de polluants organiques persistants (POP) sur le bassin versant de la Seine – comparaison avec des sites éloignés (Bretagne et Vosges)

Donatienne OLLIVON, Brigitte GARBAN, Marie-Jeanne TEIL, Martine BLANCHARD, et Marc CHEVREUIL (Laboratoire d'Hydrologie et Environnement, EPHE, UMR Sisyphe 7619, Université P. et M. Curie, Paris)

1. Introduction

L'étude initialisée en octobre et novembre 1999 traite des apports de POP en milieu urbain par les retombées atmosphériques. Les résultats préliminaires concernant cette période figurent dans le rapport technique 1999 du PIREN Seine. Dans la continuité de cette étude ciblant les retombées atmosphériques en zone urbaine nous avons étendu l'étude de l'impact des activités anthropiques de l'agglomération parisienne à l'échelle régionale et inter-régionale. Les variations spatio-temporelles de la qualité des retombées ont été évaluées à l'échelle inter-régionale.

Le réseau de 5 sites de collectes équipé d'un matériel identique à celui de Paris a été maintenu sur une transversale ouest - est (figure 1) : Ouessant (Finistère) au large de Brest, Pleumeur-Bodou (Côtes-d'Armor), Paris (Seine), Coulommiers (Seine et Marne), Abreschwiler (Vosges). Un 6^{ème} site en Champagne, à Giffaumont - Champaubert (Haute-Marne) en bordure sud du Lac du Der, a complété ce réseau de mesures à partir de mars 2000.

2. Echantillonnage et méthodologie

La collecte de retombées atmosphériques s'est déroulée d'octobre 1999 à octobre 2000, avec une interruption du 20/12/1999 au 20/3/2000, excepté à Paris où des prélèvements mensuels ont été effectués sur toute la période.

D'après les analyses précédemment effectuées, il s'avère nécessaire d'extraire environ 3L d'eau pour quantifier les POP (HAP et PCB) dans les eaux de pluie. Comme il est difficile de cibler les perturbations traversant le territoire national d'ouest en est et si possible donnant des précipitations supérieures à 10 mm simultanément sur tous les sites, nous avons échantillonné systématiquement chaque semaine, à chaque site, les retombées, et conservé pour analyses les échantillons correspondant à un cumul de pluies hebdomadaires d'au moins 10 mm.

Les HAP et les PCB ont été dosés dans les retombées atmosphériques totales (RT), où $RT = RS$ (retombées sèches) + RH (retombées humides). Ces retombées ont été prélevées avec des collecteurs en inox et des réceptacles en aluminium.

Un entonnoir pyramidal de 60 cm de coté (0.36 m^2) permet de recueillir sans débordement des pluies hebdomadaires allant jusqu'à 70 mm dans un flacon de 25 L. Un entonnoir tronconique plus petit de diamètre 28 cm (0.0615 m^2) permet de collecter dans un flacon de 5 L sur une période de 1 mois, une hauteur totale de précipitations allant jusqu'à 80 mm sans débordement du flacon.

Le premier dispositif de collecte pour le dosage des HAP et des PCB avait été installé à Jussieu en 1998 (figure 1). A partir d'octobre 1999 nous avons effectué des collectes mensuelles, et hebdomadaires quand la pluviométrie était suffisante.

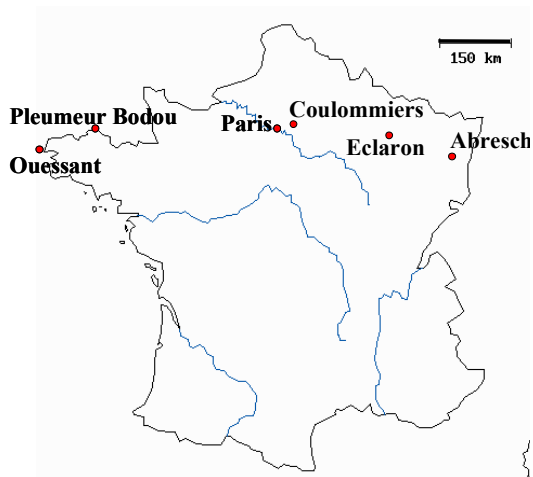


Figure 1. Localisation des sites d'échantillonnage et vue du dispositif de collecte sur la terrasse de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris (Jussieu).

Le site de référence d'Ouessant avait été placé au sémaphore du Créac'h, à l'extrême ouest de l'île, sous la responsabilité de la Marine Nationale, dans un site supposé peu contaminé. Début avril 2000, la Marine Nationale a quitté le sémaphore du Créac'h pour celui du Stiff, situé à l'est de l'île et a déplacé en conséquence le préleveur. Ce nouveau site est moins isolé, sous le vent de l'île et proche du débarcadère (pour mémoire, 932 habitants sur l'île).

Le préleveur de Pleumeur-Bodou est situé en zone rurale dans un jardin privé entouré de champs cultivés ou de pâtures, hors couvert végétal, dans une zone de petites exploitations agricoles à 6 km du centre urbain le plus proche (Lannion : 18364 habitants).

Le préleveur placé à Coulommiers (13852 habitants) est situé hors couvert végétal dans une parcelle gérée par le CEMAGREF à 60 km à l'est de Paris.

Le préleveur du Der est situé à Giffaumont - Champaubert, hors couvert végétal, dans l'enclos météorologique géré par l'IIBRBS, au sud du barrage réservoir du Der, à 210 km à l'est de Paris.

Celui d'Abreschviller est situé hors couvert végétal dans l'enclos météorologique géré par l'ONF, dans le Massif du Donon, à 400 km de Paris. Le village compte 1309 habitants.

Sur le site d'Abreschviller dans le massif du Donon, la pluviométrie annuelle d'octobre 1999 à septembre 2000 est presque double de celles des 5 autres sites de collecte (Fig.2). L'année 2000 a été une année pluvieuse. A Paris Montsouris la pluviométrie a été de 825 mm alors que la moyenne des 9 dernières années est de 660 mm.

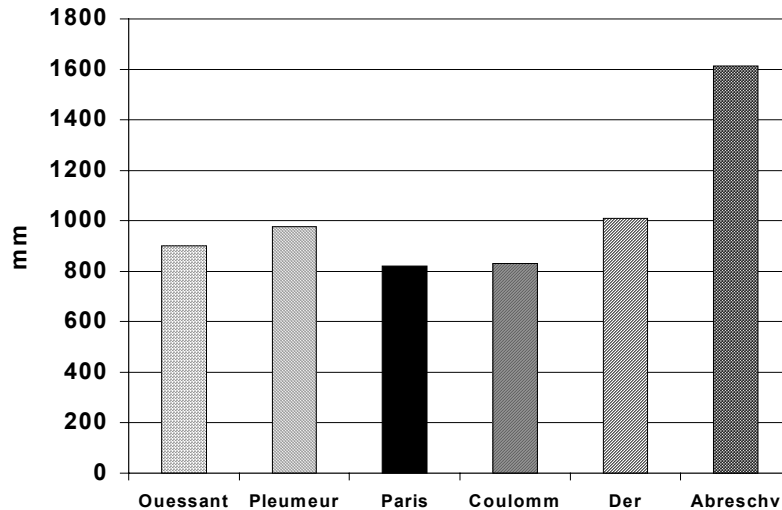








Figure 2. Pluviométrie annuelle en mm aux 6 sites de collectes :  Ouessant,  Pleumeur-Bodou,  Paris,  Coulommiers,  Lac du Der,  Abreschviller.

3. Techniques analytiques

Environ 3 L d'eau de pluie sont extraits pour la détermination des HAP et des PCB. La technique consiste en une extraction liquide-liquide, dans un flacon de verre lavé puis rincé aux solvants, par 3 fois 300 mL d'un mélange hexane/dichlorométhane (v/v-85/15). Les extraits sont ensuite rassemblés et concentrés à environ 1 mL. Ce concentré est séparé en 2 aliquots 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).

4. Résultats

4.1. 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 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 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 que leurs métabolites sont cancérigènes : trois d'entre eux sont classés par l'International Agency for Research on Cancer (IARC, 1999) comme cancérigènes probables pour l'homme (bap, baa et dba), et trois comme cancérigènes possibles (bbf, bkf et ind).

Dans les retombées atmosphériques totales, les 16 HAP listés comme polluants prioritaires par l'EPA ont été recherchés. Figurent parmi ceux-ci les 6 HAP sélectionnés par la Directive européenne (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)perylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène). Les résultats concernant la somme des 16 HAP et la somme des 6 de la norme européenne sont rassemblés Tableau I en annexe.

Pendant les 40 semaines de collecte, d'octobre à décembre 1999 et de mars à octobre 2000, parmi les échantillons pour lesquels le volume d'eau récupéré était suffisant pour le dosage des HAP (3 L compte tenu des faibles concentrations attendues dans les sites ruraux et forestier), 70 ont été analysés. Ainsi 9 transversales comportent au moins 4 sites. Les concentrations en HAP, totaux et les 6 de la norme, sont présentées figure 3 pour ces 9 transversales.

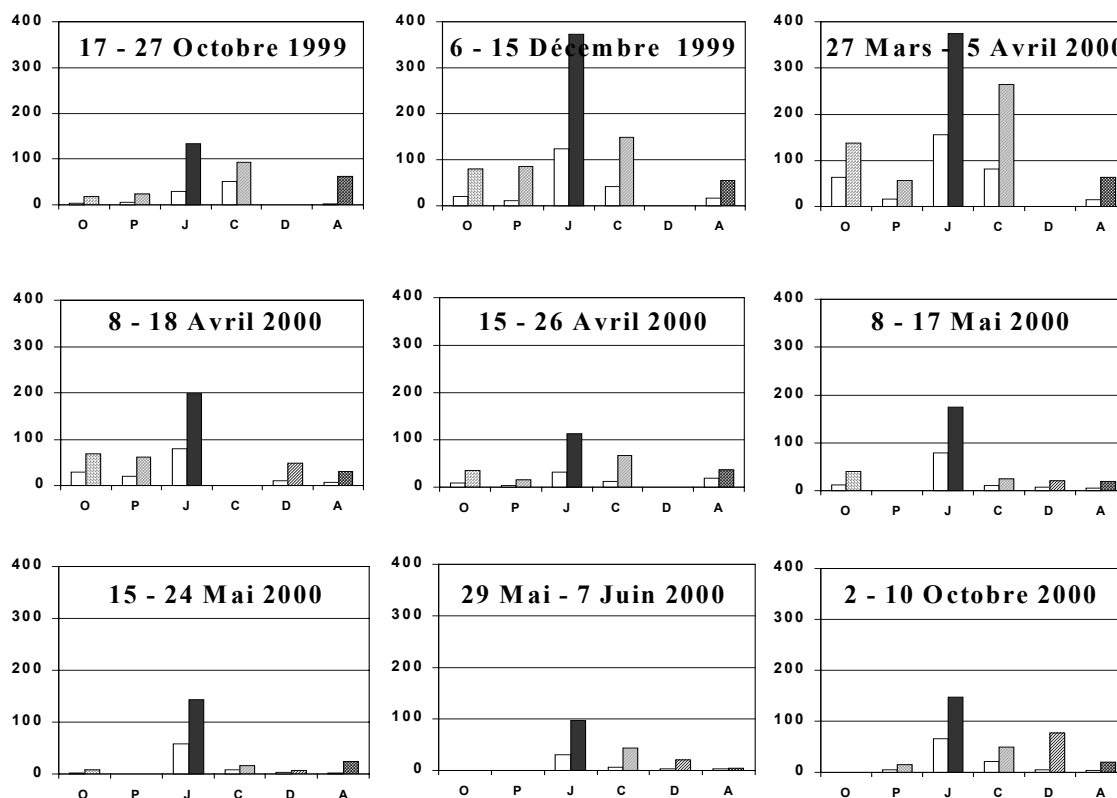


Figure 3. Concentrations en HAP totaux des retombées atmosphériques, exprimées en $ng.L^{-1}$ aux 6 sites de collectes : O Ouessant, P Pleumeur-Bodou, J Paris Jussieu, C Coulommiers, D Lac du Der, A Abreschviller. Les 6 HAP de la directive européenne sont figurés par l'histogramme vide

On observe, quelle que soit la période de l'année, des concentrations plus fortes à Paris, puis à Coulommiers, et des concentrations maximales pendant la saison froide.

Nous avons rassemblé figure 4 deux profils types de chacune des saisons. Pour une meilleure analyse le profil de mai-juin est moyenné sur 4 semaines pour inclure les résultats sur les 6 sites. L'impact urbain est évident.

Au site d'Ouessant, où les collectes moins fréquentes concernent des épisodes pluvieux ponctuels, les retombées atmosphériques se sont révélées souvent plus contaminées que celles, hebdomadaires, de Pleumeur-Bodou. La question de la représentativité du site d'Ouessant comme site de référence de fond se pose donc pour les HAP.

Paris est le site le plus pollué, en 1999-2000 : les concentrations des 6 HAP de la norme européenne dans les retombées atmosphériques totales varient de 29 à $434 ng.L^{-1}$, elles se situent dans la même gamme que celles observées dans les retombées atmosphériques collectées en 1998 qui variaient de 40 à $520 ng.L^{-1}$ (Garnaud *et al.*, 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 les autres sites de collecte, aux mêmes dates, met nettement en évidence l'influence des activités anthropiques de l'agglomération parisienne. En effet les concentrations peuvent y être 5 à 15 fois supérieures à celles des stations du littoral. A Pleumeur Bodou, site le moins pollué, les concentrations varient de $0.7 ng.L^{-1}$ au mois de mai à $32 ng.L^{-1}$ au mois de novembre. Les plus fortes

concentrations sont observées en période froide de novembre à mars, période de fonctionnement du chauffage et de moindre ensoleillement.

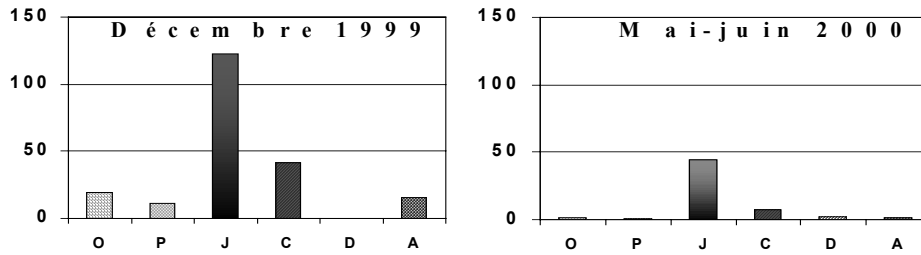


Figure 4. Concentrations en HAP ($\Sigma 6$ de la norme CEE) des retombées atmosphériques, exprimées en ng.L^{-1} aux 6 sites de collectes : **O** Ouessant; **P** Pleumeur-Bodou; **J** Paris-Jussieu; **C** Coulommiers; **D** Lac du Der; **A** Abreschviller.

A Paris où une collecte mensuelle a été effectuée, on a pu comparer nos analyses sur la pluie à celles effectuées aux mêmes périodes dans l'air par le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP), qui assure le suivi des HAP pour AIRPARIF (Tableau II en annexe). Les mesures sur l'air correspondent aux prélèvements effectués au centre Georges Eastman dans le 13^e arrondissement (Fig.5).

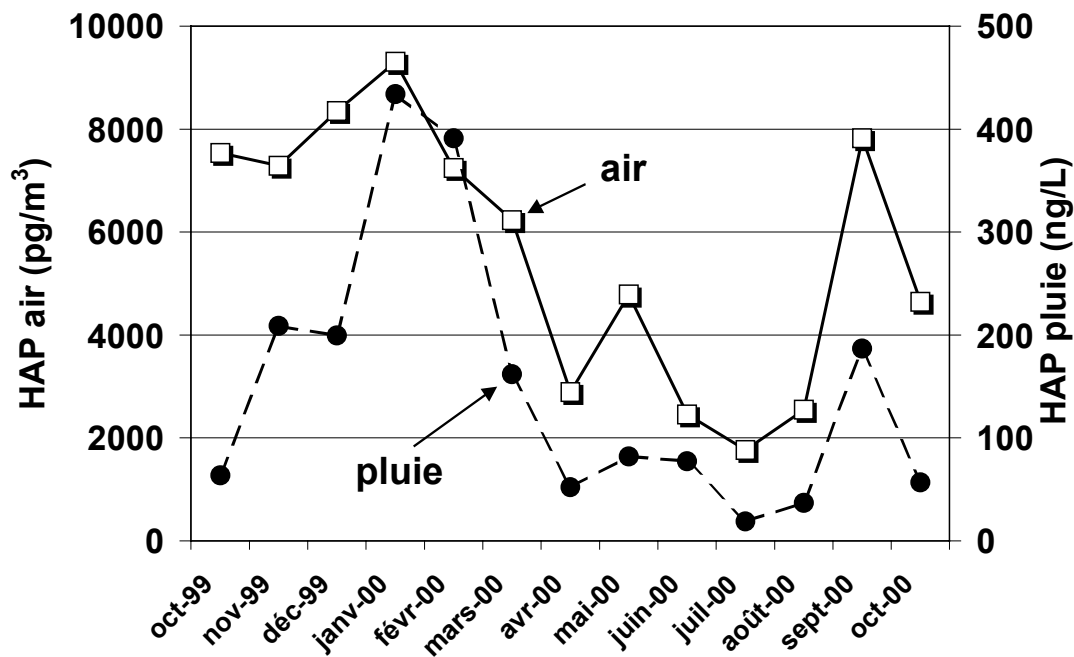


Figure 5. Concentrations des 6 HAP de la norme CEE dans l'air \square (données L.H.V.P.) et les retombées atmosphériques totales \bullet à Paris, d'octobre 1999 à octobre 2000.

Les évolutions des concentrations sont semblables : le coefficient de corrélation r entre les 2 séries de mesures est de 0.75 pour les 13 données avec un intervalle de confiance de 99 %.

On observe une évolution saisonnière avec des concentrations maximales en janvier et février et minimales en juillet et août. Cette évolution saisonnière des concentrations a pu être reliée d'une part à la température (fig 6) et d'autre part à l'intensité du trafic routier et à l'ensoleillement (Fig 7).

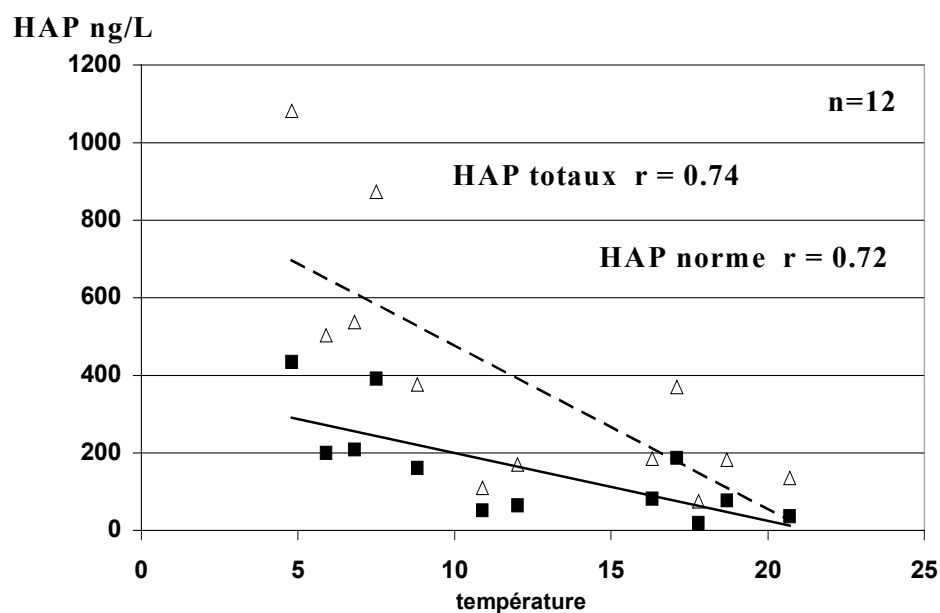


Figure 6. Corrélations température – HAP dans les retombées atmosphériques totales à Paris ($n = 12$)

Les corrélations température – HAP sont significatives à 99 %. Cela confirme la contribution du chauffage sur les concentrations de HAP dans les eaux de pluies.

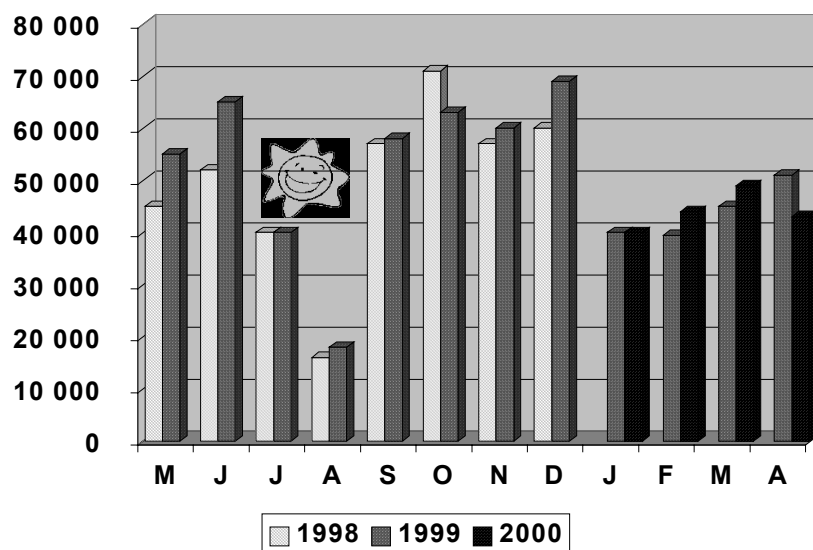


Figure 7. Circulation sur le réseau autoroutier d'Ile de France en nombre d' "encombres" par mois (données Service Interdépartemental d'Exploitation Routière). Le soleil signale les mois d'été (juillet et août 1998 et 1999).

La diminution de la circulation automobile à Paris pendant les vacances estivales coïncide avec la baisse des concentrations mesurées tant dans l'air que dans les eaux de pluie. Par ailleurs, l'ensoleillement maximum en juillet et août favorise la photolyse des HAP.

A Paris, la périodicité des prélèvements nous a permis de calculer les apports mensuels pendant l'année (Fig.8) Les faibles précipitations de janvier expliquent la modération du flux malgré les concentrations maximales de ce mois.

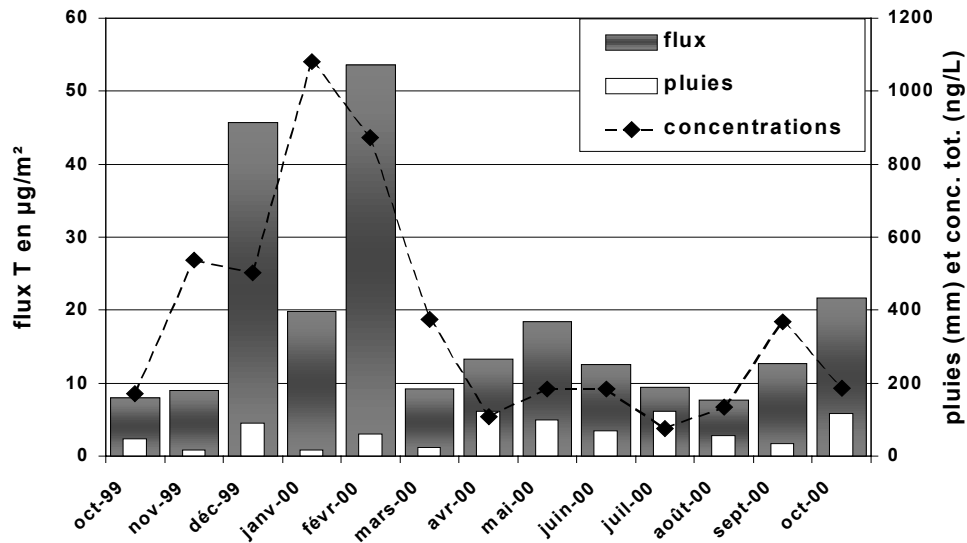


Figure 8. Concentrations et flux mensuels en HAP totaux dans les retombées atmosphériques totales à Paris.

Le flux total annuel des 6 HAP de la norme est de $91.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ avec $64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ de novembre à avril et $27.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ de mai à octobre. Ainsi, 70% des apports en HAP par les eaux de pluies ont lieu pendant les 6 mois de saison froide et 30 % pendant les 6 autres mois. Si l'on attribue ces 30% au trafic automobile et aux activités industrielles (soit 60% sur l'année), environ 40% de la totalité des apports peuvent être attribués au chauffage, ce qui correspond à 57 % des apports de la saison froide.

La cohérence des flux calculés à Paris à partir des mesures hebdomadaires (concentrations moyennes x hauteur de pluie mensuelle) avec ceux des mensuels nous a incité à extrapoler ce calcul aux autres sites pour lesquels nous avons des résultats hebdomadaires. Pour les mois non échantillonnés nous avons extrapolé les valeurs (en pointillé sur les courbes) (Fig.9).

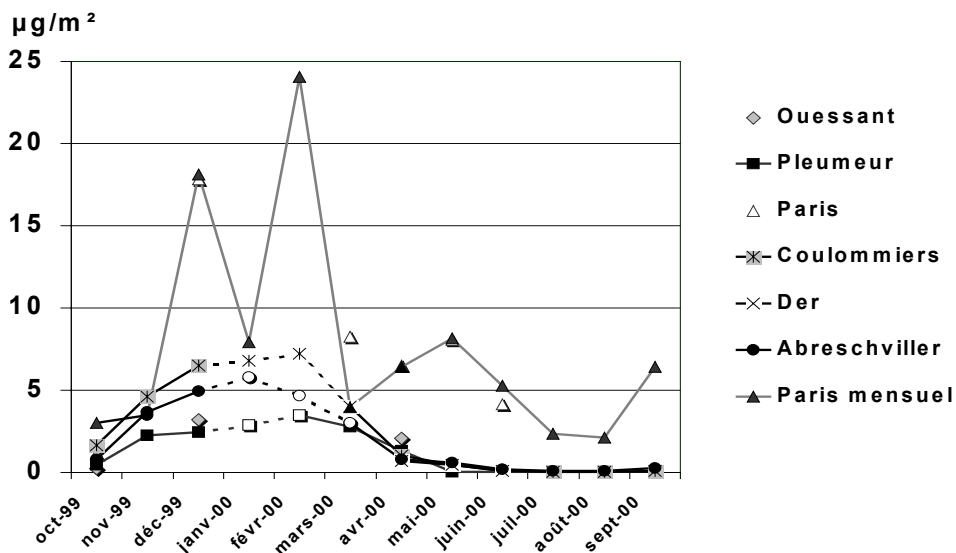


Figure 9. Flux mensuels estimés des 6 HAP de la norme CEE par les retombées atmosphériques, exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^2$.

Pour les 6 HAP de la norme CEE nous avons ainsi estimé les flux mensuels et à posteriori cela nous a permis une première approche des flux annuels de retombées de HAP par les retombées atmosphériques aux différents sites en g/ha/an (Fig.10).

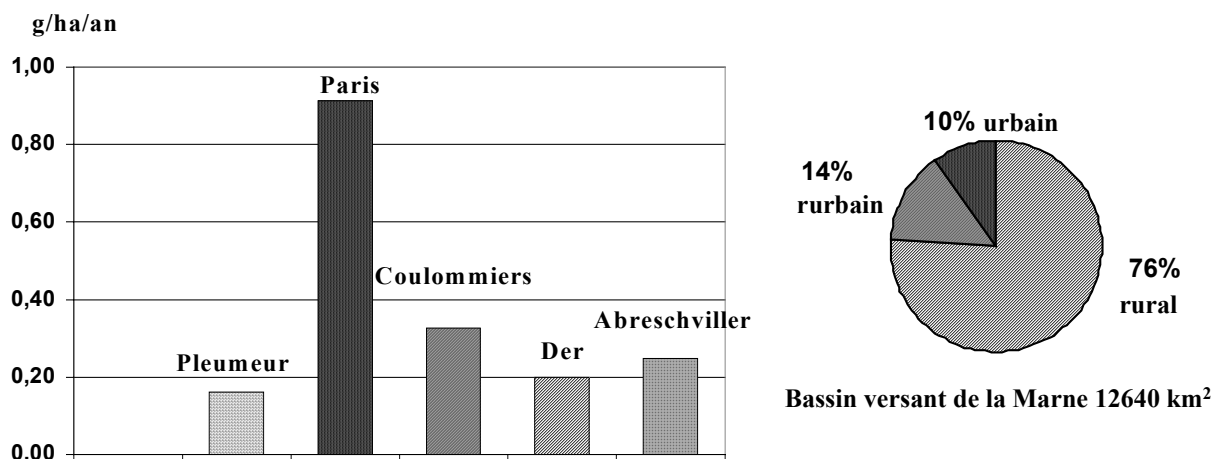


Figure 10. Flux annuels estimés de HAP en g/ha/an par les retombées atmosphériques totales aux sites de collectes : Pleumeur-Bodou, Paris, Coulommiers, Lac du Der, Abreschviller. Le bassin de la Marne est subdivisé en 3 zones: rurale, rurbaine et urbaine en fonction du nombre d'habitants au km².

Les flux annuels des 6 HAP par les retombées atmosphériques sont donc estimés à 16,1 µg/m²/an à Pleumeur-Bodou, 91,4 µg/m²/an à Paris, 32,6 µg/m²/an à Coulommiers, 20 µg/m²/an au Lac du Der et 24,8 µg/m²/an à Abreschviller

Sur le bassin versant de la Marne, nous avons distingué 3 zones suivant leur densité de population : zone rurale avec <100 hab/km² (site du Der), péri-urbaine ou rurbaine avec >100 hab/km² (site de Coulommiers) et urbaine en aval, à la confluence avec la Seine, avec 976 hab/km² (site de Paris) (Meybeck *et al.*, 1998). Pour une surface totale de bassin de 12640 km², en pondérant en fonction des surfaces de chaque zone, c.a.d. 76 % pour la zone rurale, 14 % pour la mixte et 10 % pour la zone urbaine, le flux de HAP apporté par les retombées atmosphériques totales a pu être estimé à 370 kg (Σ 6 HAP de la norme) pour la période d'étude d'un an d'octobre 1999 à septembre 2000.

4.2. PCB

Les PCB rassemblent une classe de 209 congénères. Ce sont des composés formés d'un squelette biphenyle 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 notamment dans 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) et en 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 physiques favorisent leur transport à longue distance, et des PCB ont été détectés dans les airs, les eaux et les organismes arctiques (Oehme & Ottar, 1984). 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 III en annexe).

Les résultats des analyses effectuées sur les eaux de pluie prélevées pendant une année aux différents sites sont présentés figure 11.

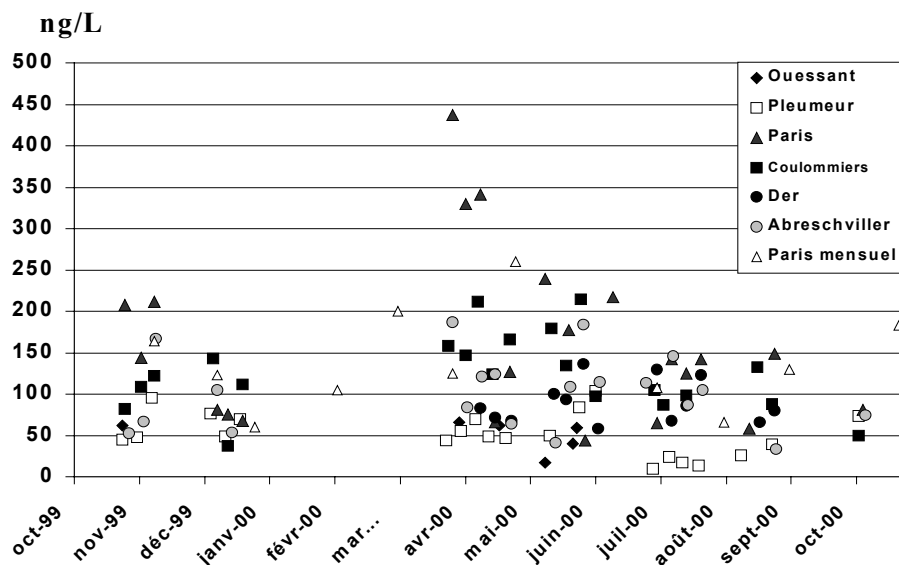


Figure 11. Concentrations en PCB en ng/L en équivalents Aroclor dans les échantillons de pluies hebdomadaires aux 6 sites (octobre 1999 à septembre 2000).

Les valeurs observées à Ouessant et Pleumeur-Bodou sont significativement plus faibles qu'aux autres stations et peuvent être considérées comme valeurs du bruit de fond. On observe 3 points de pollution à Paris en avril, période où les concentrations dépassent 300 ng/L. Si l'on excepte ces 3 valeurs on n'observe pas d'évolution temporelle particulière.

Pour une meilleure lisibilité, les résultats, en équivalents Aroclor et somme des 7 congénères, ont été rassemblés par site, avec mention du nombre d'échantillons analysés (Fig.12). Chaque boîte est délimitée par les percentiles 25 et 75 avec indication des médiane et moyenne. Les maxima et minima représentent les percentiles 5 et 95.

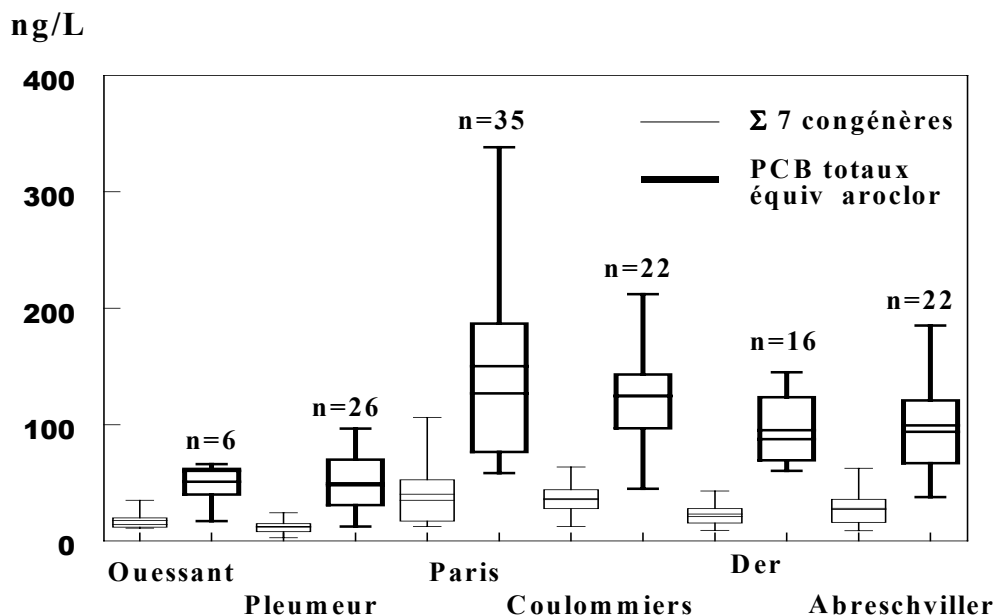


Figure 12. Distribution des concentrations en PCB en ng/L (en équivalent Aroclor et $\Sigma 7$ norme CEE) dans les retombées atmosphériques aux six sites d'octobre 1999 à septembre 2000.

Les sites à l'ouest sont peu pollués et les valeurs peu dispersées : médianes et moyennes proches de 50 ng/L en équivalents Aroclor. La gamme des concentrations à Paris est la plus étendue, variant de 44 à 437 ng/L. A Coulommiers elle varie de 37 à 214 ng/L. Cependant les médianes des concentrations sont identiques à ces deux sites (127 et 125 ng/L) et elles diminuent légèrement en progressant vers l'est (87,5 et 94 ng/L 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) sont en accord avec les données de Dickhut et Gustafson (1995) pour une zone rurale aux Etats-Unis.

Considérant les 7 PCB de la norme européenne, la moyenne des valeurs en 2000 est de 40 ng/L. Le niveau de contamination à Paris est relativement stable depuis 12 ans : en équivalents Aroclor, la moyenne annuelle en 2000 est de 150 ng/L, elle était de 160 ng/L en 1988 (Granier *et al.*, 1992). Les corrélations entre la température de l'air et les concentrations en PCB des retombées atmosphériques totales ne sont pas ici significatives.

Les profils de répartition des différents congénères de PCB en fonction du congénère 153 aux différents sites présentent de grandes similitudes excepté à Abreschviller où les congénères 28 et 52 sont très abondants (Tableau IV en annexe). Cette particularité n'a pas encore trouvé d'explication probante mais la très forte proportion de PCB peu chlorés suggère une origine due à la volatilisation, peut-être à partir de décharges ou sites de stockage (Fig.13).

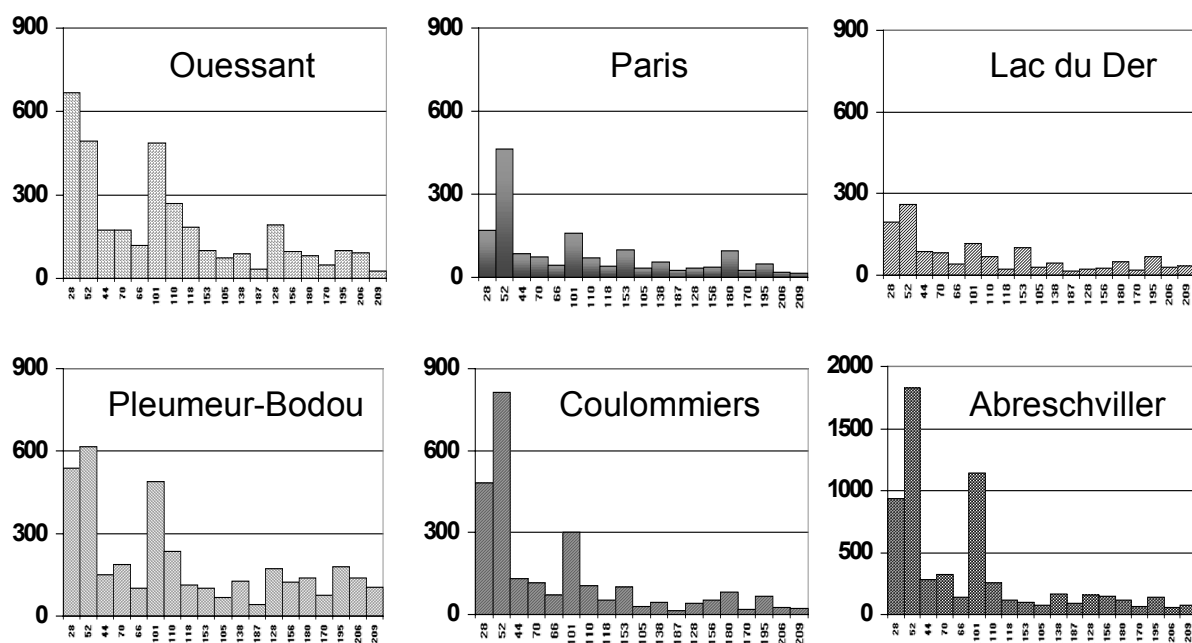


Figure 13. Répartition de chaque congénère en % du congénère 153 à chaque site de collecte.

A chaque site, à partir des concentrations hebdomadaires mesurées et des hauteurs de précipitation correspondantes, les flux hebdomadaires ont été calculés. Des variations importantes de flux ont été observées tout au long de l'année : les apports hebdomadaires de PCB en équivalents Aroclor à Pleumeur-Bodou restent inférieurs à 4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (<1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ pour $\Sigma 7$), au lac du Der inférieurs à 5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (<2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ pour $\Sigma 7$) et à Coulommiers inférieurs à 6 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (<2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ pour $\Sigma 7$). Les maxima à Paris s'observent lors des violents orages de mai et juillet 2000 (respectivement 15 et 10 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ soit 4,4 et 3,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ pour $\Sigma 7$), ainsi qu'à Abreschviller en juillet (13 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ dont 4,4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ pour $\Sigma 7$) (Fig.14).

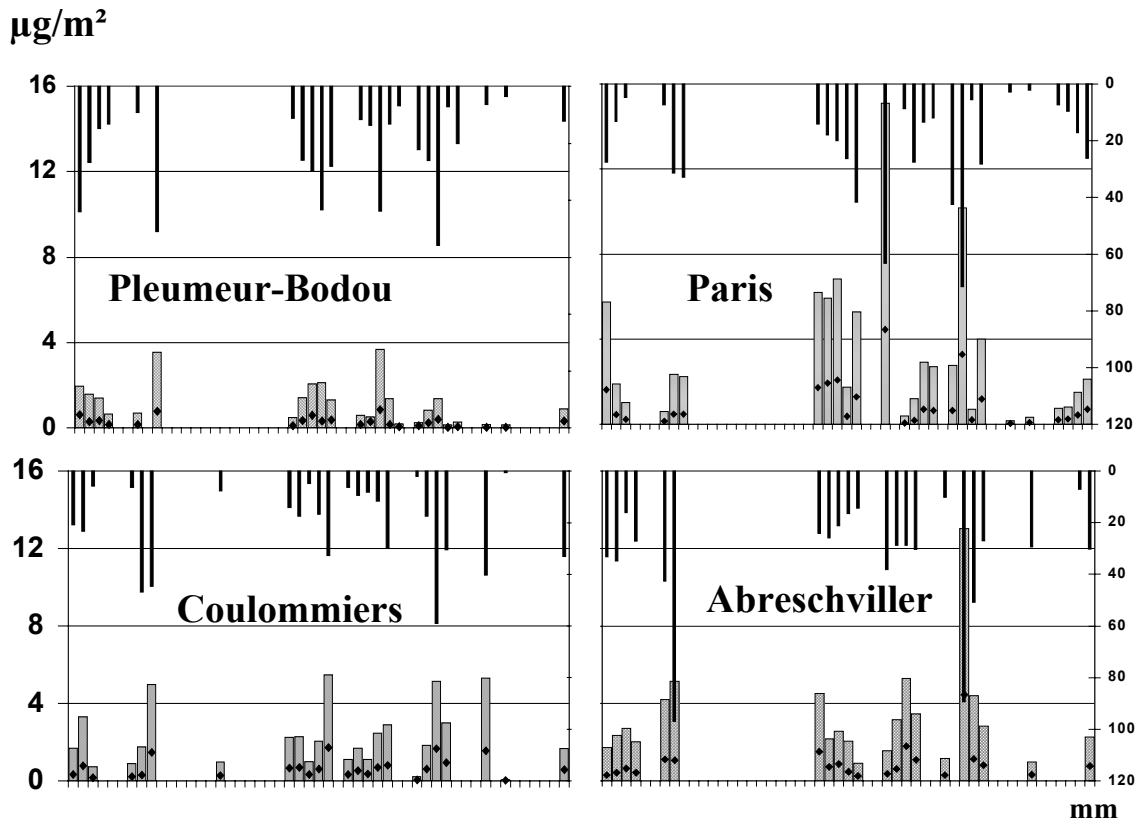


Figure 14. Flux hebdomadaires en PCB (□ totaux en équivalents Aroclor et ◆ Σ 7 norme CEE) par les retombées atmosphériques à Pleumeur-Bodou, Paris (Jussieu), Coulommiers et Abreschviller, et ■ pluviométrie en mm.

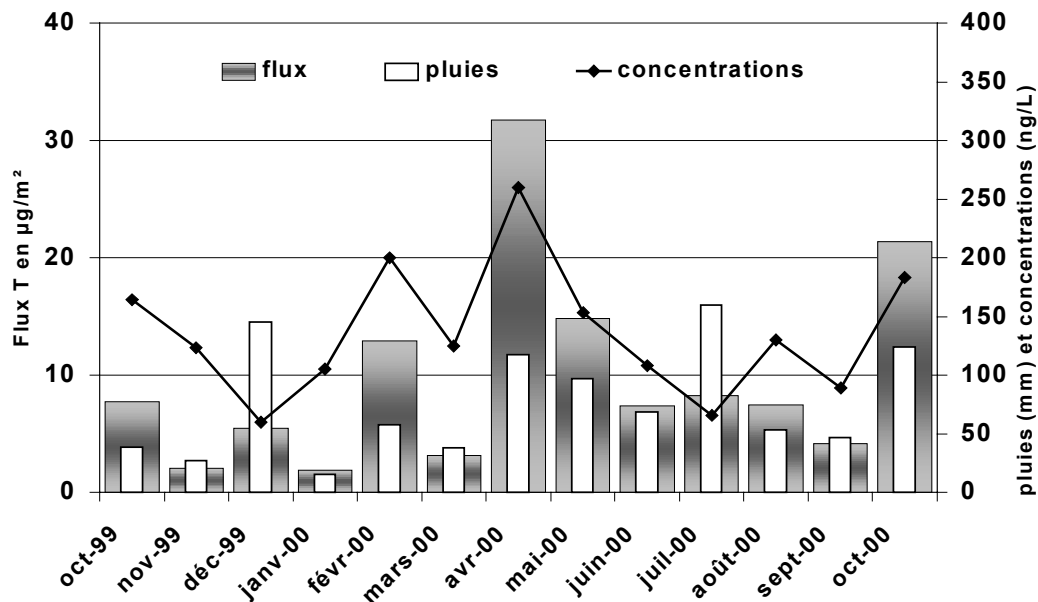


Figure 15. Concentrations et flux de PCB en équivalents Aroclor dans les retombées atmosphériques totales à Paris.

A Paris, à partir des analyses mensuelles effectuées (Tableau V en annexe), les apports mensuels de PCB par les retombées atmosphériques totales ont été calculés (Fig 15). En additionnant ces flux, on obtient un apport annuel de 128 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ en PCB (équivalents Aroclor) et 34 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$

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.

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 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ 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 (Fig.16). Les apports à Pleumeur Bodou (50,4 et 12,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$) sont 2,5 fois plus faibles qu'à Paris, au Der (71,5 et 17,2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$) environ 2 fois plus faibles, mais les apports à Abreschwiller sont plus forts qu'à Paris (156,7 et 44,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$), ce qui est très surprenant. La conjugaison de pluies 2 fois plus fortes et de concentrations relativement élevées 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 transrégionales, dont les origines seraient à rechercher.

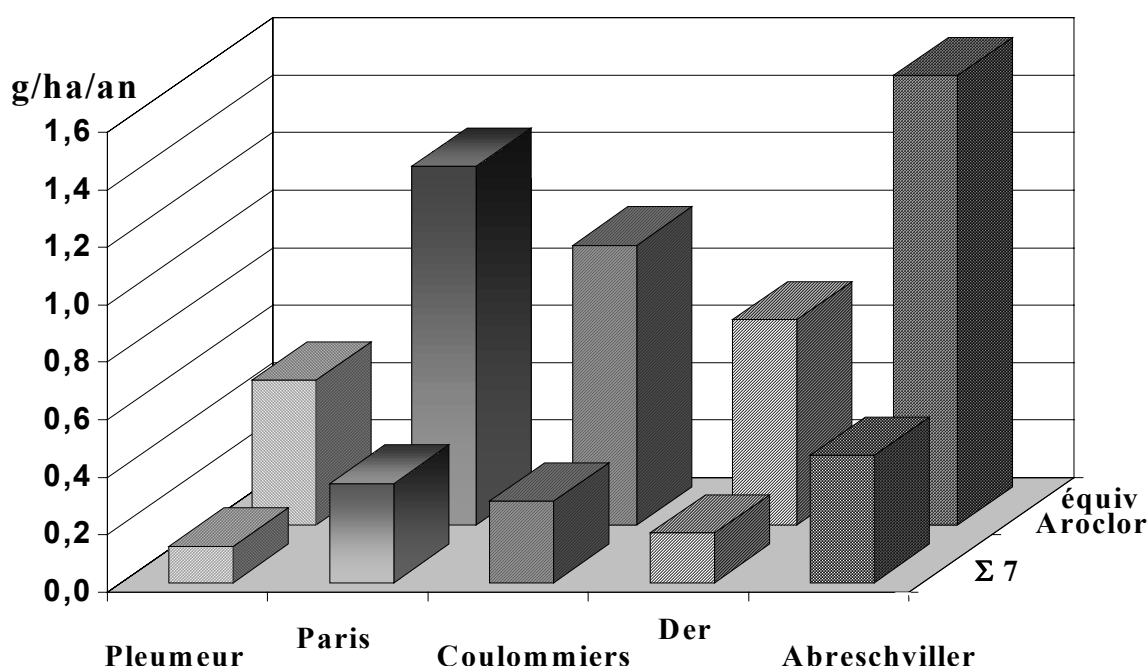


Figure 16. Flux annuels estimés de PCB en g/ha/an par les retombées atmosphériques totales aux sites de collectes : Pleumeur-Bodou, Paris, Coulommiers, Lac du Der, Abreschwiller. Le bassin de la Marne est subdivisé en 3 zones: rural, rurbain et urbain en fonction du nombre d'habitants au km^2 .

Le flux apporté par les retombées atmosphériques totales sur le Bassin Versant de la Marne a donc été estimé, en reprenant les zones définies précédemment à 1023 kg /an de PCB en équivalents Aroclor dont 258 kg /an des 7 congénères.

5. Conclusions

Pour les HAP, les concentrations dans les retombées atmosphériques totales présentent des variations spatiale et saisonnière marquées, avec une forte contribution anthropique (chauffage, trafic automobile, industries, ...). Les concentrations à Paris sont ainsi 5 à 15 fois supérieures à celles des stations du littoral. A Paris, les concentrations dans la pluie des 6 HAP de la norme corrént significativement avec les concentrations dans l'air et plus de 50% des apports en HAP pendant la saison froide sont attribuables au chauffage. Les apports les plus faibles se situent sur la frange océanique alors qu'ils sont 5 fois plus élevés en région parisienne; ils décroissent en progressant vers l'est.

Pour les PCB, les concentrations fluctuent durant l'année, mais sans variation saisonnière marquée. Comme pour les HAP, les sites du littoral breton sont les moins pollués et les concentrations

maximales sont mesurées à Paris. Cependant, les eaux de pluies d'Abreschwiller présentent une contamination inattendue pour un site forestier isolé, ce qui entraîne, conjugué à une très forte pluviométrie, un flux annuel supérieur à celui de la région parisienne.

L'étude des profils spatiaux de contamination des retombées atmosphériques totales en HAP et PCB, dans les conditions météorologiques de l'étude, met en évidence la primauté des sources locales ou régionales. Les pluies collectées à Abreschwiller sont particulièrement contaminées en PCB peu chlorés, volatils. L'étude des trajectographies de masses d'air devrait permettre de tracer les pluies et peut-être de déterminer les origines des contaminations.

Le transfert atmosphérique des polluants a été très longtemps négligé. Or il s'avère que ce mode de contamination n'épargne aucune région, le transport s'effectuant de l'échelle locale à l'échelle régionale voire transrégionale. Notre étude s'est déroulée pendant une année très pluvieuse durant laquelle l'atmosphère a été fréquemment "lessivée", ne laissant guère l'opportunité de transferts sur de longues distances. Il serait intéressant de suivre ces transferts et de quantifier les apports lors d'une année plus sèche si le ciel nous l'accorde dans les délais du programme.

6. Remerciements

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le concours efficace de nos correspondants à chaque site : Premiers-Maîtres Berthelé et Le Gall de la Marine Nationale à Ouessant, Mr P. Le Guillou à Pleumeur-Bodou, Mr P. Ansart du CEMAGREF à Coulommiers, Mr Beaudouin de l'IIRBRBS à Giffaumont (Lac du Der), Mr F. Mouchot de l'ONF à Abreschwiller. Qu'ils soient ici remerciés, ainsi que les organismes qui les ont autorisés à nous apporter leur précieuse aide.

7. Références

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

Dickhut R.M. and Gustafson K.E. (1995) Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to southern Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin.*, **30** (6), 385-396.

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.*

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/>

Meybeck M., de Marsily G., Fustec E. "LA SEINE EN SON BASSIN. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé", UMR Sisyphe CNRS / Université Paris-VI. Ed. Elsevier, décembre 1998.

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

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.

8. Annexe : Flux atmosphériques de polluants organiques persistants (POP) sur le bassin versant de la Seine – comparaison avec des sites éloignés (Bretagne et Vosges)

Tableau.1 Concentrations en ng.L⁻¹ et flux en ng.m⁻² des HAP (totaux et somme des 6 HAP de la norme) dans les retombées atmosphériques hebdomadaires, aux différents sites.

	Ouessant*		10-12/12		1/4		18-20/4		20-25/4		10-12/5		23-25/5		26-27/5		
	23-24/10	10-12/12	1999	1999	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	
HAP totaux ng.L ⁻¹	18,1	80,7	137	68,7	35,6	39,4	8,0	17,0	2,8	19,3	63,2	27,9	8,6	12,3	2,0	1,1	
Σ 6 HAP ng.L⁻¹	2,8	19,3	63,2	27,9	8,6	12,3	2,0	1,1									
Pluviométrie en mm	18	26	22	14,6	13,2	19	38,4										
Flux HAP totaux	326	2099	1511	520	521	152	653										
Flux Σ 6 HAP en ng.m ⁻²	50	502	614	126	162	37	41										
pour les périodes mentionnées																	
* durée de collecte variable																	
<hr/>																	
Pleumeur Bodou	17-24/10	4-31/10	7-14/11	6-12/12	27/3-2/4	10-15/4	15-23/4	22-28/5	2-8/10								
	1999	1999	1999	1999	2000	2000	2000	2000	2000								
HAP totaux ng.L ⁻¹	23,4	49,4	102	85,6	56,8	61,0	16,4	1,7	14,9								
Σ 6 HAP ng.L⁻¹	6,2	4,8	31,6	11,0	17,1	18,9	4,0	0,7	4,9								
Pluviométrie en mm	36,8	26,8	13,2	57,4	26	43,4	28,2	43,8	12,2								
Flux HAP totaux	862	1323	1341	4911	1476	2646	462	74	182								
Flux Σ 6 HAP en ng.m ⁻²	227	129	417	631	446	822	114	32	60								
pour les périodes mentionnées																	

Paris (Jussieu)												
	18-25/10 1999	8-13/12 1999	29/3-4/4 2000	11-18/4 2000	18-23/4 2000	28/4-12/5 2000	16-23/5 2000	12-31/5 2000	31/5-13/6 2000	13/6-4/7 2000	3-10/10 2000	
HAP totaux ng.L ⁻¹	133	373	374	198	113	174	143	203	96,9	245	147	
Σ 6 HAP ng.L⁻¹	28,8	123	155,3	78,7	32,4	78,3	58,3	88,6	30,6	90,7	66	
Pluviométrie en mm	27,6	31,4	18	26,4	41	63,2	8,8	36,4	25,4	43	26,4	
Flux HAP totaux Flux Σ 6 HAP en ng.m ⁻² pour les périodes mentionnées	3671 795	11710 3854	6738 2796	5224 2077	4651 1328	11019 4948	1259 513	7405 3226	2461 778	10563 3900	3882 1742	
Coulommiers												
	18-25/10 1999	26/10-2/11 1999	6-13/12 1999	27/3-4/4 2000	17-25/4 2000	2-15/5 2000	15-22/5 2000	22-29/5 2000	29/5-5/6 2000	1-8/10 2000		
HAP totaux ng.L ⁻¹	93,9	78,3	149	264	66,5	24,3	16,4	25,8	43,4	49,8		
Σ 6 HAP ng.L⁻¹	50,3	25,7	41,6	81,2	12,3	10,6	8,4	8,3	6,3	21,6		
Pluviométrie en mm	20,8	23,4	46,8	17,4	32,8	15,6	8,2	11,6	29,4	12		
Flux HAP totaux Flux Σ 6 HAP en ng.m ⁻² pour les périodes mentionnées	1952 1045	1831 601	6980 1945	4589 1414	2180 404	379 166	135 69	299 96	1276 184	598 259		

	11-18/4		9-16/5		16-22/5		30/5-6/6		3-10/10	
	1999		1999		2000		2000		2000	
HAP totaux ng.L ⁻¹	47,8	20,7	7,0	20,6	77,6	77,6	77,6	77,6	77,6	77,6
Σ 6 HAP ng.L⁻¹	10,7	6,9	2,8	2,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4

Pluviométrie en mm

35,4 31,7 20,6 70,9 36,3

Flux HAP totaux	1693	656	144	1458	2817	2817	2817	2817	2817	2817
Flux Σ 6 HAP en ng.m ⁻²	378	219	58	176	160	160	160	160	160	160

pour les périodes mentionnées

Abreschviller	20-27/10		27/10-3/11		9-16/11		8-15/12		29/3-5/4		12-18/4		18-26/4		10-17/5		17-24/5		24-30/5		30/5-7/6		27/9-4/10		4-11/10		
	1999		1999		1999		1999		2000		2000		2000		2000		2000		2000		2000		2000		2000		2000

HAP totaux ng.L ⁻¹	63,0	77,0	132	54,0	63,4	30,3	36,5	19,0	24,9	4,9	5,5	46,2	20,4
Σ 6 HAP ng.L⁻¹	1,8	13,4	43,7	15,6	15,0	7,4	19,9	5,9	1,0	2,4	2,5	3,1	3,8

Pluviométrie en mm

33,2 34,8 27,2 98,8 25,9 16,4 14,4 38,2 28,8 73,2 30,4 7 30,2

Flux HAP totaux	2091	2680	3585	5331	1643	497	525	724	2091	2680	3585	324	617
Flux Σ 6 HAP en ng.m ⁻²	59	467	1188	1546	388	121	287	227	30	176	75	22	116

pour les périodes mentionnées

Tableau 2 Concentrations en $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ et flux en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$ des HAP dans les collectes des retombées atmosphériques mensuelles à Paris Jussieu. Concentrations des 6 HAP en $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ dans l'air (moyenne des résultats hebdomadaires du mois)

Paris (Jussieu)		oct-99	nov-99	déc-99	janv-00	févr-00	mars-00	avr-00	mai-00	juin-00	juil-00	août-00	sept-00	oct-00
HAP totaux		171	537	503	1082	872	376	109	185	183	75,8	135	369	186
Σ 6 HAP		63,9	209	199	434	391	162	52,1	82,1	77,4	18,9	37,0	187	56,7
Σ 6 HAP en $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ air (LHVP)		7532	7284	8348	9300	7242	6230	2894	4781	2458	1770	2545	7824	4645
Pluviométrie en mm		47	16,8	90,8	18,3	61,5	24,4	122,8	99,6	68,4	124,4	57	34,4	116,8
Flux HAP totaux		8022	9022	45669	19798	53655	9165	13347	18425	12554	9434	7677	12699	21707
Flux Σ 6 HAP en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$		3002	3507	18113	7943	24050	3944	6399	8174	5296	2354	2109	6427	6628
pour les périodes mentionnées														

Tableau 3 Concentrations en ng.L⁻¹ et flux en ng.m⁻² des PCB, exprimés en somme des 7 PCB de la norme européenne et en équivalents Aroclor, dans les retombées atmosphériques hebdomadaires, aux différents sites.

Ouessant *	Concentrations en ng/L		pluies en mm pendant la période	Flux en ng/m ²	
	Σ 7	PCB éq Aroclor		Σ 7	PCB éq Aroclor
23-24/10/1999	12,6	62	18	227	1116
01/04/2000	15	66			
18-20/04	20	62	22	440	1364
10-12/05	3,5	17	13,2	46	224
23-25/05	12	40	19	228	760
26-27/05	11	59	38,4	422	2266

* durées de collectes variables

Pleumeur- Bodou	Concentrations en ng/L		pluies en mm pendant la période	Flux en ng/m ²	
	Σ 7	PCB éq Aroclor		Σ 7	PCB éq Aroclor
17-24/10/1999	14	45	44,1	621	1969
24-31/10	11	59	26,8	296	1586
1-7/11	24	95	14,8	353	1400
7-14/11	13	49	13,2	172	648
29/11-5/12	18	76	9,2	169	696
13-19/12	15	70	51	764	3545
19-26/03/2000	10	44	11,2	115	492
27/03-2/04	13	55	26	350	1427
3-9/04	20	70	29,6	593	2063
10-16/04	8	49	43,4	330	2106
17-23/04	13	47	28,2	374	1321
8-14/05	13	50	11,6	148	577
15-21/05	22	37	13,6	299	503
22-28/05	20	84	43,8	867	3662
29/05-5/06	13	104	13,2	168	1375
6-11/06	8	29	6,8	57	198
19-25/06	5	10	22,4	108	231
30/06-2/07	9	31	26,2	228	817
3-11/07	7	24	55,8	391	1362
12-16/07	3	17	7,2	22	125
17-24/07	3	13	20	64	260
6-13/08	5	26	6,4	31	163
20-28/08	11	39	3,6	38	139
2-8/10	26	73	12,2	318	892

Paris Jussieu	Concentrations en ng/L		pluies en mm pendant la période	Flux en ng/m ²	
	Σ 7	PCB éq Aroclor		Σ 7	PCB éq Aroclor
18-25/10/1999	58	208	27,6	1613	5742
25/10-2/11	34	144	13,2	448	1900
2-8/11	47	211	4,8	227	1013
29/11-8/12	18	81	7,4	135	597
8-13/12	15	75	31,4	485	2350
13-20/12	14	68	33	477	2237
20-29/03/2000	122	437	14,2	1732	6205
29/3-4/04	107	330	18	1926	5940
4-11/04	104	341	20	2080	6820
11-18/04	14	66	26,4	370	1742
18-25/04	31	127	41,6	1290	5283
28/04-12/05	70	239	63,2	4443	15086
15-31/05	7	44	36,4	251	1594
31/05-13/06	53	217	25,8	1362	5606
13/06-4/07	15	65	42,4	636	2773
4-11/07	46	142	71,4	3284	10167
11-18/07	38	125	5,6	212	702
18-25/07	42	142	28,2	1184	4004
8-17/08	15	58	2,8	42	162
22-29/08	36	149	2,2	79	328
12/09-3/10	26	89	34,4	894	3068
3-10/10	27	81	26,2	707	2122

Coulommiers	Concentrations en ng/L		pluies en mm pendant la période	Flux en ng/m ²	
	Σ 7	PCB éq Aroclor		Σ 7	PCB éq Aroclor
18-25/10/1999	16	82	20,8	324	1706
25/10-2/11	33	141	23,4	773	3304
2-8/11	30	122	5,8	172	710
29/11-6/12	38	143	6,2	233	890
6-13/12	7	37	46,8	316	1750
13-20/12	33	111	44,6	1476	4966
31/01-7/02	37	126	7,8	291	984
20-27/03/2000	46	158	14,2	655	2249
27/03-4/04	40	130	17,4	687	2269
4-10/04	69	211	4,8	331	1012
10-17/04	37	124	16,6	617	2055
17-24/04	52	166	32,8	1709	5460
2-15/05	55	179	15,6	853	2794
15-22/05	44	134	8,2	358	1101
23-29/05	60	214	11,6	695	2478
29/05-5/06	27	97	29,8	802	2897
13/06-3/07	34	105	19,6	670	2054
4-7/07	28	87	59	1676	5139
8-18/07	32	98	30,4	958	2988
7-21/08	39	132	40,2	1552	5314
21-28/08	27	88	0,6	16	53
1-8/10	17	50	33,2	574	1670

Lac du Der	Concentrations en ng/L		pluies en mm pendant la période	Flux en ng/m ²	
	Σ 7	PCB éq Aroclor		Σ 7	PCB éq Aroclor
30/03-4/04/2000	19	89	11,9	224	1053
4-11/04	15	83	5,8	87	481
11-18/04	14	71	35,4	507	2520
18-26/04	14	68	10,9	155	741
9-16/05	24	100	31,7	761	3167
16-22/05	20	93	20,6	412	1918
23-30/05	43	136	9,4	406	1274
30/05-6/06	7	58	70,9	492	4101
5-27/06	37	149	3,5	129	520
27/06-4/07	24	130	8,1	198	1050
4-11/07	17	68	67,3	1144	4562
11-18/07	26	86	33,8	863	2892
18-25/07	30	123	10,1	301	1242
8-22/08	16	66	24,1	388	1598
22-29/08	22	80	4,2	94	338
3-10/10	43	124	36,3	1564	4506

Abreschviller	Concentrations en ng/L		pluies en mm pendant la période	Flux en ng/m ²	
	Σ 7	PCB éq Aroclor		Σ 7	PCB éq Aroclor
20-27/10/1999	9	52	33,2	306	1722
27/10-3/11	12	67	34,8	432	2334
3-9/11	39	167	16,2	631	2705
9-16/11	16	74	27,2	432	2020
1-8/12	26	98	42,6	1118	4189
8-15/12	11	53	97	1067	5141
22-29/03/2000	63	187	24,2	1516	4517
29/03-5/04	28	84	25,9	733	2170
5-12/04	42	121	21,2	881	2558
12-18/04	29	124	16,4	475	2042
18-26/04	18	64	14,4	257	914
10-17/05	9	41	38,2	359	1562
17-24/05	21	109	28,8	608	3151
24-30/05	62	184	28,8	1786	5288
30/05-7/06	36	114	30,4	1092	3458
21-29/06	29	113	10,2	293	1154
5-12/07	50	146	89,4	4443	13026
12-19/07	22	87	50,8	1123	4394
19-26/07	30	105	27	802	2832
23-30/08	11	33	29,4	315	973
27/09-4/10	32,3	90,2	7	226	631
4-11/10	25	75	30,2	761	2250

Tableau.4. Répartition moyenne de chaque congénère en % du congénère 153, dans les retombées atmosphériques collectées aux différents sites.

Congénère	Ouessant	Pleumeur	Paris	Coulommiers	Lac du Der	Abreschviller
28	668	539	169	483	197	931
52	494	617	462	812	259	1829
44	173	149	86	131	88	284
70	175	188	75	115	84	319
66	120	100	44	72	42	145
101	488	490	159	301	115	1142
110	270	236	71	107	67	258
118	185	113	41	53	24	117
153	100	100	100	100	100	100
105	74	68	32	32	30	71
138	89	128	56	45	45	163
187	34	42	28	16	16	87
128	191	171	35	40	24	155
156	95	123	36	53	28	151
180	81	140	95	82	49	115
170	47	73	25	20	21	65
195	100	181	49	69	68	139
206	91	137	20	27	29	60
209	25	103	15	24	32	71

Tableau.5. Concentrations en ng.L^{-1} et flux en ng.m^{-2} des PCB, exprimés en somme des 7 PCB de la norme européenne et en équivalents Aroclor, dans les retombées atmosphériques mensuelles à Paris.

Paris Jussieu	Concentrations en ng/L		pluies en mm pendant la période	Flux en ng/m^2	
	$\Sigma 7$	PCB éq Aroclor		$\Sigma 7$	PCB éq Aroclor
oct-99	36	164	47	1696	7719
nov-99	29	123	16,8	490	2063
déc-99	12	60	90,8	1090	5448
janv-00	24	105	18,3	439	1922
févr-00	43	200	61,5	2870	12900
mars-00	32	125	24,4	784	3115
avr-00	60	260	122,8	7542	31718
mai-00	40	153	97	3840	14843
juin-00	26	108	68,4	1792	7374
juil-00	17	66	124,4	2094	8278
août-00	47	130	57	2682	7424
sept-00	26	89	46,8	1217	4165
oct-00	64	183	116,8	7475	21374