

# Retombées atmosphériques de métaux et produits organiques persistants (POP)

Stéphane GARNAUD, Viviane HUANG, Estela KOCILLARI et Daniel R. THEVENOT  
(Cereve, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil) et

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

## Introduction

Les polychlorobiphényles (PCB) sont un groupe de composés organiques qui font partie des polluants les plus rémanents dans l'environnement : ils se concentrent le long des chaînes alimentaires et par conséquent, ils sont écologiquement dangereux (Chevreuil *et al.*, 1998). Aussi, leur fabrication a été interdite en 1972, aux Etats-Unis et le 2 février 1987, en France. Pourtant leur présence dans l'environnement subsiste, en particulier dans l'atmosphère. Bien que leur rejet direct dans le milieu naturel soit interdit, ils sont encore émis par les incinérateurs de déchets urbains qui ne les détruisent que partiellement. D'autres sources de PCB ont pour origine la volatilisation à partir de boues de stations d'épuration (Cousins *et al.*, 1997) et la combustion ou la volatilisation d'huile minérale et de carburants contaminés. Simultanément, trois insecticides chlorés, l'hexachlorobenzène (HCB), le  $\gamma$  hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ HCH) ou lindane et le 1,1'-(2,2-dichloroéthénylidène)-bis(4-chloro=benzene) (pp'DDE) ont été recherchés.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont soit d'origine naturelle, dus à des synthèses biologiques ou à des combustions, soit d'origine anthropique, dus essentiellement aux activités industrielles. Par conséquent, on les rencontre dans l'air, l'eau et les sols et leur présence dans les eaux de surface est due à un apport atmosphérique (Bjørset & Olufsen, 1983; Steinberg *et al.*, 1989) et au drainage urbain (Marsalek & Schroeter, 1988). Les HAP sont connus depuis le début du siècle pour leur propriétés cancérigènes (Phillips, 1983). Dans les organismes vivants leur biotransformation les conduit à se fixer de façon stable sur les molécules d'ADN, formant ainsi des adduits qui altèrent le génome (Stegeman & Lech, 1991 ; Fingerhut *et al.*, 1991).

Les métaux traces, constituants normaux de la biosphère, ont vu leur cycle biogéochimique modifié par les activités anthropiques avec pour conséquence, leur apport dans les différents compartiments de l'environnement. Cette contamination est préoccupante car les métaux sont indestructibles par dégradation, contrairement à la plupart des composés organiques et ils s'accumulent dans la plupart des systèmes par adsorption ou complexation. On distingue cinq sources d'apport : les processus naturels d'érosion, l'activité minière, l'industrie métallurgique, les rejets biologiques et le lessivage de zones contaminées (Forstner & Wittmann, 1981).

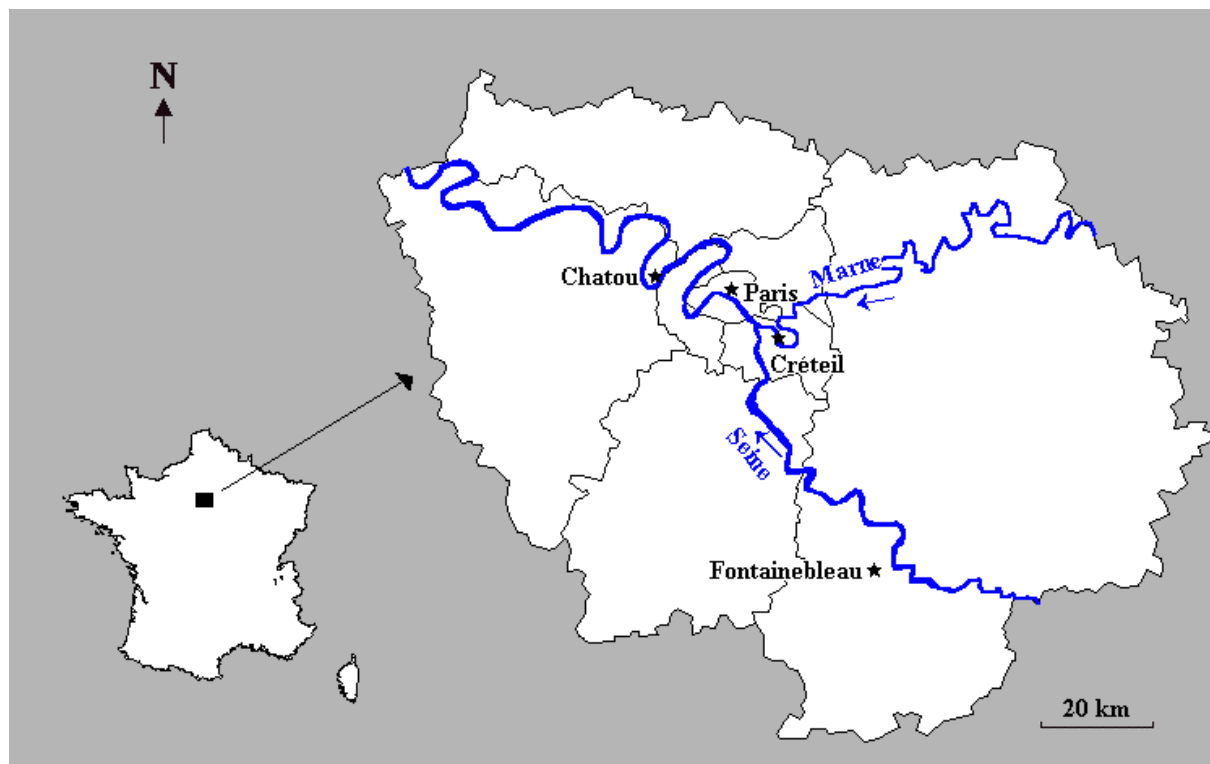
L'atmosphère joue un rôle majeur dans les processus de dispersion des microcontaminants qu'ils soient organiques ou métalliques. Les dépôts atmosphériques des polluants ont été jusqu'alors peu étudiés, excepté ceux qui concernaient les métaux traces en zone urbaine.

## 1. Matériel et Méthodes

### 1.1. Sites d'échantillonnage

La France est soumise à un climat de type tempéré avec une dominance des vents d'ouest. Pour cette raison, quatre sites d'échantillonnage ont été choisis d'Ouest en Est de la région parisienne (Fig. 1). Le premier se situe dans la banlieue Nord-Ouest de Paris dans la ville Chatou (Département des Yvelines) ; le deuxième est en plein cœur de Paris dans le quartier du Marais (4<sup>ème</sup> arrondissement) ; le troisième se trouve à Créteil (Département du Val-de-Marne), agglomération de la banlieue Sud-Est de Paris ; et, le dernier est à 48 km au sud-est de Paris dans une clairière de la forêt de Fontainebleau.

Ce dernier site est géré par l'Office National des Forêts dans le cadre d'un programme de recherche sur le suivi à long terme des écosystèmes forestiers en France (RENECOFOR). La région parisienne est riche en industries diverses (centrale thermique, métallurgie, incinérateurs d'ordures ménagères, ...) et présente également un fort trafic routier. Mais celles-ci ne représentent pas les seules sources de pollution d'origine industrielle : en effet, un rejet industriel ou domestique non répertorié peut constituer un rejet local important (Ministère de l'Environnement, 1992). Les caractéristiques des quatre sites ainsi que les périodes d'échantillonnage sont rassemblées dans le tableau 2.1.



**Figure 1.** Emplacement des sites de prélèvements de retombées atmosphériques en région parisienne

**Tableau 1.** Collecte d'échantillons de retombées atmosphériques humides (H), sèches (S) ou totales (T) en région parisienne

Site	Distance de Paris	Site	Période échantillonnage	Nombre d'échantillons (type)
Chatou	10 km W	gazon	14 Fév. – 25 Jul. 95	8 (H), 8 (S)
Créteil	5 km SE	toit (5ème étage)	10 Nov. 94 – 17 Jan. 95	6 (H), 6 (S)
Paris	centre	toit (5ème étage)	21 Mai 96 – 22 Oct. 97	29 (H), 35 (S)
	centre	toit (5ème étage)	9 Juin – 30 Nov. 1998	6-12 (T)
Fontainebleau	48 km SE	clairière forêt	18 Sep. 96 – 9 Déc. 97	35 (H), 35 (S)

## 1.2. Collecteurs de retombées atmosphériques

Les retombées sèches et humides ont été collectées distinctement à l'aide d'un appareil appelé "ARS 1000" (MTX-Italia SPA, Modane, Italie) dont le principe de fonctionnement est détaillé dans Garnaud *et al.* (1999). Avant utilisation, les différents composants plastiques (réceptacles d'échantillonnage) sont lavés par HNO<sub>3</sub> (Prolabo) dilué à 10%, puis rincés à l'aide d'eau ultra-pure (MilliQ-Plus 185, Millipore).

Sur le lieu de prélèvement, les deux réceptacles sont rincés par 1 litre de HNO<sub>3</sub> Suprapur dilué à 10% afin de récupérer les métaux éventuellement adsorbés sur la surface des réceptacles. Ces

désorptions permettent de récupérer de 0 à 6% (valeurs médianes) du métal total dans le cas du dépôt sec, et de 0 à 32% (valeurs médianes) pour le dépôt humide (Garnaud *et al.*, 1999). Ces quantités de métaux désorbés sont très liées à la charge particulaire des échantillons.

Les prélèvements de retombées atmosphériques totales (dépôts secs et humides rassemblés) ont été réalisés à Paris au niveau du campus de Jussieu en fin de printemps (juin) et en automne (octobre - novembre) 1998. Ils ont été recueillis par un collecteur constitué d'un entonnoir en acier inoxydable de grand diamètre et d'un flacon en verre Pyrex préalablement décontaminé tous deux placés sur le toit de l'Université P. et M. Curie, à 20 mètres du sol.

A Fontainebleau, les échantillons de retombées totales et humides ont été récoltés par les services de l'Office National des Forêts de façon hebdomadaire dans des flacons en polyéthylène, stocker, puis envoyer au laboratoire une fois par mois. Dès leur arrivée, ces derniers étaient acidifiés par HNO<sub>3</sub> Suprapur à une concentration finale de 1%.

### 1.3. Traitement des échantillons et analyses de micropolluants

A Créteil et Chatou, les particules déposées par temps sec ont été récoltées dans un film d'eau acidifié par HNO<sub>3</sub> Suprapur (Merck) dilué à 1%. Par contre, à Paris, la retombée sèche a été récoltée dans un film d'eau ultra pure (MilliQ-Plus 185, Millipore) afin de permettre à la fois la mesure du pH, et la mesure des matières insolubles (MES) par filtration (V=500 ml) à travers un filtre Whatman GF/F (porosité de 0,7 µm). L'acidification du reste de l'échantillon est réalisée au laboratoire environ 1 heure après le prélèvement (HNO<sub>3</sub> 1%). Les échantillons sont stockés à 4°C. dans des flacons en polyéthylène, préalablement lavés par HNO<sub>3</sub> 10% et rincés à l'eau ultra pure. Cette stratégie permet. Deux réplicats de 20 ml d'échantillon subissent alors une digestion acide par un mélange d'acides Suprapur (Merck) (HNO<sub>3</sub> 65% (18 ml) + HClO<sub>4</sub> 70% (2 ml)) dans des bêchers en polyéthylène placés sur banc à sable à 105°C. Les minéralisats sont ensuite récupérés par 30 ml d'HNO<sub>3</sub> 1N, centrifugés et stockés à 4°C.

A Créteil et Chatou, la retombée humide a été récoltée dans un réceptacle contenant au préalable de l'acide nitrique Suprapur (Merck). La concentration finale d'acide dans l'échantillon est toujours de 1%. A Paris, l'échantillon de retombée humide est collectée dans un réceptacle vide, puis transporté au laboratoire. Alors, une filtration à 0,45 µm (Sartorius SM 11306, acétate de cellulose, diamètre 47 mm, préalablement lavés dans HCl 0,5%) est immédiatement réalisée pour isoler les métaux dissous, et le filtrat est acidifié par HNO<sub>3</sub> jusqu'à 1%. Trois aliquotes de 50 ml de l'échantillon brut sont ensuite acidifiées par HNO<sub>3</sub> Suprapur jusqu'à 1% pour mesurer les métaux totaux. Les échantillons sont ensuite conservés à 4°C dans des flacons en polyéthylène préalablement lavés par HNO<sub>3</sub> 10% et rincés à l'eau ultra pure. Quand le volume d'échantillon était suffisant, une mesure du pH et des matières insolubles (MES) est également réalisée par filtration de l'échantillon brut à travers un filtre Whatman GF/F (porosité de 0,7 µm).

Les concentrations de Cd, Cu, Pb et Zn ont été déterminées par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique par atomisation électrothermique en salle blanche de classe 1000. Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé (Perkin-Elmer, modèle 1100 B) fonctionne en mode four (HGA-700) sous flux d'argon comme gaz vecteur, avec un passeur d'échantillons automatique (AS-70) à 40 positions contenant des cupules de 2 ml de capacité. Lors du dosage de certains métaux (Cd, Pb), l'emploi d'un modificateur de matrice a été nécessaire: le di-hydrogène-phosphate d'ammonium (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) (Merck, Suprapur). Le volume utilisé est de 1 à 2 µl d'une solution de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> à 100 g.l<sup>-1</sup> dans 30 à 40 µl d'échantillon analysé.

La validité du protocole de digestion acide (HNO<sub>3</sub> / HClO<sub>4</sub>) des échantillons a été contrôlé par l'utilisation de trois échantillons certifiés particuliers : le NIST 1648 (NIST, urban particulate matter, Gaythersburg, USA), les BCR 144R et 146R (Community Bureau of Reference, trace elements in sewage sludge from domestic and industrial origin, respectively, Brussels, Belgium). La validité des résultats quant à elle a été certifiée par l'emploi de 3 standards dissous : le NIST 1643c (NIST, trace element in water, Gaythersburg, USA), le SPS-WW1 et SPS-SW2 (Spectra-Pure Standards, waste and surface water, respectively, Promochem, Molshelm, France). Les valeurs mesurées sont en accord avec celles certifiées, les écarts (sauf deux exceptions) étant inférieurs à 10% (Bris *et al.*, 1999).

Pour le dosage des métaux dans les retombées atmosphériques collectées à Jussieu, les échantillons de 50 ml d'eau filtrée ont été obtenus par passage sur des unités de filtration à usage unique constituées de seringues Térumo munies de filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45µm. Les extraits ont été conservés par addition de HNO<sub>3</sub> à 0,6%. L'extraction des PCB et des HAP a été réalisée, à partir d'un volume d'eau de 1 litre (comprenant le dépôt humide et le dépôt sec), extrait successivement par trois volumes de 100 ml du mélange hexane / dichlorométhane (85/15 v/v), avec agitation mécanique pendant 40 min. L'extrait a été ensuite concentré par évaporation rotative sous vide à 40 °C jusqu'à 1 ml. Une aliquote a été prélevé pour le dosage des PCB, le reste de l'échantillon a été réservé pour le dosage des HAP. Le Cd, le Cu, le Mn, le Pb et le Zn ont été analysés par absorption atomique à four électrothermique sur un spectrophotomètre Philips 9200. Pour éviter tout effet de matrice, la méthode des ajouts dosés a été choisie. Le Cu et le Zn ont été analysés par absorption atomique de flamme si leurs concentrations étaient suffisantes. Les modifiants de matrice utilisés étaient NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> pour le Cd et le Pb. Les PCB ont été séparés par chromatographie gazeuse sur une colonne de silice de type SPB5 (30 m, Ø int. 0,2 mm, 0,2 µm), couplée à un détecteur à capture d'électrons (ECD). L'identification et la quantification de 19 des principaux composés ont été réalisées à partir d'un mélange standard d'Aroclor 1242, 1254, 1260 (Blanchard *et al.*, 1997). La somme de ces 19 congénères représentent 43,6 % des PCB totaux Aroclor précités. Les HAP ont été séparés par chromatographie liquide sur colonne Vydac 201TP5415, couplée à deux détecteurs (spectrophotométrie UV et fluorimétrie) dans les conditions analytiques déjà décrites (Ollivon *et al.*, 1995).

Les données pluviométriques de la période d'étude (précipitations quotidiennes, durée d'insolation TSV, température moyenne et force du vent moyen sur 10 min) ont été fournies par la station Montsouris (Paris 14<sup>ème</sup>) de Météo France.

## 2. Flux atmosphériques métalliques de déposition totale

Les retombées atmosphériques étant échantillonnées distinctement, les flux atmosphériques totaux sont la somme des flux secs (équation 1) et humides (équation 2).

$$\text{Equation (1) : } Flux_{wet} = \frac{([M]_{rain} \times Vol_{rain}) + ([M]_{desorption} \times Vol_{desorption})}{S \times t} \quad (\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2})$$

$$\text{Equation (2) : } Flux_{dry} = \frac{([M]_{dry} \times Vol_{dry}) + ([M]_{desorption} \times Vol_{desorption})}{S \times t} \quad (\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2})$$

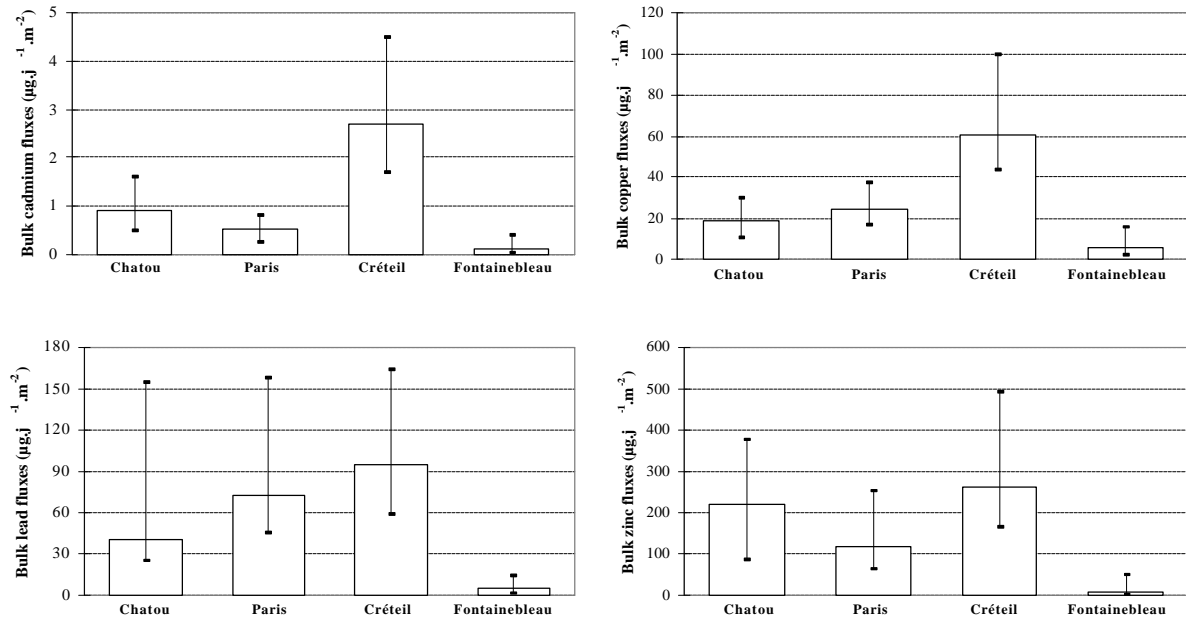
Où :  $S$  = surface ouverte du réceptacle de collecte (660 cm<sup>2</sup>),

$t$  = temps d'échantillonnage total (jour),

$[M]$  = concentration dans les échantillons de retombées sèches ou humides (µg.l<sup>-1</sup>).

Les flux atmosphériques de déposition totale du cadmium, cuivre, plomb et zinc mesurés au niveau des quatre sites urbains sont présentés à la figure 2. Quel que soit le site de prélèvement, les flux métalliques peuvent être classés de façon commune, à savoir Zn >> Pb > Cu >> Cd. D'autres études réalisées en milieu rural et urbain ont également observé ce classement (Granier, 1991 ; Tripathi *et al.*, 1993 ; Van Daalen, 1991 ; Chester *et al.*, 1990). D'après les mesures réalisées dans différentes régions du monde, les flux atmosphériques de déposition totale en milieu urbain sont plus élevés qu'en milieu rural (tableau 2.2). Ainsi ce travail montre que les flux de plomb de la région Ile-de-France peuvent jusqu'à 36 fois supérieurs à ceux de la région méditerranéenne. 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 région parisienne sont du même ordre de grandeur que nos valeurs. Sur les quatre sites étudiés, Créteil présente les flux totaux médians les plus élevés quel que soit l'élément métallique considéré. En effet, de part sa situation géographique (fig. 2.1), Créteil est à proximité des sources polluantes majeures (UIOM, trafic autoroutier). A l'inverse, Fontainebleau, site le plus éloigné de la région parisienne

possède les flux les plus faibles caractéristiques d'un environnement urbain moins dense. Cependant, il existe une grande dispersion dans le temps des flux totaux au sein d'un même site. On obtient des ratios de 4 à 10 à Créteil, de 4 à 14 à Chatou, de 3 à 5 à Paris, et de 30 à 35 à Fontainebleau. La pollution environnante en bordure de Paris est plus homogène dans le temps qu'à Fontainebleau, site particulièrement sensible à une pollution ponctuelle. De telles variabilités ont souvent été observées en relation avec les conditions atmosphériques (Harrison and Johnston, 1985 ; Dulac *et al.*, 1987), les saisons (Kozak *et al.*, 1993) et l'existence de sources locales (Ministère de l'Environnement, 1992).



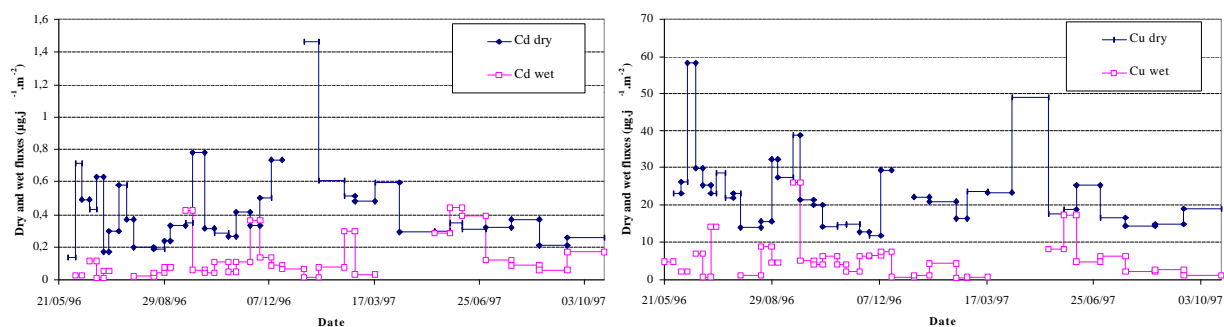
**Figure 2.** Flux atmosphériques de déposition totale de Cd, Cu, Pb et Zn au niveau de 4 sites urbains en région parisienne (1994-1997) (valeurs médianes et déciles)

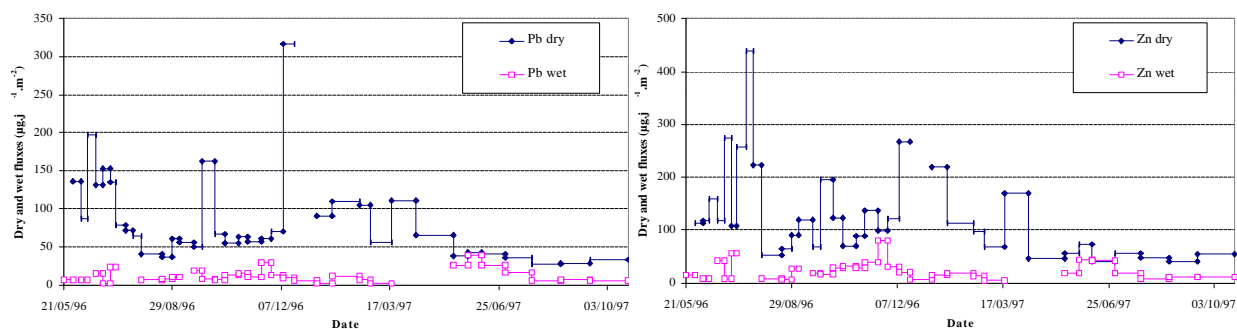
**Tableau 2.2.** Flux atmosphériques de déposition totale en milieux urbain et rural ( $\mu\text{g.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )

Site	Type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Région Parisienne	Urbain					Ce travail
• Chatou		0.9	19	41	217	
• Créteil	(méd)	2.7	61	95	265	
• Paris		0.5	24	72	119	
• Fontainebleau		0.1	6	5	9	
Région Parisienne	Urbain	3.8	-	99	233	Granier (1991)
	(moy)					
Pays Bas	Urbain	1.8	16	41	63	Van Daalen (1991)
Inde	Urbain	0.6	81	73	287	Tripathi <i>et al.</i> (1993)
Belgrade	Urbain	-	49	63	121	Vukmirovic <i>et al.</i>
	(moy)					(1997)
Hambourg	Industriel	2.7	264	155	363	Dannecker <i>et al.</i> (1990)
	(moy)					
France	Côtier	0.9	7	10	-	Chester <i>et al.</i> (1990)
France	Côtier	0.2	6	9	220	Migon <i>et al.</i> (1997)
	(moy)					

### 3. Flux atmosphériques métalliques de dépositions sèche et humide

Durant une période de 1 an et demi, le collecteur de retombées atmosphériques (ARS 1000) a permis de distinguer les apports secs et humides à Paris (fig. 2.3). Pour les quatre éléments traces, comme pour les flux totaux, des variations temporelles importantes existent. En effet, les écarts min-max sont forts : de 5 à 15 pour les flux secs et de 13 à 25 pour les flux humides. Des écarts semblables sont observés sur les autres sites de mesure. La variabilité temporelle des flux humide est sans doute à mettre en relation avec le caractère aléatoire de la pluie (intensité de la pluie, hauteur, conditions météorologiques précédentes) ; une telle variabilité est aussi observable pour les concentrations métalliques dans les eaux météorites (Garnaud *et al.*, 1999). Les tableaux 2.3 et 2.4. rassemblent quelques valeurs de flux atmosphériques secs et humides relevés dans la littérature : les flux que nous avons déterminés sont concordants avec une étude récente menée en milieu urbain (Tripathi *et al.*, 1993) et sensiblement supérieures à deux autres (Vukmirovic *et al.*, 1997 ; Zobrist *et al.*, 1993). En comparant nos mesures de flux secs et humides mesurés à Paris avec les données de la littérature en milieux côtier et rural (Migon *et al.*, 1997 ; Lindberg & Turner, 1988 ; Church *et al.*, 1984), les flux secs urbains sont de 10 à 30 fois supérieurs (en excluant le cas du zinc de Migon *et al.* (1997) synonyme d'une influence anthropique forte), tandis que les flux humides sont soit inférieurs, soit seulement jusqu'à 8 fois supérieurs aux flux ruraux et côtiers. Ceci montre que la ville est une source considérable de particules chargées en métaux tant par la remise en suspension par le vent de particules déposées sur le sol que par les émissions des sources diffuses et fixes nombreuses sur le région parisienne (Ministère de l'Environnement, 1992).





**Figure 3.** Evolution temporelle des flux secs et humides de Cd, Cu, Pb et Zn à Paris du 21/05/96 au 22/10/97

**Tableau 3.** Flux atmosphériques de déposition sèche en milieux urbain et rural ( $\mu\text{g.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )

Site	Type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Région Parisienne	Urbain					Ce travail
• Chatou	(méd)	0.6	10	35	96	
• Créteil		2.4	50	78	215	
• Paris		0.4	22	64	107	
Switzerland	Urban (moy)	0.4	9	16	39	Zobrist <i>et al.</i> (1993)
Belgrade	Urban (moy)	-	13	26	26	Vukmirovic <i>et al.</i> (1997)
India	Urban	0.5	81	73	287	Tripathi <i>et al.</i> (1993)
France	Coastal (moy)	0.1	4	7	114	Migon <i>et al.</i> (1997)
USA	Rural (moy)	0.1	-	3	7	Lindberg & Turner (1988)

**Tableau 4.** Flux atmosphériques de déposition humide en milieux urbain et rural ( $\mu\text{g.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )

Location	Type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Région Parisienne	Urbain					Ce travail
• Chatou	(méd)	0.2	5	9	32	
• Créteil		0.5	13	16	65	
• Paris		0.1	5	10	19	
• Fontainebleau		1.9	4	5	5	
Belgrade	Urbain (moy)	-	36	37	95	Vukmirovic <i>et al.</i> (1997)
Baie	Mixte (moy)	0.4	1	2	7	Golomb <i>et al.</i> (1997)
Massachusetts						
Lewes (USA)	Côtier	0.6	2	10	22	Church <i>et al.</i> (1984)
France	Côtier	0.1	2	2	106	Migon <i>et al.</i> (1997)

Afin de mieux définir les mécanismes de déposition atmosphérique des métaux traces, l'évaluation de la contribution de chaque type de retombée, à savoir l'importance relative du dépôt sec par rapport au dépôt humide, est nécessaire (Galloway *et al.*, 1982). Le tableau 2.5. présente la participation moyenne du dépôt sec au dépôt total calculée lors de cette étude (n=40), ainsi que les valeurs relevées dans la bibliographie. Nos observations montrent une participation importante du dépôt sec quel que soit l'élément métallique considéré (80%), valeurs plus fortes que celles données par Galloway *et al.* (1982) et Revitt *et al.* (1990). Par contre, sur le littoral français des contributions similaires du dépôt sec ont été trouvées lors d'études récentes (Migon *et al.*, 1997 ; Guieu, 1991). Le

Cd, Cu, Pb et Zn sont essentiellement déposés par le mode sec ce qui est lié d'une part à la forte production de particules issues des sources urbaines multiples, et d'autre part aux faibles vitesses de déposition de ces métaux (Migon *et al.*, 1997). Dans le cas du cadmium et du zinc, on peut observer pour certaines périodes des contributions importantes du dépôt humide (jusqu'à 70%). Ceci pourrait être dû à la forte solubilité de ces deux éléments dans les eaux de pluie (Chester *et al.*, 1994).

**Tableau 5.** Valeurs moyennes de participation de la fraction sèche au dépôt atmosphérique total (%)

Site	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Rural	40	–	30	40	Galloway <i>et al.</i> (1982)
Côtier	40	50	60	70	Ibid
Côtier	50	73	81	52	Migon <i>et al.</i> (1997)
Côtier	88	50	47	94	Guieu (1991)
Urbain	60	–	20	50	Galloway <i>et al.</i> (1982)
Urbain	46	61	21	23	Revitt <i>et al.</i> (1990)
Urbain	77	77	80	77	Ce travail

#### 4. Concentrations de polychlorobiphényles dans les retombées atmosphériques totales à Paris

Le tableau 2.6 montre l'évolution des concentrations en PCB au cours de l'année 1998. Les concentrations en PCB totaux de juin à fin octobre ont peu varié. Les conditions étaient sensiblement les mêmes: pas de chauffage domestique et conditions climatiques comparables. Elles ont été suivies d'une brusque augmentation début novembre vraisemblablement liées d'une part, au lessivage de l'atmosphère par les pluies consécutives à une longue période sèche et d'autre part, au fonctionnement du chauffage urbain. Au contraire, le  $\gamma$ HCH montre un pic au début du mois de juin en relation avec son utilisation en agriculture, en cette période de l'année. Il sera intéressant de suivre ultérieurement l'effet de son interdiction d'emploi à partir de 1999.

La comparaison des concentrations dans les retombées atmosphériques totales avec des concentrations mesurées dans l'eau brute de la Seine à Jussieu au mois de juin 1992 (30 à 100 ng.L<sup>-1</sup>) (Chevreuil *et al.*, 1995), montre des valeurs très supérieures dans les pluies. En effet, les sources actuelles de PCB en zone urbaine sont plus particulièrement les incinérateurs à d'ordures ménagères ainsi que la circulation automobile et l'apport direct de ces contaminants au milieu aquatique semble plus réduit. Des études réalisées en Europe dans des régions peu polluées (Berg & Hjellbrekke, 1997), Pallas en Finlande (maximum 6,9 ng.L<sup>-1</sup> et minimum 0,68) et Aspoeten en Suède (maximum 3,4 et minimum 0,62) montrent des valeurs très faibles en comparaison de nos résultats en zone urbaine. De plus, dans la baie de Chesapeake aux Etats-Unis, en zone rurale, Dickut & Gustafson (1995) ont trouvé des concentrations en PCB totaux dans les précipitations environ 100 fois plus faibles que les nôtres, en zone urbaine.

Le tableau 2.7 présente l'évolution des concentrations en PCB totaux et en  $\gamma$ HCH depuis 1986. Malgré une législation très stricte concernant ces composés, nous n'observons pas ici de diminution de leur concentration dans les retombées atmosphériques totales. Ainsi de nouvelles sources de PCB dues à l'incinération des ordures ménagères et au recyclage des huiles automobiles contaminées, conduit à une pollution diffuse de l'atmosphère. Les résultats de 1998 ne donnent cependant qu'une indication ponctuelle. De même pour le  $\gamma$ HCH qui semble moins abondant qu'en 1992-1993 et dont l'emploi est réglementé de façon plus sévère depuis 10 ans.



**Tableau 6.** Concentrations des PCB en ng L<sup>-1</sup> dans les retombées atmosphériques totales à Jussieu en 1998.

Composé ng L <sup>-1</sup>	Date du prélèvement					
	9-11 juin	11-13 juin	28-30 octobre	30 octobre- 3 novembre	9-13 novembre	26-30 novembre
HCB	16.1	0.7	1.5	2.1	5.4	2.2
γHCH	42.0	7.9	11.2	24.8	14.5	20.6
pp'DDE	2.0	1.8	0.9	0.7	2.1	4.6
18	12.5	4.4	5.5	6.9	12.8	10.4
22	2.4	3.3	3.6	2.1	18.3	19.5
28	7.7	0.9	2.5	3.8	21.1	15.6
31	4.9	3.3	2.3	6.6	16.9	18.7
33	5.9	0.5	1.5	2.3	8.4	7.7
52	13.3	6.4	3.1	8.3	19.5	10.8
70	2.8	1.3	2.5	3.4	19.1	16.4
101	9.1	9.4	2.4	1.2	41.5	33.0
105	0.8	0.9	1.0	0.7	8.7	8.4
110	2.2	0.9	3.9	2.1	6.8	16.5
118	12.3	5.5	3.8	3.6	6.6	17.6
138	1.5	0.8	2.4	2.1	17.7	6.3
149	13.6	1.0	2.5	1.3	1.9	7.3
153	2.4	2.2	1.9	1.6	11.9	13.8
170	2.4	2.6	0.7	0.3	3.2	2.5
180	1.0	0.6	1.9	1.3	2.6	3.3
196	0.9	1.9	2.3	1.2	2.5	5.4
199	0.3	0.6	1.3	0.5	2.4	1.6
<b>Σ des 19 congénères PCB totaux en équivalents Aroclor</b>	<b>96</b>	<b>48</b>	<b>45</b>	<b>49</b>	<b>222</b>	<b>215</b>

**Tableau 7.** Comparaison des concentrations en composés organochlorés (PCB totaux en équivalents Aroclor et γHCH) en dans les retombées atmosphériques totales en région parisienne de 1986 à 1998.

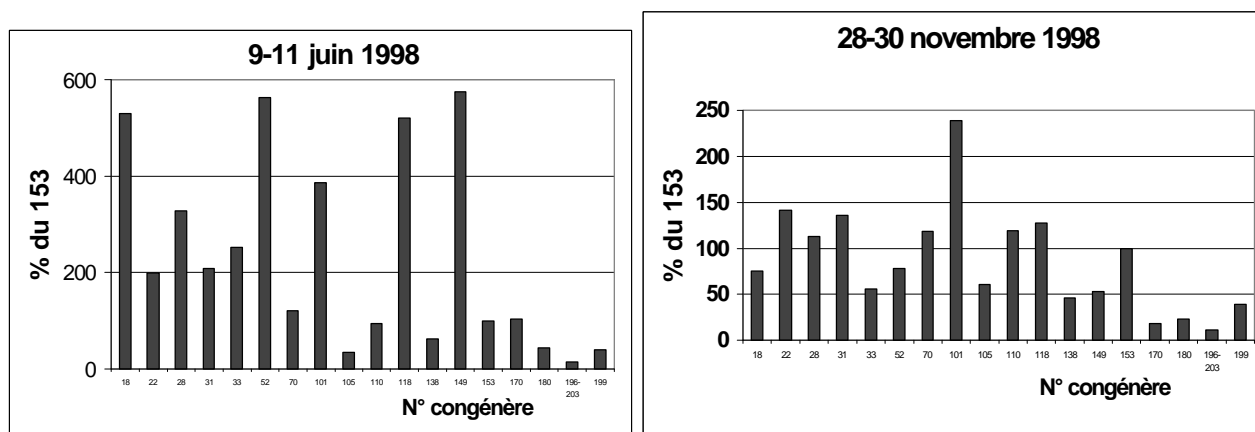
Composé	Période d'échantillonnage					
	<u>1986-1989</u>		<u>1992-1993</u>		<u>1998</u>	
	Chevreuil <i>et al.</i> (1989)		Chevreuil <i>et al.</i> (1996)			
	Granier <i>et al.</i> (1992)					
Concentrations ng.L <sup>-1</sup>	PCB totaux	γHCH	PCB totaux	γHCH	PCB totaux	γHCH
Valeurs minimales	17	11	23	3	103	5
Valeurs maximales	230	90	520	350	509	8

De plus, l'expression des PCB totaux en congénères de la norme européenne (tableau 2.8) conduit aux mêmes conclusions. Les résultats obtenus en 1998 sont compris dans la gamme de variation des valeurs de la période 1992-1993.

**Tableau 8.** Concentration en PCB totaux exprimés par la somme des 7 congénères de la norme européenne en  $ng L^{-1}$  dans les retombées atmosphériques totales en région parisienne de 1992 à 1998.

Concentrations $ng.L^{-1}$	1992-1993		1998					
	Chevreuil et al. (1996)	Maximum	Minimum	9-11 juin	11-13 juin	28-30 octobre	1-3 novembre	9-13 novembre
$\Sigma$ des 7 congénères	5	107	47	26	18	22	121	100

La répartition des différents congénères, exprimée en % du PCB 153 (figure 2.4) montre que les congénères les moins chlorés (qui sont les plus volatils), est plus importante en juin qu'en novembre. En effet, au mois de juin 1998 les températures maximales observées ( $25^{\circ}C$ ) étaient très supérieures à celles du mois de novembre ( $13,3^{\circ}C$ ). D'autre part, en novembre les proportions relatives des congénères sont plus homogènes (autant d'hexachlorés que de tétrachlorés). En effet, à cette période de l'année les processus de volatilisation à la surface des sols et des décharges sont négligeables, tandis que les incinérateurs rejettent dans l'atmosphère l'ensemble des congénères en proportions



variables dans la phase vapeur et à l'état adsorbé sur les aérosols solides.

**Figure 2.4.** Profil des 19 congénères dosés, exprimés en % du PCB 153, au printemps et en automne 1998 à Jussieu.

## 5. Concentrations d'hydrocarbures aromatiques polyconjugués dans les retombées atmosphériques totales à Paris

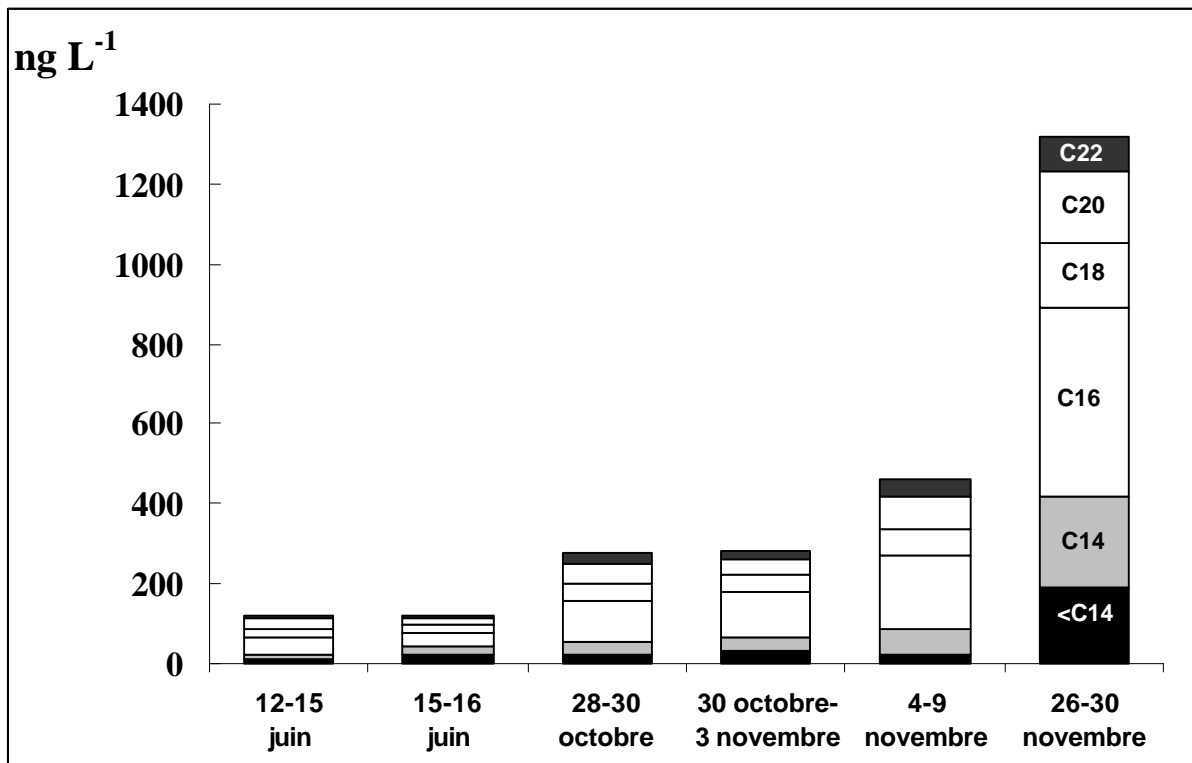
Les concentrations en HAP montrent également des valeurs plus faibles en juin qu'en automne 1998 avec une brusque augmentation à la fin du mois de novembre (tableau 2.9). Cette évolution est à mettre en parallèle avec la mise en route des chauffages domestiques et avec les conditions climatiques favorables à une moindre dispersion des contaminants dans l'atmosphère.

**Tableau 9.** Concentrations en HAP en ng.L<sup>-1</sup> dans les retombées atmosphériques totales à Jussieu en 1998.

Concentration ng.L <sup>-1</sup> Composé	Date du prélèvement					
	12-15 juin	15-16 juin	28-30 octobre	30 octobre- 3 novembre	4-9 novembre	26-30 novembre
Naphtalène	3.45	10.1	19.6	12.7	11.1	85.4
Acénaphène	3.63	9.03	0.00	12.8	2.38	71.9
Fluorène	1.97	3.87	3.95	4.60	5.55	31.1
Phénanthrène	12.6	17.4	28.1	32.4	63.2	211
Anthracène	0.49	0.92	1.74	2.67	6.72	19.2
Fluoranthène	22.5	19.4	58.1	60.9	89.7	264
Pyrène	20.6	14.1	46.2	50.6	91.4	208
Benzo(a)anthracène	8.77	5.31	17.0	13.6	22.8	65.3
Chrysène	14.9	20.2	28.7	32.0	44.2	99.0
Benzo(b)fluoranthène	10.1	4.43	22.0	21.2	38.7	78.7
Benzo(k)fluoranthène	4.89	3.56	12.4	8.45	16.3	39.3
Benzo(a)pyrène	8.10	4.59	14.1	9.05	24.2	57.5
Dibenz(ah)anthracène	0.74	0.47	1.57	1.12	1.99	3.65
Benzo(ghi)pérylène	3.16	3.51	12.5	11.3	19.2	35.2
Indéno(123cd)pyrène	4.98	4.02	13.4	7.99	21.6	47.6
des 6 composés norme européenne	54	39	132	119	210	522
HAP totaux	121	121	279	281	459	1317

Les prélèvements recueillis du 26 au 30 novembre, les plus contaminés, ont été réalisés après une période sèche et présentent probablement une forte contribution de dépôts secs. Toutefois, les valeurs restent du même ordre que celle des concentrations rencontrées dans les eaux usées arrivant aux stations d'épuration parisiennes prélevées le 28 novembre 1998 (1200 à 3200 ng.L<sup>-1</sup>, voir action 5.3).

On observe une proportion plus importante de HAP légers (< C14 et C14) dans l'échantillon le plus pollué (figure 2.5). En effet, les HAP les plus volatils comme le naphtalène, le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène arrivent rapidement en équilibre entre la phase gazeuse et les gouttes de pluie : ils passent en solution dans l'eau de pluie où ils représentent la majorité des composés (Hart *et al.*, 1993). Les moins volatils tels que le benzo(ghi)pérylène et l'indéno(1,2,3-cd) pyrène, sont exclusivement captés par la phase particulaire et par conséquent, se trouvent à l'état adsorbé dans l'eau de pluie à différents niveaux dépendant de la zone (urbaine ou rurale) et de la saison considérée (de Raat & de Meijere, 1991). La pluie apparaît donc comme le vecteur majeur du transfert des HAP.



**Figure 5.** Concentration en HAP dans les eaux de retombées atmosphériques totales à Jussieu en 1998 (ng.L<sup>-1</sup>).

Globalement, les processus de transfert pour les PCB et les HAP qui sont semi-volatils comprennent les dépôts atmosphériques humides (vapeur et lessivage des particules) ou secs (dépôt de particules), les échanges par diffusion à travers l'interface air / eau et les processus de barbotage (Andren, 1983). Webber (1983) a estimé que les dépôts atmosphériques de ces contaminants étaient du même ordre de grandeur que les quantités trouvées dans les eaux usées. Ces résultats sont en accord avec nos données relatives aux origines des HAP dans l'environnement. En revanche, concernant les PCB, les concentrations trouvées dans les retombées atmosphériques sont supérieures à celles des eaux usées parvenant aux stations d'épuration : la source d'apport des PCB aux eaux usées est d'origine atmosphérique.

## 6. Concentrations en métaux - traces dans les retombées atmosphériques totales à Paris en 1998

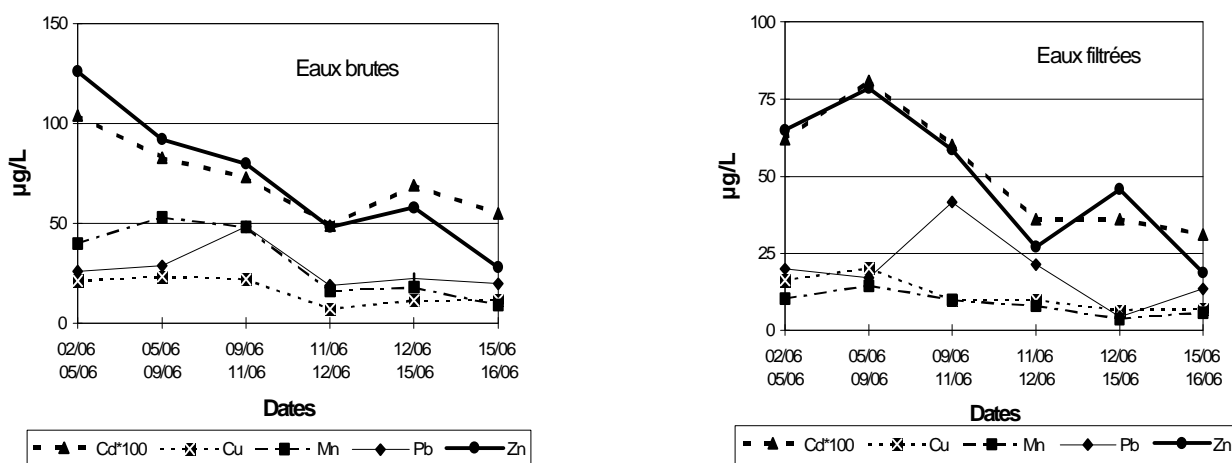
Le Cd, le Cu, le Mn, le Pb et le Zn ont été dosés dans les eaux brutes et filtrées de juin à décembre 1998. Les concentrations dans les retombées atmosphériques totales à Jussieu sont très élevées (figure 2.6) en comparaison des concentrations dans les eaux de Seine à Jussieu en juin 1992 (Cd: de 0,5 à 3 µg L<sup>-1</sup>; Cu: de 0,5 à 30 µg L<sup>-1</sup>; Pb: de 0,5 à 37 µg L<sup>-1</sup>). Comme pour les polluants organiques persistants, les pics de pollution des métaux traces dans les retombées atmosphériques totales sont observés entre le 9 et le 30 novembre (figure 2.7). Ces observations sont à mettre en relation avec les conditions atmosphériques (lessivage de l'atmosphère après une période sèche). Les valeurs minimales et maximales rencontrées sont comparables à celles décrites par Granier *et al.* (1991) (Cd: de 0.5 à 7 µg.L<sup>-1</sup>; Pb: de 6 à 200 µg.L<sup>-1</sup>; Zn: de 25 à 450 µg.L<sup>-1</sup>) dans les retombées atmosphériques à Jussieu en 1988, montrant ainsi l'absence d'évolution de la contamination par les métaux traces depuis 10 ans.

Nous observons une corrélation significative entre le Zn, le Cu et le Cd dans les eaux de pluie brutes (tableau 2.10). La corrélation la plus forte est observée pour le Cd et le Zn en juin 1998. En effet, ces deux métaux ont leur origine dans l'industrie métallurgique. Des traces de Zn sont rencontrées lors de la production du Cd ainsi que des traces de Cd, lors de la production du Zn. Nous n'observons pas de corrélation entre les concentrations de Pb et les concentrations des autres métaux

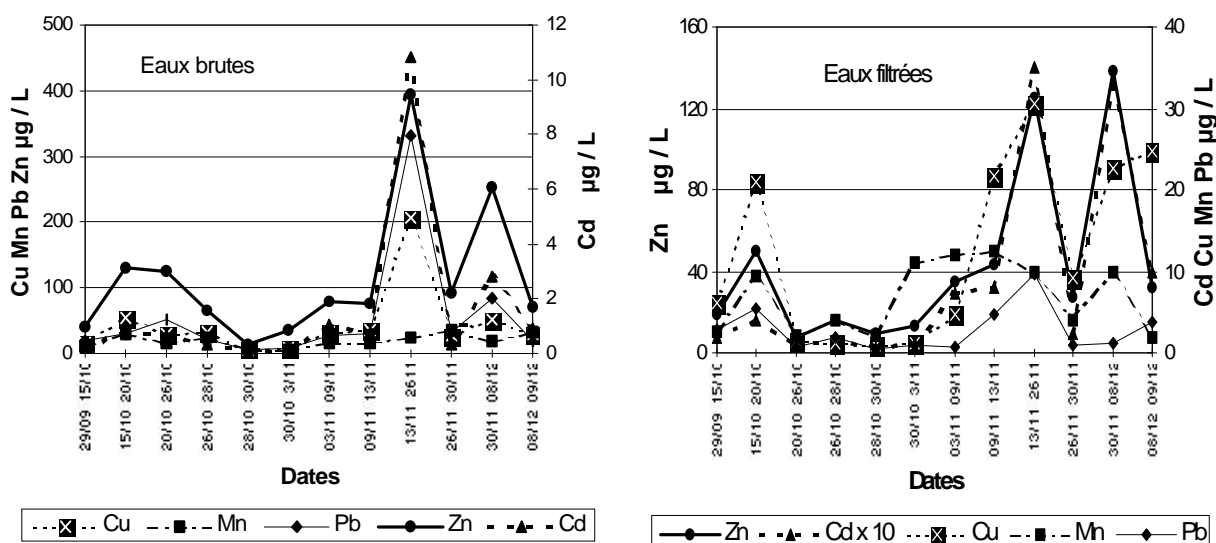
traces en juin et en juillet (tableau 2.10). La comparaison des concentrations rencontrées dans les eaux de pluie brutes et filtrées (figure 2.8) montre une très forte corrélation des éléments dans la phase aqueuse et dans la phase particulaire.

**Tableau 10.** Coefficients de corrélations (exprimées par le coefficient  $r^2$ ) entre les concentrations en métaux traces dans les retombées atmosphériques totales à Jussieu, en juin et en automne 1998 ( $n = 18$ ).

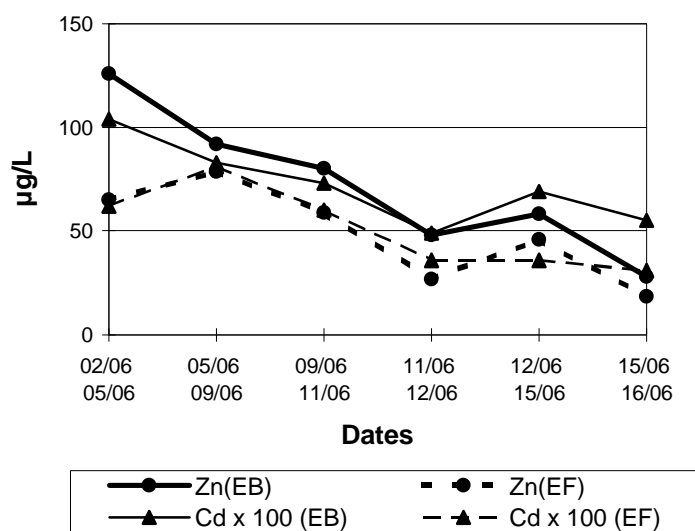
	Cd	Cu	Mn	Pb
<b>Juin n=6</b>				
Cd				
Cu	0.80			
Mn	0.71	0.94		
Pb	0.31	0.69	0.72	
Zn	0.95	0.79	0.79	0.39
<b>Automne n=12</b>				
Cd				
Cu	0.98			
Mn	0.17	0.29		
Pb	0.99	0.98	0.18	
Zn	0.92	0.92	0.30	0.93



**Figure 6.** Concentrations en métaux traces dans les eaux brutes et filtrées des retombées atmosphériques totales, en  $\mu\text{g L}^{-1}$ , à Jussieu, en juin 1998.



**Figure 7.** Concentrations en métaux traces dans les eaux brutes et filtrées des retombées atmosphériques totales, en  $\mu\text{g L}^{-1}$ , à Jussieu, en automne 1998.



**Figure 8.** Concentrations en Zn et Cd dans l'eau brute (EB) et l'eau filtrée (EF) des retombées atmosphériques totales, en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , en juin 1998, à Jussieu.

L'étude de l'évolution des concentrations des métaux traces et des polluants organiques dans les retombées atmosphériques totales (tableau 2.11) montre qu'il existe une corrélation entre le Cu, le Mn, le Pb, le Zn, d'une part et les deux types de polluants organiques étudiés, d'autre part. En revanche, le Cd ne présente aucune corrélation avec les concentrations en HAP et une faible corrélation avec les PCB.

**Tableau 11.** *Corrélations (exprimées par le coefficient  $r^2$ ) entre avec les métaux traces, d'une part et les concentrations en HAP et en PCB, d'autre part dans les retombées atmosphériques totales filtrées (F) et brutes (B) à Jussieu en juin et en automne 1998 (n = 18).*

	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<b>HAP totaux</b>	-0.08	0.61	0.87	0.59	0.73
<b>PCB totaux</b>	0.58	0.96	0.81	0.85	0.93

## Conclusion et perspectives

La mesure en continu des flux atmosphériques secs et humides distinctement apparaît être une méthodologie essentielle pour l'étude des cycles bio géochimiques métalliques en milieu urbain et pour mieux comprendre les processus gouvernant les retombées atmosphériques des métaux traces. En région parisienne, les flux atmosphériques totaux, secs et humides mesurés sur quatre sites présentent des variations temporelles importantes. Bien que les flux métalliques soient plus importants à proximité des sources polluantes urbaines majeures (Créteil), les ordres de grandeur des flux atmosphériques sont équivalents sur l'ensemble de la région, mais surtout nettement supérieurs au milieu rural. Les apports atmosphériques secs et humides sont quantitativement différents en fonction de l'élément métallique considéré : on retrouve  $Zn > Pb > Cu > Cd$ . Nos mesures ne montrent pas de variations saisonnières significatives des flux atmosphériques, notant une constance annuelle relative dans les émissions polluantes. En milieu urbain, le dépôt des métaux traces par temps sec est le processus prédominant. En effet, le flux atmosphérique sec participe pour 80% au flux total pour les quatre métaux traces analysés. Cette connaissance d'un tel apport métallique particulière en centre ville est essentiel d'un point de vue gestion des stocks de pollution des surfaces urbaines.

Cette première étape de la troisième phase du Piren Seine nous a permis de définir simultanément le niveau en 1998 de pollution pour les métaux traces et les polluants organiques persistants en zone urbaine au cours du printemps et de l'automne. Nous souhaitons élargir la caractérisation de ces contaminants par l'analyse de leur forme dissoute et particulaire dans le compartiment atmosphérique ainsi que leur flux dans les retombées sèches et humides à d'autres sites de l'agglomération parisienne. Afin de pouvoir évaluer l'hétérogénéité spatiale et temporelle de ces flux dans les retombées atmosphériques, il est nécessaire de pouvoir équiper plusieurs sites en milieu urbain, périurbain et rural d'échantillonneurs de caractéristiques semblables et d'associer ces échantillonnages à ceux d'aérosols filtrés. Une comparaison des résultats obtenus avec différents systèmes de collecte est actuellement en cours sur les terrasses du campus de l'Université Paris XII-Val de Marne à Créteil.

*Remerciements* ¾ Les auteurs tiennent à remercier, de leur soutien, le programme « Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais » ainsi que l'Office National des Forêts pour la collecte de retombées atmosphériques humides à Fontainebleau.

## Références

- Andren A.W. (1983). Processes determining the flux of PCBs across air/water interfaces. In *Physical behaviour of PCBs in the Great Lakes* (Makay D., Paterson S., Eisenreich S.J. & Simmons S., eds). Ann Arbor, MI, pp 127-140.
- Berg T. & Hjellbrekke AG. (1997). Heavy metals and POPs within the ECE region. Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe. Norwegian Institute for Air Research. Kjeller, Norway. August 1998, pp105.
- Bjørset A. & Olufsen B.S. (1983). Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. In *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons* (Bjørset A., ed.). Dekker, pp 507-524.

- Blanchard M., Teil M.J., Carru A.M., Chestérikoff A. & Chevreuil M. (1997). Organochlorine distribution and mono orthosubstituted PCB pattern in the roach (*Rutilus rutilus*) from the river Seine. *Water Research*, **31**, 1455-1461.
- Bris F.-J., Garnaud S., Appery N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. & Thévenot D.R. (1999) A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment. *The Science of the Total Environment*, sous presse.
- Chester R., Bradshaw G.F. & Corcoran P.A. (1994) Trace metal chemistry of the North Sea particulate aerosol ; concentrations, sources and sea water fates. *Atmospheric Environment* **28**(17), 2873-2883.
- Chester R., Nimmo M., Murphy K.J.T. & 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., Blanchard M., Teil M.J., Carru A.M., Testard P. & Chestérikoff A. (1995). Evaluation of the pollution by organochlorinated compounds (polychlorobiphenyls and pesticides) and metals (Cd, Cr, Cu and Pb) in the water and in the Zebra mussel (*Dreissena polymorpha pallas*) of the river Seine. *Water Air and Soil Pollution*, **88**, 371-381.
- Chevreuil M., Chestérikoff A., Létolle R. & Granier L. (1989). Atmospheric pollution and fallout by PCBs and organochlorine pesticides (Ile-de-France). *Water Air and Soil Pollution*, **43**, 73-83.
- Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J. & Chestérikoff A. (1996). Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *The Science of the Total Environment*, **182**, 25-37.
- Chevreuil M., Thévenot D., Scribe P., Blanchard M., Duclos Y., Garmouma M., Gonzalez Calderon A., Irace S. & Teil M.J. (1998). Micropolluants organiques : une boîte de Pandore. In *La Seine en son bassin* (Meybeck, M., de Marsily, G. & Fustec E., eds.) Elsevier. pp 439-481.
- Church T.M., Tramontano J.M., Scudlark J.R., Jickells T.D., Tokos J.J., Knap A.H. JR & Galloway J.N. (1984) The wet deposition of trace metals to the Western Atlantic ocean at the Mid-Atlantic coast and on Bermuda. *Atmospheric Environment*, **18** (12), 2657-2664.
- Cousins I.T., Hartlirb N., Teichmann C. & Jones K. (1997). Measured and Predicted volatilisation fluxes of PCBs from contaminated sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, **97**, 229-238.
- Dannecker W., Au M. & Stechmann H. (1990) Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. *The Science of the Total Environment* **93**, 385-392.
- de Raat W.K. & de Meijere F.A. (1991). *The Science of the Total Environment*, **103**, 1-17.
- Dickut R.M. & Gustafson K.E. (1995). Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to southern Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, **30**, 385-396.
- Dulac F., Buat-Menard P., Arnold M. & Ezat U. (1987) Atmospheric input of trace metals to the Western Mediterranean sea : 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations. *Journal of Geophysical Research* **92**(D7), 8437-8453.
- Fingerhut M.A., Halperin W.E., Marlow D.A., Piagitelli L.A., Honghar P.A., Sweeney M.H., Greife A.L., Steenland P.A. & Suruda A.J ; (1991). Cancer mortality in workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *The New England Journal of Medicine*, **24**, 212-218.
- Forstner U. & Wittmann G. (1983). Heavy metals in aquatic organisms. In : *Metal pollution in the aquatic environment*, 2<sup>nd</sup>. Edition. Springer-Verlag, Berlin, p. 292.
- Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. & Mc Lean R.A.N. (1982) Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. *Atmospheric Environment* **16**(7), 1677-1700.



Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. & 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*, **accepted**.

Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J. & Zemba S. (1997) Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay — I. Metals. *Atmospheric Environment* **31**(9), 1349-1359.

Granier L. (1991) Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère - Comparaison avec les métaux lourds. *Doctoral thesis Paris VI University*, 160 pp.

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

Greenberg R.R., Gordon G.E., Zoller W.H., Jacko R.B., Neuendorf D.W. & Yost K.J. (1978) Composition of particles emitted from the Nicosia Municipal Incinerator. *Environmental Science and Technology* **12**, 1329-1332.

Guieu C. (1991) Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale. *Doctoral thesis Paris VI University, France*, 225 pp.

Haart K.M., Tremp J., Molnar E. & Giger W ; (1993). *Water Air and Soil Pollution*, **68**, 91-112.

Harrison R.M. & Johnston W.R. (1985) Deposition fluxes of lead, cadmium, copper and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) on the verges of a major highway. *The Science of the Total Environment* **46**, 121-135.

Kozak Z., Niecko J. & Kozak D. (1993) Precipitation of heavy metals in the Leczna-Wlodawa lake region. *The Science of the Total Environment* **133**, 183-192.

Lindberg S.E. & Turner R.R. (1988) Factors influencing atmospheric deposition, stream export, and landscape accumulation of trace metals in forested watersheds. *Water, Air, and Soil Pollution* **39**, 123-156.

Marsalek J. & Schroeter H. (1988). Annual loading of toxic contaminants in urban runoff from the canadian Great Lakes basin. *Water Poll ; Res. J. Canada*, **23**, 360-378.

Migon C., Journel B. & Nicolas E. (1997) Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian sea. *Atmospheric Environment* **31**(6), 889-896.

Migon C., Morelli J., Nicolas E. & Copin-Montegut G. (1991) Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn to the Ligurian Sea. *The Science of the Total Environment* **105**, 135-148.

Ministère de l'Environnement (1992) Cartographie de la pollution industrielle : principaux rejets industriels (période 1989-1990). *Risks and Pollutions Prevention and Water Direction Report, Industrial Environmental Agency*, 90 pp.

Ollivon D., Garban B. & Chestérikoff 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.

Revitt D.M., Hamilton R.S. & Warren R.S. (1990) The transport of heavy metals within a small urban catchment. *The Science of the Total Environment* **93**, 359-373.

Stegeman J.J. & Lech J.J. (1991). Cytochrome P-450 mono-oxygenase systems in aquatic species : carcinogen metabolism and biomarkers for carcinogen and pollutant exposure. *Environmental Health perspectives*, **90**, 101-109.

Steinberg C., Kalbfus W., Maier M. & Traer K.(1989). Evidence of deposition of atmospheric pollutants in a remote high alpine lake in Austria. *Z. Wasser-Abwasser Forsch.*, **22**, 245-248.

Tripathi R.M., Ashawa S.C. & Khandekar R.N. (1993) Atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn in Bombay, India. *Atmospheric Environment* **27B**(2), 269-273.

Van Daalen J. (1991) Air quality and deposition of trace elements in the province of South-Holland. *Atmospheric Environment* **25A**(3/4), 691-698.

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

Webber D.B. (1983). Aerial flux of particulate hydrocarbons to the Chesapeake bay estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, **14**, 416-421.

Zobrist J., Wersin P., Jaques C., Sigg L. & Stumm W. (1993) Dry deposition measurements using water as a receptor : a chemical approach. *Water, Air, and Soil Pollution* **71**, 111-130.

Sommaire  général

## **Introduction du thème : Micropolluants urbains**

**Indicateurs de contamination métallique dans le bassin de la  
Seine : principe et application aux sédiments de crue**

**Retombées atmosphériques de métaux et produits organiques  
persistants (POP)**

**Contamination des eaux usées de l'agglomération parisienne  
par les micropolluants poly-aromatiques : HAP et PCB**

**Mobilisation de polluants lors de la mise en dépôt de  
sédiments fluviaux contaminés**