

Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface

D. Ollivon, B. Garban, K. Tiphagne, A. Motelay-Massei, M. Blanchard, M.J. Teil et M. Chevreuil

Laboratoire Hydrologie et Environnement – Ecole Pratique des Hautes Etudes,
UMR Sisyphé 7619, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu – 75252 Paris cedex 05
Donatienne.Ollivon@ccr.jussieu.fr

Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface	1
1. Introduction	1
2. Méthodologie	2
2.1. Sites d'échantillonnage, matériel et méthodes.	2
2.2. Calendrier et conditions météorologiques	3
3. Résultats – Discussion	3
3.1. Concentrations en HAP dans l'atmosphère à Paris.	3
3.2. Retombées atmosphériques à Paris	5
3.3. Relation entre concentration dans l'atmosphère et dépôts atmosphériques à Paris.....	8
3.4. Concentrations dans la Seine.....	9
4. Conclusions – Perspectives	11
5. Bibliographie.....	11

1. Introduction

Le compartiment atmosphérique joue un rôle prépondérant dans le transfert des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) vers les eaux de surface.

Dans l'air, ils coexistent dans la phase gazeuse et particulaire et suivent de longs cycles entre l'atmosphère et la surface de la terre. Des processus de volatilisation et de déposition par différentes voies, telles que retombées humides et retombées sèches, se produisent simultanément. Ces mécanismes dépendent de plusieurs facteurs incluant les vents, la température de l'air et de leurs propriétés physico-chimiques, en particulier leur pression de vapeur, leur constante de Henry et leur solubilité dans l'eau.

La pluie est une voie majeure de déposition aussi bien en zone continentale qu'en zone océanique (Garban *et al.*, 2002¹).

Dans les phases précédentes du programme, de 1999 à 2002, la contamination de l'atmosphère a été suivie par l'étude des retombées atmosphériques totales (Ollivon *et al.*, 2001; Teil *et al.*, 2003). Les dépôts atmosphériques de HAP ont été étudiés à l'échelle régionale et les flux annuels estimés sur des sites répartis sur une transversale Ouest Est à la latitude de Paris. On observait une variabilité interannuelle qui s'explique plus par des phénomènes météorologiques extrêmes que par les seules différences de température et d'ensoleillement. Les plus faibles flux journaliers mesurés (10 ng.m².j⁻¹ en site rural) étaient de l'ordre de grandeur des flux observés dans les sites peu ou pas anthropisés (Carrera *et al.*, 2001) et les plus forts (1294 ng.m².j⁻¹ à Paris) sont représentatifs des sites urbains en Europe (OSPAR, 2001).

Les émissions de HAP provenant en partie de la circulation automobile et du chauffage urbain lors de la combustion des combustibles fossiles, les zones urbanisées, comme Paris, sont les plus contaminées. Les variations saisonnières y sont marquées. En janvier 2002, les concentrations en HAP

des retombées atmosphériques totales à Paris étaient 30 fois supérieures à celles d'un site côtier en Bretagne nord (Garban *et al.*, 2002; Ollivon *et al.*, 2002).

La pluie entraîne ensuite les dépôts à la surface des sols par ruissellement jusqu'aux eaux superficielles. Une meilleure connaissance des processus d'échange entre l'atmosphère et la pluie est indispensable pour permettre de préciser les modes de diffusion de ces composés à l'échelle du bassin versant de la Seine, sachant que la réduction de la pollution des eaux pluviales est un enjeu environnemental majeur.

Cette année nous avons initié à Paris l'étude conjointe de la contamination de l'air ambiant (phases particulaire et gazeuse) ainsi que des processus de dépôt atmosphérique (sec & humide) et mesuré les flux de HAP dissous et particulaires transitant en Seine.

2. Méthodologie

2.1. Sites d'échantillonnage, matériel et méthodes.

Un préleveur d'air équipé d'un filtre en fibre de verre et d'une cartouche remplie de résine XAD2 a été installé sur le toit de l'université Pierre et Marie Curie à Paris afin d'étudier les concentrations et la distribution des HAP entre phase gazeuse et phase particulaire de l'air. Le débit moyen de la pompe est d'environ 1,8 m³/h. Les filtres sont pesés puis extraits pendant 24h dans un ballon à reflux par 100 ml de dichlorométhane et les résines sont extraites pendant 96h au Soxhlet par un mélange hexane/ether diéthylique (90/10), avant analyse chromatographique.

Les retombées atmosphériques totales ont été échantillonnées à l'aide d'un entonnoir inox de 60 cm de côté et les dépôts humides à l'aide d'un appareil Eigenbrodt : en l'absence de pluie, l'appareil est fermé par un couvercle; lors d'un épisode de pluie, un détecteur d'humidité fait pivoter le couvercle pour permettre de recueillir les retombées (Figure 1).



Figure 1 - Collecteur de retombées sèches et humides

Les échantillons d'eaux de rivière ont été prélevés en Marne, Seine et Oise à six stations, depuis la confluence de la Seine avec la Marne jusqu'à sa confluence avec l'Oise (Figure 2).

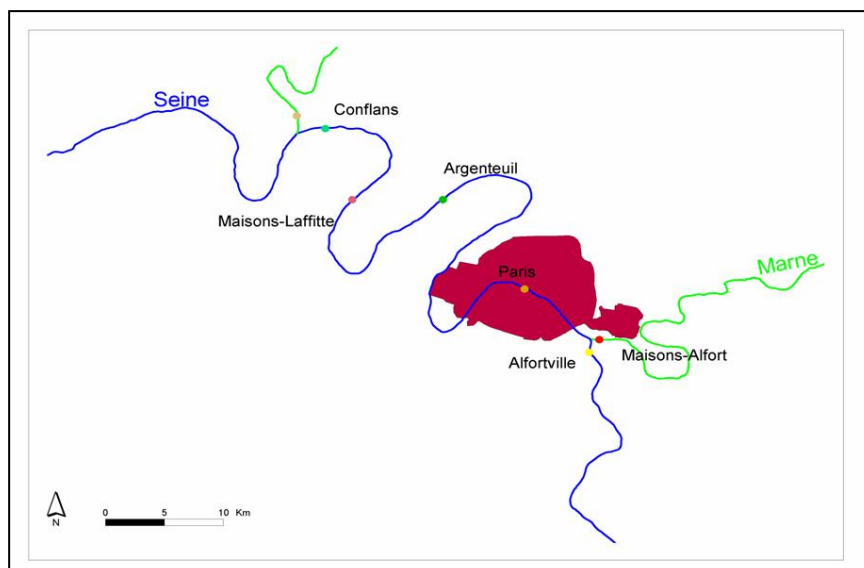


Figure 2 - Localisation des points de prélèvement en rivière

Les HAP des échantillons de rivières et de pluies sont soumis à une extraction liquide/liquide avant analyse chromatographique par HPLC.

Le chromatographe est équipé d'un détecteur fluorimétrique, et les conditions analytiques ont été décrites précédemment (Ollivon, *et al.*, 1999). Les résultats sont exprimés soit par la somme de 14 composés ($\Sigma 14\text{HAP}$) parmi les 16 recommandés par l'EPA : acénaphthène (ACE), fluorène (FLU), phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FTH), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), dibenz(a,h)anthracène (DahA), benzo(g,h,i)pérylène (BghiP), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP); soit par la somme des 6 composés de la directive européenne: FTH, BaP, BbF, BkF BghiP et IcdP ($\Sigma 6\text{HAP}$). Les six HAP décrits comme potentiellement cancérigènes par l'International Agency for Research on Cancer (IARC), sont : BaA, BbF, BkF, BaP, DahA, IcdP.

2.2. Calendrier et conditions météorologiques

Les prélèvements simultanés de retombées atmosphériques totales (RT) et d'air ont été effectués du 25 avril 2002 au 14 avril 2003, en 23 périodes d'environ 15 jours. Les retombées atmosphériques humides (RH) n'ont débuté que le 22 juillet 2002 et concernent en général des hauteurs de pluie supérieures à 12 mm. Sur la période d'étude, il est tombé 600,2 mm de pluie, ce qui est très inférieur aux précipitations des 2 années précédentes (respectivement 825 mm et 849 mm) mais proche de la moyenne des années 1878-2000 (595,5 mm). Les températures se sont échelonnées (en moyenne par période de prélèvement) de 0,89°C (du 6 au 20 janvier 2003) à 20,7°C (du 22 juillet au 19 août 2002) sans épisode neigeux. La moyenne annuelle est de 12,07°C : la période "chaude" (>12°C) s'échelonne du 25 avril 2002 au 13 octobre 2002 et la période "froide" (<12°C) va du 14 octobre 2002 au 14 avril 2003.

3. Résultats – Discussion

3.1. Concentrations en HAP dans l'atmosphère à Paris.

Les concentrations en HAP dans l'atmosphère ont été mesurées dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire.

Les concentrations totales en HAP varient de 2,96 ng/m³ à 11,98 ng/m³ pour la somme des 14 HAP, de 0,50 ng/m³ à 2,98 ng/m³ pour les 6 HAP de la norme et de 0,06 ng/m³ à 1,32 ng/m³ pour les HAP cancérigènes (Figure 3). Ces résultats sont repris en annexe 1.

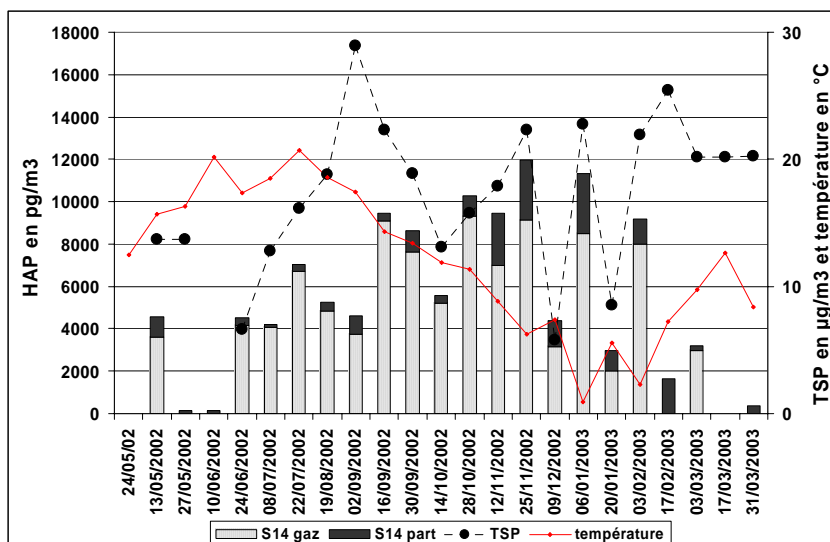


Figure 3 – Concentrations en HAP gazeux et particulaires dans l'atmosphère à Paris; concentration en particules de l'air (TSP) et température).

La concentration moyenne en HAP carcinogènes est 2 fois plus forte en période froide qu'en période chaude (590 et 250 pg/m^3 respectivement).

L'essentiel des HAP se trouve dans la phase gazeuse qui comporte de 68 à 96% du total des HAP. Les concentrations dans la phase gazeuse varient de 2 ng/m^3 à 9,3 ng/m^3 . Le ratio des concentrations gaz/aérosol augmente avec la température (Figure 4) ce qui est en accord avec l'augmentation de la phase particulaire constatée lorsque que la température diminue.

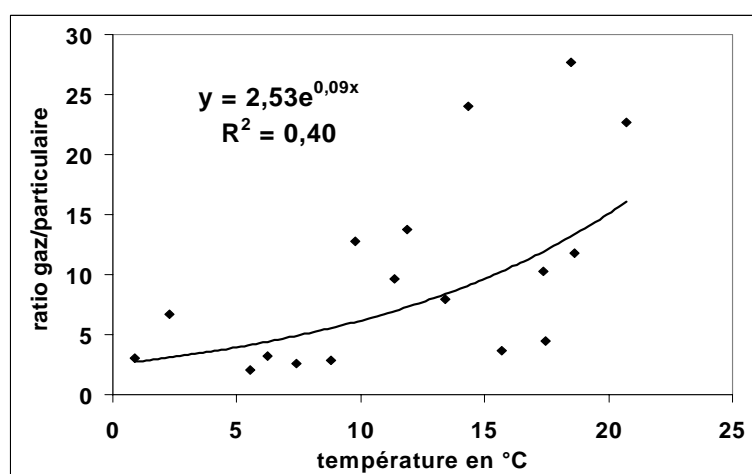


Figure 4 – Répartition HAP gaz / HAP part. en fonction de la température ($\Sigma 14$ HAP)

Dans la phase particulaire où les teneurs varient de 0,13 à 2,83 ng/m^3 , on constate clairement une variation saisonnière avec des concentrations d'autant plus élevées que la température est basse : le coefficient de corrélation est de - 0,69. La concentration de l'air en particules varie de 5,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne de 17,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ne montre pas de tendance saisonnière contrairement à leur composition en HAP : les composés les plus lourds, en C20 (BbF, BkF, BaP) et C22 (DbA, BghiP, IcdP) représentent environ 60% du total des HAP en période froide, et environ 42% en période chaude.

La répartition de chaque HAP entre les phases gazeuse et particulaire dépend de leurs propriétés physico-chimiques : les HAP les plus légers, jusqu'en C16 (FTH, PYR) sont essentiellement sous forme gazeuse, puis à partir des C18 (BaA, CHR) ils se retrouvent essentiellement sous forme particulaire (Figure 5).

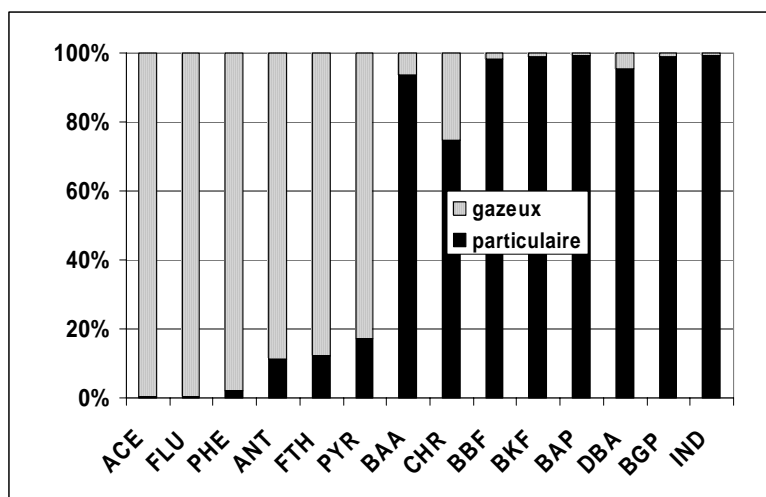


Figure 5 – Répartition moyenne de chaque HAP entre phases gazeuse et particulaire.

Les composés principaux dans chacune des phases sont présentés Tableau 1 en fonction de la période d'échantillonnage. Phénanthrène et fluorène sont majoritaires dans la phase gazeuse, benzo(b)fluoranthène et benzo(ghi)pérylène sont majoritaires dans la phase particulaire.

Tableau 1 – HAP principaux dans l'air

HAP majoritaires	Phase gazeuse	Phase gazeuse %	Phase particulaire	Phase particulaire %
Température < 12°C	Phénanthrène, Fluorène, Fluoranthène, Pyrène	93	Benzo(b)fluoranthène, Benzo(ghi)pérylène, Chrysène, Indéno(123cd)pyrène	57
Température > 12°C	Phénanthrène, Fluorène, Acénaphthène, Fluoranthène	91	Benzo(b)fluoranthène, Benzo(ghi)pérylène, Chrysène, Fluoranthène	55

En centre ville de Paris, la concentration moyenne de HAP dans la phase gazeuse est de 5,83 ng/m³, et dans la phase particulaire de 0,98 ng/m³, ce qui est très inférieur aux concentrations mesurées pendant la même période dans la ville industrielle du Havre, respectivement 11,2 et 2,07 ng/m³. L'impact de l'activité industrielle de la zone estuarienne de la Seine est mesurable jusque dans les zones rurales proches, telles que le Bassin du Bébec, où ces concentrations atteignent respectivement 3,52 et 1,42 ng/m³ (Motelay-Massei, 2003).

3.2. Retombées atmosphériques à Paris

Les concentrations dans les retombées totales (RT) à Paris, varient de 12,5 ng/L en mai 2002 à 1215 ng/L en mars 2003 (voir résultats en annexe 1). La concentration moyenne est de 329 ng/L pendant la période froide (<12°) et de 173 ng/L pendant la période chaude (>12°). Le pourcentage moyen de HAP carcinogènes est de 30% pour l'ensemble de la période étudiée (Figure 6).

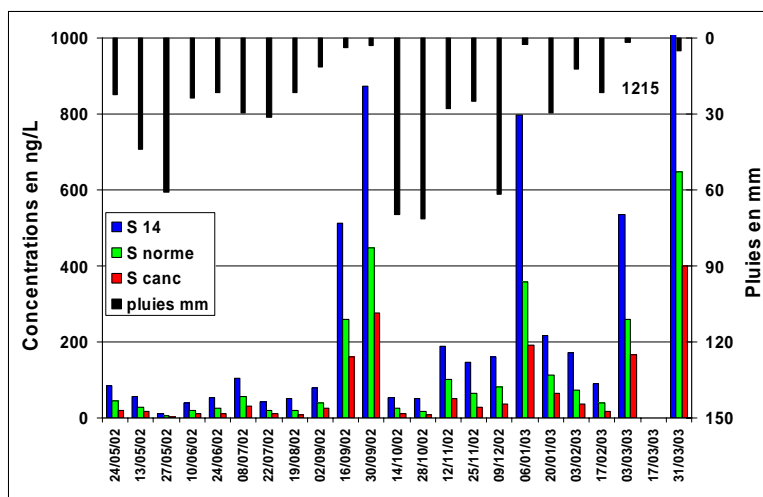


Figure 6 - Concentrations en HAP dans les retombées totales à Paris en ng/L

Les concentrations les plus élevées sont observées lorsque les hauteurs de précipitation sont inférieures à 5mm. Une relation de la forme

$$y = ax^{-b} \quad (\text{équation 1})$$

a ainsi été établie entre les concentrations dans les retombées totales et la hauteur de pluies (Figure 7).

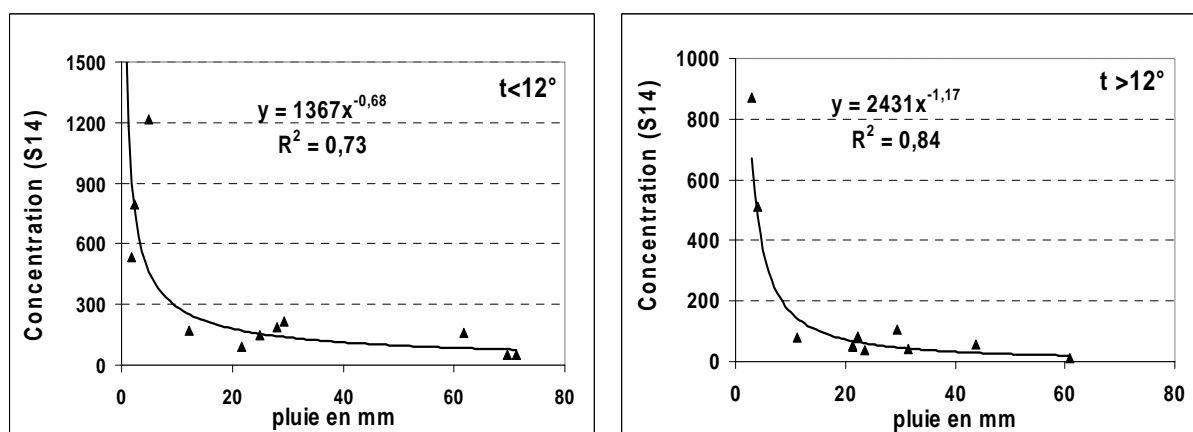


Figure 7 – Concentrations en HAP en ng/L dans les retombées atmosphériques en fonction de la hauteur de pluies collectées pendant la période d'échantillonnage correspondante.

Une relation du même type existe pour les HAP carcinogènes (R^2 de 0,81 pour $t > 12^\circ\text{C}$ et 0,69 pour $t < 12^\circ\text{C}$) et pour le benzo(ghi)pérylène (respectivement 0,85 et 0,66). Cette relation suggère l'existence d'un phénomène de "dilution" soit des aérosols de l'air, soit du dépôt sec, soit des deux.

Les concentrations dans les retombées humides (RH) varient de 21,8 ng/L à 273 ng/L. La concentration moyenne pendant la période froide est de 96,9 ng/L avec 25,7% de HAP carcinogènes (Figure 8).

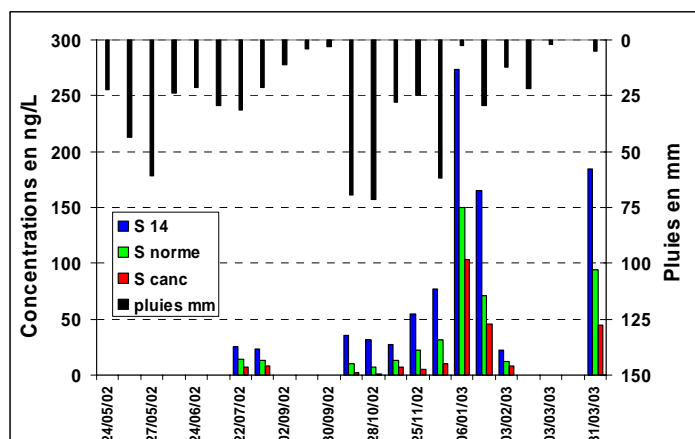


Figure 8 – Concentrations en HAP dans les retombées humides.

Pendant la période froide, une relation similaire à l'équation 1 est établie pour les retombées humides, avec une corrélation de 0,61, indiquant un phénomène de "lessivage" des particules de l'air.

Pour les prélèvements de période froide, les HAP mesurés dans les retombées humides représentent seulement 14% des HAP mesurés dans les retombées totales, et pendant la période chaude ils peuvent atteindre 67,3%. Les HAP majoritaires sont généralement le fluoranthène, le pyrène, le phénanthrène et le chrysène (Tableau 2).

Tableau 2 – HAP majoritaires dans les retombées totales et humides

HAP majoritaires	RT	RT %	RH	RH %
Température > 12°C	Fluoranthène, Pyrène, Chrysène, Phénanthrène	63.9	Fluoranthène Pyrène, Chrysène, Benzo(b)Fluoranthène	62.3
Température < 12°C	Fluoranthène, Pyrène, Phénanthrène, Chrysène	66.6	Fluoranthène Phénanthrène, Pyrène, Chrysène	73.9

Pour chaque période les flux de HAP ont été calculés, et exprimés soit par la somme des 14 HAP prioritaires, soit par la somme des 6 HAP de la norme européenne, soit uniquement par la somme des HAP carcinogènes (Figure 9). Annuellement, cela correspond respectivement à 63,7, 31,1 et 16,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$. Les flux calculés pendant la période froide (45,6, 22,0 et 11,2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$) sont globalement 2 fois plus forts que ceux de la période chaude (18,2, 9,16 et 5,07 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$).

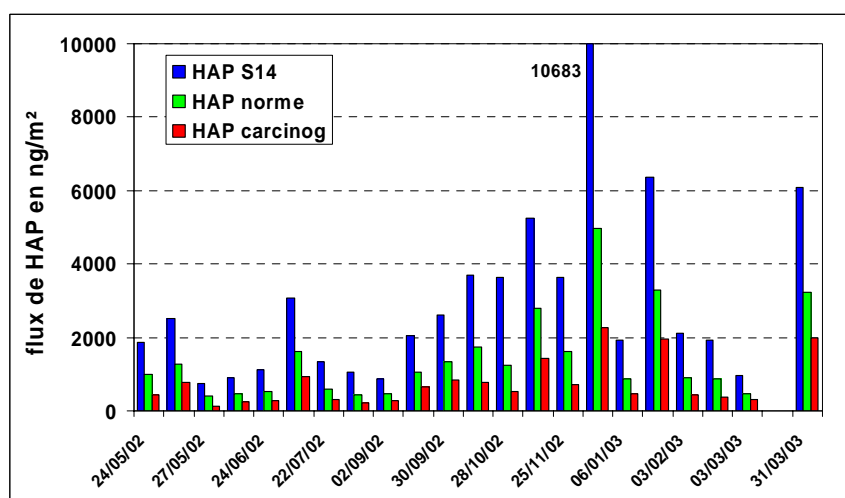


Figure 9 – Flux de HAP dans les retombées atmosphériques totales.

Pour mémoire, les flux de la somme des 14 HAP prioritaires étaient à Paris de 227 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ en 2000, et de 66 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ en 2001.

Les flux journaliers correspondant à chaque période varient de 48 à 219 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$ en période chaude, avec une moyenne de 114 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$, et de 69 à 455 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$ en période froide, avec une moyenne de 241 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$ (Figure 10).

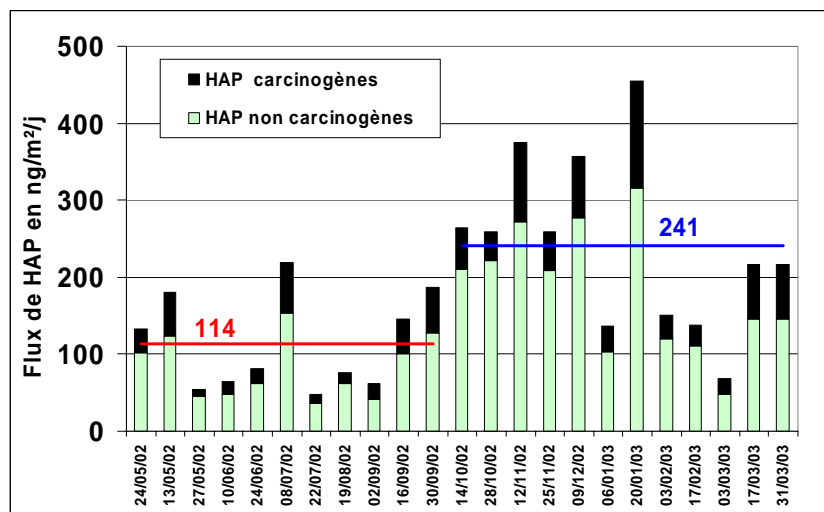


Figure 10 – Flux journaliers de HAP dans les retombées atmosphériques totales.

La moyenne journalière des flux de retombées atmosphériques totales sur l'ensemble de la période d'étude est de 180 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$. Elle est du même ordre de grandeur que celles calculées sur le bassin versant estuarien de la Seine en zone urbaine ou/et industrielle : 160 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$ à Rouen et 260 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$ au Havre (Motelay-Massei, 2003).

Les flux journaliers moyens des 3 mois les plus froids (267 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$) sont très inférieurs à ceux mesurés à Paris en 2000 (794 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$) et dans la ville de Gand en Belgique, en 1998 (1100 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$) (OSPAR, 2001).

3.3. Relation entre concentration dans l'atmosphère et dépôts atmosphériques à Paris

A Paris, une corrélation significative entre les concentrations dans l'air mesurées par AirParif et les retombées atmosphériques totales (sec + humide) a été mise en évidence lors de la campagne de mesures de l'année 2000, où les échantillonnages ne prenaient en compte que des épisodes pluvieux cumulés supérieurs à 15mm.

Cette année, 5 épisodes pluvieux inférieurs à 5 mm ont pu être échantillonnés et analysés, dans lesquels la part du dépôt sec est prépondérante. Si l'on exclut ces 5 épisodes particuliers, on peut établir une corrélation significative entre les concentrations atmosphériques totales de HAP et les concentrations de HAP dans les retombées atmosphériques totales pendant la période froide ($R^2 = 0,56$), et on observe également une corrélation significative entre les concentrations en HAP dans les aérosols et celles du dépôt sec calculé par différence entre les RT et les RH (Figure 11).

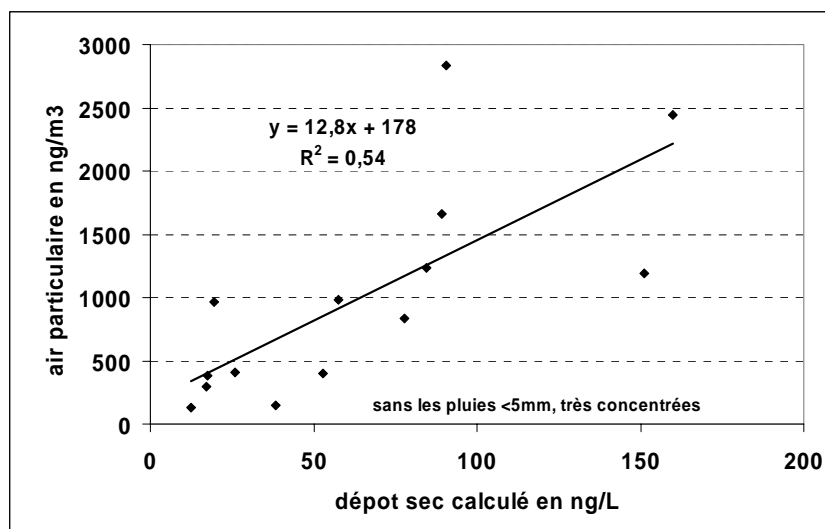


Figure 11 – Corrélation entre les teneurs en HAP des aérosols et des dépôts secs.

A terme, lorsqu'on aura étudié plus finement les processus de lessivage, on pourrait envisager d'estimer les concentrations en HAP dans les retombées atmosphériques à partir des données collectées régulièrement dans l'air par AIRPARIF.

3.4. Concentrations dans la Seine

Par l'intermédiaire des dépôts secs et humides et du ruissellement, les HAP émis dans l'atmosphère se retrouvent dans les eaux superficielles. Les travaux de thèse d'Anne Motelay-Massei (2003) ont montré que les apports atmosphériques en bassin versant urbain (Le Havre) pouvaient représenter de 2 à 18% de la masse exportée par ruissellement vers l'exutoire. Les rivières sont donc soumises à de fortes pressions anthropiques, tout spécialement concernant les HAP durant les périodes froides et/ou pluvieuses, ce qui nous a amenés à suivre la contamination des rivières en ciblant des situations hydrologiques variées.

Les HAP, véhiculés sous formes dissoute et particulaire, ont été mesurés à partir d'échantillons d'eau brute et d'eau filtrée. 4 campagnes de mesures ont été effectuées les 21 mars, 28 mai et 30 septembre 2002 et le 18 février 2003, de l'amont de Paris jusqu'à la confluence avec l'Oise, aux sites suivants : dans la Seine à Alfortville à l'amont de la confluence avec la Marne, au pont Alexandre III à Paris, à Argenteuil, à Maisons-Laffitte, et à Conflans-Sainte-Honorine, ainsi que dans la Marne à Maisons-Alfort et dans l'Oise à Conflans. L'échantillonnage réparti sur l'année correspond à des conditions hydrologiques contrastées, comme représentées sur la Figure 12. En mars, 1 site en amont du bassin versant de la Seine, à Bar sur Seine, et 1 site en amont du bassin versant de la Marne, à Rollampont, ont été échantillonnés.

Les résultats concernant la somme des 14 HAP dosés figurent en annexe 2.

En mars 2002, le débit de la Seine à Austerlitz était élevé, 875 m³/s. Les concentrations pour la somme des 14 HAP dosés en région parisienne variaient de 63 ng/L à 205 ng/L (moyenne 102 ng/L) dans l'eau brute et de 19 à 48 ng/L (moyenne 33 ng/L) dans l'eau filtrée. Ces concentrations étaient respectivement 3 et 6 fois plus élevées qu'aux sites amont sur la Seine et la Marne.

Au printemps, en mai 2002, pour un débit de la Seine à Austerlitz de 164 m³/s, les concentrations étaient 3 à 4 fois plus faibles, de 25 à 53 ng/L (moyenne 40 ng/L) pour l'eau brute et de 8 à 20 ng/L (moyenne 12 ng/L) sur eau filtrée.

En septembre 2002, avec un débit de 142 m³/s, les concentrations restaient basses, en moyenne 20 ng/L pour l'eau brute et 15 ng/L pour l'eau filtrée.

En février 2003, les prélèvements ont eu lieu lors de la descente d'un pic de crue ($570 \text{ m}^3/\text{s}$) et les concentrations variaient de 10 à 65 ng/L (moyenne 33 ng/L) pour l'eau brute et de 2 à 22 ng/L (moyenne 12.4 ng/L) pour l'eau filtrée.

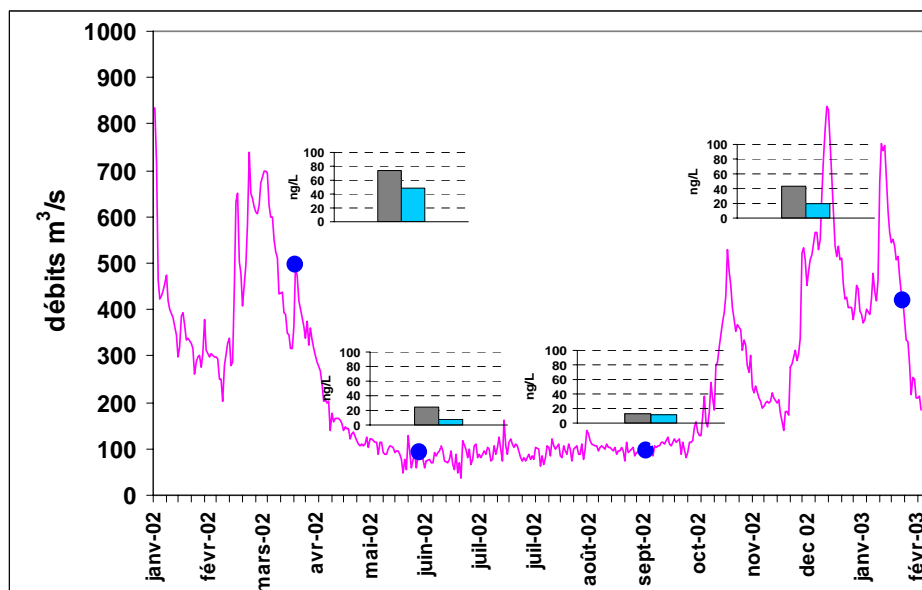


Figure 12 – A Alfortville, courbe des débits de la Seine et concentrations en HAP ($\Sigma 14$) dans l'eau de Seine, brute et filtrée, les 21 mars, 28 mai et 30 septembre 2002, et 18 février 2003.

On observe généralement une augmentation des concentrations à l'aval immédiat de Paris après la traversée des zones industrielles du nord de Paris, jusqu'aux sites d'Argenteuil et de Maisons-Laffitte (Figure 13).

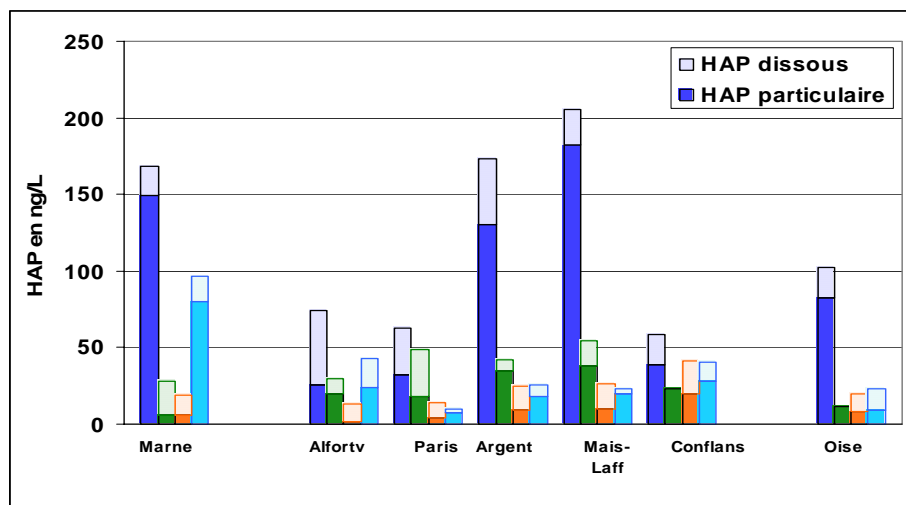


Figure 13 – Concentrations en HAP ($\Sigma 14$) dans l'eau de la Seine
■ 21 mars 02 - ■ 28 mai 02 - ■ 30 sept 02 - ■ 18 février 03.

Les HAP sont présents essentiellement sous forme particulaire, en moyenne 63 %, sauf pour la série de septembre 2002 qui se trouve en fin d'étiage (MES $7,5 \text{ mg/L}$ en moyenne), et pour laquelle le pourcentage de HAP particuliers est beaucoup plus faible (28,5%).

A l'aval des rejets urbains et industriels de Clichy, La Briche et Epinay, on constate une augmentation très nette de la teneur en HAP des MES (multipliée par 1,8 en moyenne), concomitante avec l'augmentation de la matière organique, estimée par la perte au feu (multipliée par 1,5 en moyenne).

Il existe à l'amont de Paris une corrélation significative entre les teneurs en HAP totaux et les MES (R^2 de 0,88 à Alfortville et 0,98 dans la Marne), et par voie de conséquence avec le débit (R^2 de 0,80 à Alfortville et 0,94 dans la Marne). Cependant, après la confluence, on ne peut établir de corrélation significative que si l'on exclut les prélèvements de février 2003 qui ont eu lieu en descente de crue, période pendant laquelle, même avec un débit élevé, la quantité de MES est très inférieure à celle mesurée en montée de crue. Pendant la période d'étude, à Paris, il y a eu 189 jours de débits supérieurs à $200\text{m}^3/\text{s}$ ce qui représente 80% du débit annuel de la rivière, et donc 176 jours de débits inférieurs à $200\text{m}^3/\text{s}$. S'il est possible, avec une faible marge d'erreur de calculer le flux de HAP transitant en Seine pendant la période d'étiage, ce même calcul en période de crue nécessite une meilleure connaissance des flux de matières en suspension au cours de la crue. On peut se risquer à calculer un flux de HAP véhiculés par la rivière : à Alfortville avec une concentration en septembre de $12,9\text{ ng/L}$ de HAP appliquée à toute la période d'étiage, et la concentration de 168 ng/L appliquée à toute la période de hautes eaux, on évalue à environ 1000 kg la charge annuelle de HAP, et au site d'Argenteuil, à l'aval de Paris, cette charge annuelle atteindrait environ 1300 kg , valeurs qui sont vraisemblablement très surestimées, compte tenu des incertitudes attachées au calcul en périodes de crue.

Les phénomènes complexes de sédimentation et de remise en suspension des MES, dans ce secteur de la rivière très soumis aux activités anthropiques compliquent encore l'estimation de ces bilans de charge.

4. Conclusions – Perspectives

Par leur mode d'émission, les HAP suivent généralement la voie atmosphérique qui constitue le principal mode d'apport aux écosystèmes terrestres. Le suivi des divers compartiments environnementaux a permis d'établir des corrélations qui, à l'avenir, devraient aider à l'établissement de prévisions de la contamination. L'analyse de processus plus fins est cependant indispensable à la compréhension des transferts.

On a vu que les facteurs météorologiques et saisonniers étaient importants dans l'estimation des apports de HAP, par voie sèche ou humide, en phase particulaire ou dissoute, et un phénomène de dilution a été décrit, indiquant un "lessivage" des particules de l'air. Il convient donc maintenant de cibler des événements météorologiques individualisés, pour pouvoir estimer l'évolution des flux humides et des stocks atmosphériques.

A terme, ces polluants émis en permanence aboutissent, par les diverses voies des dépôts secs et humides et le ruissellement, aux écosystèmes aquatiques. Les données acquises jusqu'à ce jour permettent d'estimer très grossièrement les bilans de transfert de charge. Les épisodes d'étiage sont assez bien documentés, mais les cycles de crue, grands pourvoyeurs de pollution par la masse de MES remaniée, doivent être plus précisément suivis pour éviter des surestimations de flux de pollution.

Etant donné l'ubiquité de ces polluants, et bien qu'ils soient essentiellement liés à la fraction particulaire, il convient enfin d'estimer leur partie biodisponible, par l'étude globale de leur fraction dissoute, qui devrait être comparée à l'étude plus spécifique menée à l'aide des SPMD, dont le principe tend à simuler les mécanismes biologiques d'absorption.

5. Bibliographie

- Carrera G., Fernandez P., Vilanova R. M. and Grimalt J. O., 2001. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment* 35, 245-254.
- Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chesterikoff C., Hanselin L., Rolet J., Le Genti L. et Chevreuil M. Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP). Rapport de synthèse *Piren-Seine* 1998-2001, février 2002, 34p.
- Garban, B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M., Ollivon D. 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France : trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, 36, 5395-5403.

- Motelay-Massei A. 2003. Thèse de Doctorat de l'Université P & M Curie. Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : bilan à l'échelle de 2 bassins versants expérimentaux.
- Ollivon D., Garban B. and Blanchard M., 1999. Origin of PAH fluctuations in river. Impact of flood and rainy events. *Water, Air and Soil Pollution* 115, 429-444.
- Ollivon D., Garban B., Teil M.J. Blanchard M. et Chevreuil M. Flux atmosphériques de polluants organiques persistants (POP) sur le bassin versant de la Seine- Comparaison avec des sites éloignés (Bretagne et vosges). Rapport d'activité 2000 Programme *Piren Seine* Thème 5 "*Sources et flux de micropolluants urbains*" février 2001, 5-2, 23p.
- Ollivon, D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris (France). *Atmospheric Environment*, **36** (17), 2891-2900.
- OSPAR Commission 2001. Pilot study and intercomparison exercise on atmospheric inputs of PAHs. Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic, 36p. (Ollivon, *et al.*, 1999) <http://www.ospar.org>
- Teil, MJ., Ollivon, D., Blanchard, M., Garban, B. & Chevreuil M. Mécanismes des émissions et des transferts de micropolluants sur le bassin de la Seine. Chap2. Dépôts atmosphériques en polluants organiques persistants (hydrocarbures Aromatiques polycycliques, Polychlorobiphényles) et Phtalates. Programme *Piren Seine*, février 2003, 10 p + Annexes.

Annexe 1

HAP	24/05/02	13/05/02	27/05/02	10/06/02	24/06/02	08/07/02	22/07/02	19/08/02	02/09/02	16/09/02	30/09/02	14/10/02	28/10/02	12/11/02	25/11/02	09/12/02	06/01/03	20/01/03	03/02/03	17/02/03	03/03/03	17/03/03	31/03/03	
température																								
pluies mm	12,5	15,7	16,3	20,2	17,4	18,5	20,7	18,6	17,5	14,3	13,4	11,9	11,4	8,8	6,22	7,39	0,89	5,55	2,3	7,2	9,77	12,6	8,4	
	22,2	43,8	60,8	23,6	21,4	29,4	31,4	21,4	11,2	4	3	69,6	71,2	28	25	61,8	2,4	29,4	12,2	21,6	1,8	0	5	
air total																								
S 14	pg/m3	4587	pg/m3	4536	pg/m3	4196	pg/m3	5271	pg/m3	4596	pg/m3	8618	pg/m3	5596	pg/m3	11977	pg/m3	2965	pg/m3	4396	pg/m3	3193	pg/m3	pg/m3
S norme		831		921		608		1238		927		1486		973		2979		903		1276		497		pg/m3
S canc		396		180		59,5		124		383		211		461		1316		455		473		92		pg/m3
air gazeux																								
S 14	pg/m3	3601	pg/m3	4135	pg/m3	4050	pg/m3	6717	pg/m3	3760	pg/m3	7652	pg/m3	5218	pg/m3	9145	pg/m3	2008	pg/m3	3162	pg/m3	2960	pg/m3	pg/m3
S norme		258		692		520		1064		379		845		706		1136		292		552		363		pg/m3
S canc		4,45		36,1		5,44		8,73		2,96		22,6		3,18		12,1		7,73		6,85		1,43		pg/m3
air particulaire																								
S 14	pg/m3	986	pg/m3	130	pg/m3	146	pg/m3	296	pg/m3	837	pg/m3	966	pg/m3	378	pg/m3	966	pg/m3	957	pg/m3	1234	pg/m3	1189	pg/m3	pg/m3
S norme		573		79		88		229		547		267		641		1843		611		724		829		pg/m3
S canc		392		47		54		144		380		188		458		1304		447		466		574		pg/m3
TSP en µg/m3																								
	ng/L	13,7	ng/L	13,7	ng/L	12,8	ng/L	16,1	ng/L	18,8	ng/L	18,9	ng/L	13,1	ng/L	17,9	ng/L	22,8	ng/L	5,8	ng/L	22,0	ng/L	ng/L
	ng/L	83,5	ng/L	52,9	ng/L	104	ng/L	42,5	ng/L	49,7	ng/L	872	ng/L	53,3	ng/L	188	ng/L	217	ng/L	162	ng/L	173	ng/L	ng/L
	ng/L	44,5	ng/L	19,9	ng/L	55,4	ng/L	19,3	ng/L	20,1	ng/L	448	ng/L	24,8	ng/L	100	ng/L	112	ng/L	80,4	ng/L	72,7	ng/L	ng/L
	ng/L	19,0	ng/L	2,2	ng/L	31,6	ng/L	10,2	ng/L	9,5	ng/L	277	ng/L	11,1	ng/L	7,3	ng/L	66,1	ng/L	36,6	ng/L	35,5	ng/L	ng/L
RH																								
S 14	ng/L	25,3	ng/L	23,6	ng/L	25,3	ng/L	23,6	ng/L	23,6	ng/L	35,8	ng/L	31,4	ng/L	54,5	ng/L	165	ng/L	77,5	ng/L	21,9	ng/L	ng/L
S norme		13,7		13,5		13,7		13,5		13,5		10,4		6,8		22,5		150		31,7		12,5		ng/L
S canc		6,91		8,11		6,91		8,11		8,11		1,68		0,80		4,71		103		9,69		45,2		ng/L

Annexe 2

HAP	Eau Brute	Eau Filtrée	particulaire	% partic.	MES 105°C	MES 400°C	perte au feu	Teneur particule
	ng/L	ng/L	ng/L	%	mg/L	mg/L	mg/L	µg/g
21-mars-02								
Seine amont Bar/Seine	14.4							
Marne amont Rollampont	27.9							
Marne Maisons-Alfort	168	18.7	150	88.9	156	139	16.8	0.96
Seine Alfortville	74	48.6	25.4	34.3	43	34.1	8.9	0.59
Paris pont Alexandre III	62.8	30.5	32.3	51.4	59.3	49.5	9.8	0.54
Argenteuil	173	43.1	130	75.1	135	121	14.4	0.96
Maisons-Laffitte	205	22.8	182	88.9	60.5	51.9	8.6	3.01
Herblay								
Seine Conflans RD	59.0	20.0	39.0	66.1	76.5	66.2	10.3	0.51
Seine Conflans RG								
Oise Conflans	102	19.4	82.9	81.1	26.7	22.7	4	3.10
28-mai-02	ng/L	ng/L	ng/L	%	mg/L	mg/L	mg/L	µg/g
Marne Maisons-Alfort	27.9	21.9	6	21.5	17.5	13.5	4	0.34
Seine Alfortville	30.1	10.3	19.8	65.8	12.5	8.8	3.7	1.58
Paris pont Alexandre III	48.7	30.9	17.8	36.5	10.8	7.7	3.1	1.65
Argenteuil	41.7	6.97	34.8	83.3	10.2	5.3	4.9	3.41
Maisons-Laffitte	54.5	16.5	38.0	69.8	12.3	7.4	4.9	3.09
Herblay								
Seine Conflans RD	22.8				11.1	7.3	3.8	
Seine Conflans RG								
Oise Conflans	11.3				27.4	20.9	6.5	
30-sept-02	ng/L	ng/L	ng/L	%	mg/L	mg/L	mg/L	µg/g
Marne Maisons-Alfort	18.7	12.6	6.11	32.6	8.7	8.2	0.5	0.70
Seine Alfortville	12.9	11.4	1.46	11.3	5.8	5.4	0.4	0.25
Paris pont Alexandre III	14.2	9.94	4.22	29.8	6.9	4.9	2	0.61
Argenteuil	24.8	16.0	8.87	35.7	8.5	6.6	1.9	1.04
Maisons Laffitte	26.5	16.7	9.79	37.0	13.4	10.1	3.3	0.73
Herblay								
Seine Conflans RD	19.4	21.7			3	1.5	1.5	
Seine Conflans RG								
Oise Conflans	8.58	11.3			8.9	7.5	1.4	
18-févr-03	ng/L	ng/L	ng/L	%	mg/L	mg/L	mg/L	µg/g
Marne am' barrage St M.	64.2	18.9	45.3	70.6	22.2	18.7	3.5	2.04
Marne Maisons-Alfort	96.8	17.0	79.8	82.4	68.7	62.7	6.0	1.16
Seine Alfortville	43.4	19.6	23.7	54.8	12.4	8.6	3.8	1.92
Paris pont Alexandre III	9.92	2.21	7.71	77.7	12.3	9.7	2.6	0.63
Argenteuil	25.4	7.14	18.3	71.9	17.7	13.2	4.5	1.03
Maisons Laffitte	23.3	3.03	20.2	87.0	15.3	12.4	2.9	1.32
Herblay	23.6	20.4	3.24	13.7	21.8	15.3	6.5	0.15
Seine Conflans RD	40.4	12.3	28.1	69.6	16.5	12.7	3.8	1.71
Seine Conflans RG	64.9	22.0	42.9	66.1	25.3	20.1	5.2	1.70
Oise Conflans	23.3	14.4	8.93	38.3	39.3	33.1	6.2	0.23