

L'atmosphère, vecteur de micropolluants organiques aux écosystèmes

Marc Chevreuil

Résumé Les résultats récents des recherches sur le comportement des micropolluants organiques dans l'environnement révèlent que l'atmosphère, en milieu rural comme en milieu urbain, est contaminée par une multitude de molécules toxiques. La plupart de ces composés proviennent d'émissions atmosphériques, liées à l'anthropisation de l'environnement. La présence de contaminants dans l'atmosphère résulte soit de l'émission directe au niveau de sources ponctuelles : incinération, usage de combustibles fossiles, activités industrielles..., soit d'émissions ou réémissions diffuses à partir de sols contaminés. Les processus de transfert atmosphériques à l'échelle globale concernent principalement des composés organochlorés qui appartiennent au groupe des polluants organiques persistants (DDT, hexachlorobenzène, polychlorobiphényles). Cependant, de l'échelle locale à l'échelle transfrontalière, ce phénomène concerne une plus grande diversité de molécules correspondant à des usages ou à des activités humaines (hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, dioxines, diphénylétherspolybromés, phtalates). Pour de nombreux micropolluants, la voie atmosphérique constitue leur principal mode de dispersion. Ainsi, les flux atmosphériques déposés constituent également un risque écologique pour les hydrosystèmes marins ou terrestres, en dehors du risque sanitaire induit par leur présence dans l'air ambiant.

Mots-clés Air ambiant, flux, micropolluants organiques, origines, volatilisation.

Abstract **Atmospheric compartment as a conveyor of organic micropollutants to ecosystems**
Recent data concerning the environmental behaviour of organic micropollutants showed that the atmosphere is contaminated by a number of toxic compounds, in rural as well as in urban area. Most of these pollutants arise from processes related to anthropogenic activities. The occurrence of contaminants in the atmosphere originates either directly from pinpoint sources (municipal incinerator, use of fossil fuel, industrial activities...) or from diffuse volatilization or revolatilization from contaminated soils. Atmospheric transfer processes at the global scale mainly concern organochlorinated compounds that belong to the persistent organic pollutant (DDT, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls). However, from local to transboundary scale, a larger variety of chemicals has to be considered (dioxins, polybrominated diphenyl ethers, polycyclic aromatic hydrocarbons, phtalates, pesticide) which correspond to various uses or human activities. For a great number of micropollutants, atmospheric transportation processes constitute the main dispersion pathways. Therefore, the deposition atmospheric flows of toxic compounds represent also an important hazard to aquatic or terrestrial ecosystems, besides the risk to human health arising from their occurrence in ambient air.

Keywords Atmosphere, flows, organic micropollutants, sources, volatilization.

L'atmosphère joue un rôle déterminant dans le transport à moyenne ou longue distance de nombreux éléments métalliques (Cd, Cu, Pb, Zn...), ainsi que de composés organiques volatils ou semi-volatils, comme ceux du groupe des polluants organiques persistants (POP). Ces derniers concernent notamment les polychlorobiphényles (PCB) qui sont des molécules utilisées auparavant dans les fluides diélectriques des transformateurs et des condensateurs. Malgré leur faible pression de vapeur saturante, tous ces POP, qui sont des molécules hydrophobes de poids moléculaires élevés, peuvent néanmoins se volatiliser, soit directement, soit à l'interface liquide/gaz, ainsi que lors de l'incinération de déchets [1].

D'autres composés organiques semi-volatils, tels que certains pesticides utilisés par l'agriculture, peuvent égale-

ment être exportés par volatilisation dans l'air ambiant à partir des cultures, dans des proportions pouvant parfois atteindre 50 à 90 % des quantités appliquées.

Les travaux qui ont révélé la présence de pesticides organochlorés (lindane, dieldrine, 44' DDT) dans les précipitations en milieu continental datent du milieu des années 60. En 1965, Wheatley et Hardman ont été les premiers à révéler la présence de lindane dans des eaux de pluie du centre de l'Angleterre à un niveau de concentration de 100 ng.L^{-1} [2], rapidement confirmée à d'autres sites. Les techniques de prélèvement d'échantillons de gaz, adaptées à l'analyse des micropolluants organiques dans l'air ambiant, n'ont permis la détermination de composés rémanents (PCB) qu'au cours de la décennie suivante [3]. En France, les premières déterminations de ce type en milieu littoral ou

continental datent de 1986 [4-5]. Cependant, c'est seulement au cours des années 90 que s'est imposée au regard des institutions et des organismes de recherche, la nécessité de mieux appréhender le rôle du compartiment atmosphérique dans la dispersion de molécules toxiques et rémanentes. Le besoin de connaissance recouvre deux aspects : l'impact de la qualité de l'air sur la santé humaine et celui du transfert de composés toxiques aux écosystèmes terrestres et aquatiques, *via* les dépôts atmosphériques ou les échanges à l'interface liquide/atmosphère. Avec les améliorations actuelles en matière de gestion des cours d'eau et de réduction des rejets industriels ou urbains de temps sec, les dépôts atmosphériques de toxiques apportés aux eaux de surface par le ruissellement deviennent prépondérants (*figure 1*). Une meilleure connaissance de la dynamique de ces apports en polluants est indispensable pour pouvoir parvenir d'ici à 2015 « au bon état écologique » prescrit par la Directive Cadre de l'Union européenne du 18 juillet 2000.

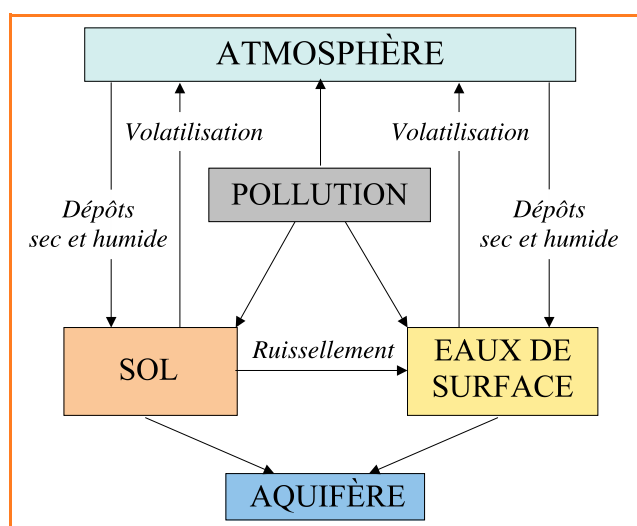


Figure 1 - Diffusion atmosphérique des micropolluants organiques (d'après [32]).

Diversité et complexité des sources d'émission et des processus de diffusion atmosphérique

La plupart des procédés de combustion engendrent l'émission en phase vapeur et/ou particulaire de micropolluants organiques dans l'air ambiant. L'émission résulte soit d'une volatilisation de molécules d'origine industrielle thermiquement stables comme les PCB, soit de synthèses accidentelles, tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des composés organochlorés comme l'hexachlorobenzène (HCB), les dioxines (PCDD) et les furanes (PCDF). La production de HAP résulte principalement de l'utilisation de combustibles fossiles (trafic automobile, centrales thermiques, chauffage domestique...), mais aussi, comme pour les dioxines et les furanes, d'une combustion incomplète de la matière organique au niveau d'incinérateurs urbains. A température ambiante, des émissions en phase vapeur peuvent également avoir lieu de manière plus insidieuse, à partir de matériaux plastiques (phtalates, PCB), d'installations électriques (PCB), d'équipements électroniques (retardateurs de

flamme polybromés), ainsi qu'à la surface de sols pollués, de décharges et lors de synthèses industrielles.

Les entraînements de résidus par volatilisation sont plus importants à partir d'un sol ou d'un feuillage humide et dépendent soit de la remontée des résidus à la surface par diffusion, soit d'un mouvement de convection de l'eau du sol. Ainsi, la constante de la loi de Henry (H), qui exprime le rapport de la pression de vapeur à la solubilité dans l'eau, rend mieux compte de la volatilité des substances ; celles dont la valeur est supérieure à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ sont considérées comme volatiles [6]. Pour d'autres composés organiques volatils (COV), solvants aromatiques (benzène, toluène) et aliphatiques chlorés (trichloroéthylène, dichlorométhane), la volatilisation survient principalement pendant et après leur usage, lors du stockage de déchets.

Tous ces contaminants sont dispersés et transportés avec les masses d'air, à l'état gazeux et/ou sur aérosols particulaires (diamètre $< 2 \mu\text{m}$), en proportions variables suivant leur pression de vapeur saturante, la concentration en aérosols solides et la température de l'air ambiant. Cette répartition conditionne leur devenir qui est fonction de leur stabilité atmosphérique (résistance à la photo-oxydation, réactivité moléculaire) et d'un temps de résidence atmosphérique qui est inversement proportionnel à la taille et à la vitesse de dépôt des particules auxquelles ils sont adsorbés. L'échelle de transport des toxiques est généralement définie suivant trois classes : locale (0 à 50 km), intermédiaire ou régionale (50 à 500 km) et inter-régionale ou grande distance ($> 500 \text{ km}$).

Pour les composés organochlorés particulièrement peu sensibles à la photodégradation, la migration peut se produire à une grande distance de la source d'émission. Dans l'hémisphère nord, le bruit de fond de pollution atmosphérique par des résidus de pesticides organochlorés utilisés dans l'hémisphère sud résulte d'une succession de cycles d'émission, de transport et de déposition, appelée communément « effet sauterelle » (*figure 2*). De même, la contamination de l'Arctique par les POP provient essentiellement d'émissions atmosphériques en Oural et en Europe centrale [7].

La diffusion, le transport et le temps de résidence atmosphériques des micropolluants sont cependant limités par leur dégradation et leur dépôt par voies humide et sèche. En milieu continental, le dépôt de temps sec résulte principalement de celui des particules auquel peut s'ajouter à la surface des milieux aquatiques, la dissolution de composés à

Glossaire

B(a)P	Benzo (a) pyrène
COV	Composés organiques volatiles
DDT	Dichloro-diphényl-trichloroéthane
DEHP	Diéthyl-hexyl-phtalate
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCB	Hexachlorobenzène
PBB	Polybromobiphényles
PBDE	Polybromés diphényl éther
PCB	Polychlorobiphényles
PCDD	Polychlorodibenzo-p-dioxines
PCDF	Polychlorodibenzofuranes
POP	Polluants organiques persistants
pp'DDE	Principal produit de dégradation du pp'DDT
RFB	Retardateurs de flamme
TBBPA	Tétrabromobisphénol A
UNEP	Programme d'environnement des Nations Unies

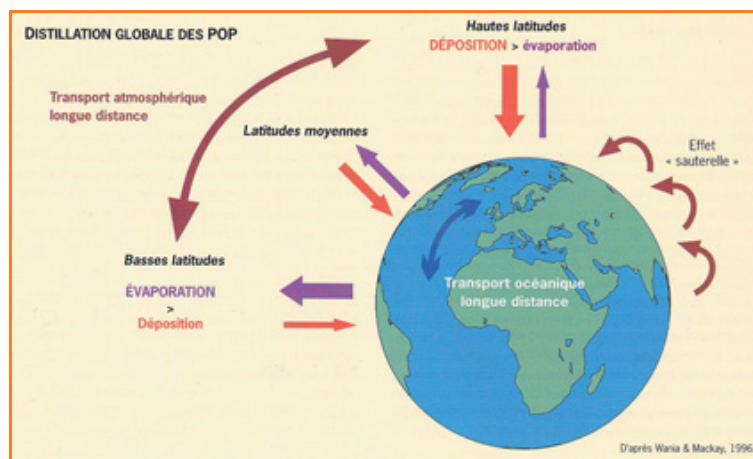


Figure 2 - L'effet sauterelle : voies et processus impliqués dans le transport à longue distance des polluants organiques persistants semi-volatils (d'après [70]).

l'état gazeux. Les émissions en phase particulaire et en phase vapeur peuvent être captées ou solubilisées par les microgouttelettes constituant les masses nuageuses, processus de « rain in » ou d'entraînement nuageux. Le processus de contamination des gouttes de pluie lors de leur chute ou « rain out » résulte de la capture des particules et de la dissolution de la phase gazeuse des composés présents dans l'atmosphère locale. Lors des précipitations, la contamination du dépôt humide par lessivage « washout » provient de la conjugaison de ces deux processus. Son intensité est évaluée à partir du coefficient de lessivage total expérimental W (sans dimension), défini par le rapport des concentrations suivantes :

$$W = C_{\text{totale pluie}} / C_{\text{totale air}}$$

En fait, ce coefficient est un méta-paramètre qui intègre plusieurs processus et permet de hiérarchiser l'intensité du phénomène de lessivage suivant les molécules ou les conditions météorologiques.

L'intensité relative des processus de lessivage gazeux et de lessivage particulaire a été décrite en 1984 par Pankow *et al.* [8], selon la formule suivante :

$$W = W_g (1 - \varphi) + W_p \varphi$$

où W_g et W_p sont les coefficients de lessivage, gazeux et particulaire et φ , la fraction de toxiques adsorbés.

Dans le cas où les concentrations en phase particulaire sont faibles, W_p est négligeable pour les composés organiques, et le coefficient de lessivage gazeux expérimental W_g peut être considéré comme représentatif de la totalité du processus de lessivage. Le coefficient de lessivage gazeux théorique α peut également être déterminé à partir de la constante de Henry H . Il est défini par $\alpha = RT/H$, avec R , constante des gaz parfaits et T , température absolue en °K.

Une valeur élevée de W_g ou α traduit une forte aptitude de la molécule à se solubiliser dans l'eau de pluie à partir de la phase gazeuse ambiante.

L'importance des apports de toxiques aux écosystèmes

Diverses études effectuées en milieux marins ou continentaux ont montré que l'atmosphère pouvait être vis-à-vis des milieux aquatiques une source de contamination

aussi importante que les rejets d'effluents urbains et industriels. Pour certains écosystèmes dits « éloignés », particulièrement distants des activités anthropiques, les apports atmosphériques constituent la seule voie de contamination. Ainsi, dans certains lacs alpestres d'altitude, la présence de HAP a été décelée dans les sédiments récents [9] et celle d'herbicides de la famille des triazines dans la colonne d'eau [10]. La contamination des Grands Lacs par les PCB est l'une des mieux documentées car la plus anciennement étudiée [11]. En 1981, Eisenreich *et al.* ont été parmi les premiers à avoir émis l'hypothèse selon laquelle les apports en organochlorés à cet écosystème venaient essentiellement de l'atmosphère [12]. Dans la région des Grands Lacs, l'atrazine (une triazine) présente une évolution des concentrations dans les retombées, comparable à celle observée dans l'air [13]. La même tendance a été déterminée pour la trifluraline, un autre herbicide, décelé dans les eaux superficielles du lac Ontario [14].

Émissions et dépôts : des dynamiques différentes suivant les molécules et les activités qui les génèrent

Les organochlorés : en ville comme aux champs

Les organochlorés sont des composés toxiques particulièrement stables et ubiquistes dans l'atmosphère et ses dépôts. Ils sont spécialement dispersés par cette voie à l'échelle globale dans tous les écosystèmes, terrestres ou aquatiques. Ils contaminent les organismes vivants par voie digestive ou respiratoire. Étant donné leur résistance à la biodégradation et leur liposolubilité élevée, ils tendent à s'accumuler dans les tissus adipeux.

Douze molécules ou groupes chimiques figurent sur la liste initiale des POP recensés par l'UNEP (Programme d'environnement des Nations Unies). Elle comprend neuf pesticides (aldrine, chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex, toxaphène), les PCB (produit industriel) et deux familles de molécules involontairement synthétisées lors de processus industriels ou de combustion : les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF).

Les premières dispositions relatives à l'interdiction ou à la limitation d'usage de pesticides ont été prises en France pour les composés organochlorés, au début des années 70. La plupart des usages agricoles de pesticides organochlorés ont été interdits dès 1972, à l'exception de ceux du lindane (> 99 % γ HCH) dont les emplois agricoles ont été autorisés jusqu'en 1998. L'interdiction d'emploi agricole du DDT a été totale dès 1976, mais la molécule et ses produits de dégradation demeurent ubiquistes dans l'environnement.

Le bruit de fond de pollution organochlorée constaté dans l'atmosphère de l'hémisphère nord est également entretenu par des volatilisations survenant dans des pays situés à de plus basses latitudes. Des usages très spécifiques réglementés existent encore dans les pays du pourtour méditerranéen. Ainsi, le DDT peut encore être produit (Inde, Chine, Russie) et/ou importé (Italie) comme intermédiaire de production d'autres insecticides organochlorés tel le Dicofol [15].

Selon l'UNEP, du fait de la limitation des emplois de POP, on observe une réduction des niveaux de pollution dans les milieux qui étaient les plus contaminés. Il semblerait par

contre que le bruit de fond de pollution atmosphérique engendré par les pesticides organochlorés à l'échelle globale puisse actuellement augmenter, avec les volatilisations survenant au niveau des zones d'utilisation (Amérique centrale et Afrique centrale) ou de sites de stockage de produits interdits d'usage (Égypte).

Selon les résultats du programme EMEP (« European monitoring and evaluation programme »), la France serait actuellement en Europe l'un des points chauds (« hot spots ») d'émission atmosphérique de lindane et d'hexachlorobenzène. Cette conclusion repose sur la présence de sources d'émission potentielles et sur les données issues de la modélisation des émissions et des diffusions atmosphériques. Parmi les pays membres de la CEE, le niveau de pollution en lindane résulte en grande partie d'usages agricoles qui étaient limités à la France dans la CEE. Toutefois, en 1996, sur l'ensemble des pays européens, la consommation de lindane était estimée à 2 300 t, ce qui représentait encore un tiers de la consommation maximale de 1970 [16].

En France, les résultats concernant la contamination de l'atmosphère par des pesticides organochlorés se limitent à deux régions : l'Île-de-France de 1986 à 1988 [17], puis en 1992-1993 [18], et la région Alsace en 1993-1994 [19].

Les données disponibles montrent que la contamination par les organochlorés dans l'hexagone est relativement élevée par rapport à d'autres secteurs du pourtour méditerranéen, notamment, en Alsace où les concentrations en lindane, HCB et pp'DDE dans les précipitations sont les plus élevées parmi celles répertoriées en Europe [20].

Le lindane

En France, au début des années 90, des contaminations en lindane relativement importantes ont confirmé la possibilité d'émissions locales ou régionales. Toutefois, en zone frontalière dans les Vosges, l'arrivée de masses d'air originaires des pays de l'Est [21] pourrait expliquer des augmentations temporaires de la proportion d' α -HCH qui était déjà plus élevée dans cette région essentiellement forestière [22]. En fait, l'élévation temporaire du rapport α/γ HCH peut résulter de deux paramètres : d'une part, la photo-isomérisation du γ -HCH en α -HCH au cours du transport atmosphérique, et d'autre part, la plus forte proportion de l'isomère α dans les mélanges techniques d'HCH, qui sont des préparations insecticides non utilisées à l'intérieur de la CEE.

Dans les dépôts atmosphériques, les concentrations maximales en lindane sont déterminées en zone rurale en période de traitements agricoles au printemps (avril-mai). Avant l'interdiction de la molécule, elles étaient comprises entre 100 et quelques centaines de ng.L^{-1} en Seine-et-Marne et correspondaient à un pic de pollution dans la phase gazeuse de l'air, de quelques ng.m^{-3} . Hors période de traitement, les concentrations dans les précipitations étaient de l'ordre d'une à quelques dizaines de ng.L^{-1} dans les dépôts humides et d'environ 1 ng.m^{-3} dans l'air ambiant (figure 3).

Après l'interdiction de ce pesticide, d'autres résultats concernant un échantillonnage des précipitations du littoral breton au massif vosgien montrent que la contamination en lindane augmente d'ouest en est, jusqu'à la station de Coulommiers (77) située en zone d'agriculture intensive qui présentait encore en 2000 des concentrations comprises entre 5 et 40 ng.L^{-1} [23].

Des émissions différées à partir des sols agricoles sont à l'origine de l'ubiquité du lindane dans l'air ambiant, à de

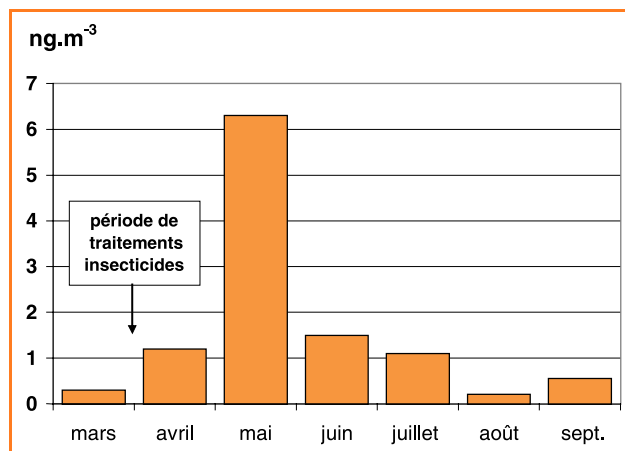


Figure 3 - Concentration en lindane (ng.m^{-3}) dans l'air ambiant en zone péri-urbaine en 1992 à Coulommiers (d'après [18]).

faibles concentrations. Ces émissions différées peuvent être plus importantes en durée et en intensité plus d'un an après le traitement, consécutivement à un travail du sol [24].

D'autres résultats sur la contamination de l'air par les pesticides en région Centre pour l'année 2000 indiquent également une augmentation de la présence du lindane au printemps, avec une concentration maximale de $1,5 \text{ ng.m}^{-3}$ équivalente à celle du bruit de fond antérieur à l'interdiction de son emploi [25].

Le pp'DDE

Pour d'autres composés comme le pp'DDE, principal produit de dégradation du pp'DDT, le comportement est celui d'une pollution organochlorée résiduelle à l'échelle globale. Aucun cycle saisonnier n'est décelable dans l'air ambiant, ni dans les précipitations. La concentration moyenne dans l'air ambiant en région Île-de-France n'excède pas 30 ng.m^{-3} . Dans les eaux de pluie, les concentrations varient peu suivant les localités situées à la latitude de Paris et demeurent inférieures à 1 ng.L^{-1} , excepté à Paris ($1,2 \text{ ng.L}^{-1}$). Les plus fortes concentrations enregistrées en milieu urbain et en zone d'agriculture intensive sont seulement de l'ordre de quelques ng.L^{-1} .

L'hexachlorobenzène (HCB)

En France, l'origine de la pollution en hexachlorobenzène est différente, son interdiction comme fongicide datant de 1972. Sa présence dans l'atmosphère résulterait principalement de synthèses accidentelles lors d'activités non agricoles (incinération d'ordures ménagères, production d'acide chlorhydrique, de solvants chlorés...) ou d'emplois comme intermédiaire de fabrication dans des secteurs de l'industrie chimique (caoutchouc synthétique, silicones).

Les études expérimentales effectuées en France sur l'air et les précipitations confirment la présence de sources de volatilisation d'HCB en milieu urbain, hypothèse qui avait été formulée d'après les résultats de modélisations effectuées pour le programme EMEP. En milieu semi-rural, à Coulommiers (77), son niveau de présence dans l'air était cependant relativement faible avec des concentrations comprises entre 50 et 300 ng.m^{-3} .

En milieu urbain, les plus fortes concentrations mesurées dans les précipitations ne dépassent pas la dizaine de

ng.L⁻¹. Par contre, l'ubiquité de l'HCB dans les dépôts est équivalente à celle du lindane et ses concentrations sont comprises entre 2 et 17 ng.L⁻¹ dans 50 % des échantillons. Bien que ces concentrations soient relativement faibles par rapport à celles du lindane, elles n'en restent pas moins largement supérieures à celles des retombées collectées dans les Pyrénées et les Alpes où l'HCB n'a jamais été décelé au-dessus de 0,1 ng.L⁻¹ [26].

Les polychlorobiphényles (PCB)

Ces produits ont été principalement utilisés en mélanges industriels dans les fluides diélectriques ainsi que dans des systèmes non clos ou en emplois dispersifs jusqu'en 1976, l'emploi dans les systèmes clos (transformateur, condensateurs...) étant limité aux installations existantes à partir de 1986. Il existe 209 composés (congénères et isomères) qui diffèrent par le nombre (de 1 à 10) et la position de leurs atomes de chlore (ortho, para ou méta). Du fait de leur importante stabilité physico-chimique, notamment thermique (jusqu'à 900 °C pour les décachlorobiphényles), et de la diversité de leurs utilisations dispersives, les PCB sont omniprésents dans l'environnement et chez les êtres vivants. Ce sont des contaminants organiques particulièrement concernés par la circulation atmosphérique à l'échelle globale. Le tiers de la production cumulée mondiale estimée à 1,2 millions de tonnes serait dispersé dans l'environnement et le reste qui est stocké, en service, ou en décharge, constitue encore une source potentielle de dispersion des PCB dans l'environnement.

Les émissions industrielles sont actuellement en diminution, mais le bruit de fond atmosphérique évolue peu car leur volatilisation peut toujours se produire à partir d'incinérateurs vétustes, de décharges, de boues résiduelles, de moteurs thermiques (huiles minérales recyclées), d'anciennes installations électriques et de sites industriels ou de sols contaminés. Avec la persistance de ces phénomènes de volatilisation diffuse à partir des sols, le niveau de présence des PCB dans l'air dans la région des Grands Lacs est caractérisé par un cycle saisonnier dépendant de la température ambiante, avec des concentrations estivales supérieures aux concentrations hivernales [13]. En région parisienne, ce cycle est masqué par la proximité des sources liées aux activités anthropiques. Certaines de ces sources ont pu être caractérisées en centre urbain, à Paris [27]. Ainsi, la volatilisation à partir des matériaux et des équipements électriques de bâtiments construits dans les années 70 (faculté de Jussieu) entraîne des concentrations ambiantes deux fois plus élevées dans leur voisinage que celles déterminées au niveau de monuments historiques (Tour Saint-Jacques). Le trafic automobile constitue une autre source d'émission (figure 4) de PCB, majoritairement en phase particulaire, indépendamment de leur degré de chloration. Cette répartition est différente du cas général où les PCB présents dans l'air ambiant sont majoritairement des tri- (18, 28...) et tétra- (52, 60...) chlorobiphényles transportés en phase gazeuse. La proportion de PCB à l'état gazeux suivant l'environnement est de l'ordre de 75 à 98 % [28-29]. Les concentrations en PCB (somme de 7 PCB) dans les précipitations évoluent entre la dizaine et la centaine de ng.L⁻¹ [30]. L'évolution inter-annuelle des flux dépend de la pluviométrie (hauteur d'eau et répartition saisonnière). Les flux déterminés à Paris en 2000 (année pluvieuse), 35 µg.m⁻².an⁻¹ [23] étaient du même ordre que ceux de 1988 : 22 µg.m⁻².an⁻¹. A titre de comparaison, dans un milieu dit « éloigné » (Pyrénées espagnoles) la

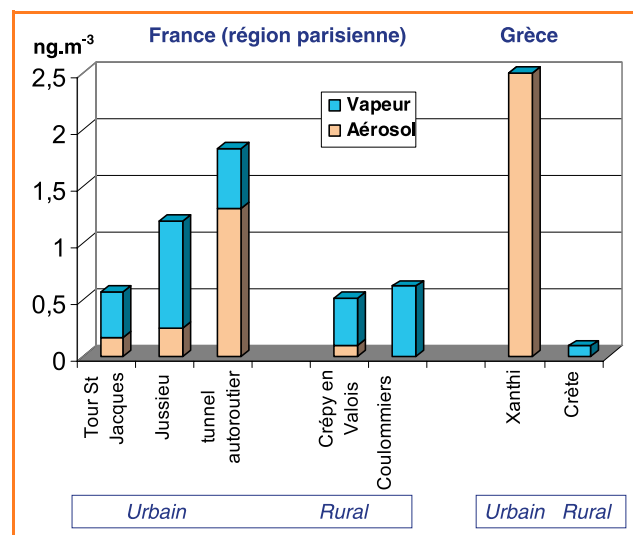


Figure 4 - Concentration et distribution des PCB (somme de 7 PCB) dans l'air ambiant de différents environnements urbain et rural (d'après [18, 27, 29]).

concentration moyenne et le flux annuel de PCB ne sont que de 0,22 ng.L⁻¹ et 0,17 µg.m⁻² [26]. Les travaux en cours sur les PCB en Ile-de-France montrent que la contamination du compartiment atmosphérique par les PCB est un sujet plus préoccupant que celle des cours d'eau français qui tendrait à diminuer lentement.

Les dioxines

Les polychlorodibenzo-para-dioxines et les dichlorodibenzofuranes constituent deux groupes de structures voisines comprenant 75 et 135 composés possédant de un à huit atomes de chlore. Leur formation accidentelle et leur émission atmosphérique se produisent lors du mauvais fonctionnement de fours d'incinérateurs d'ordures et de l'industrie sidérurgique. D'autres activités, incinération des déchets hospitaliers, usage de carburants et sources ponctuelles liées au blanchiment de la pâte à papier ou à des synthèses dans l'industrie chimique (PCB, herbicides phénoxyacétiques : 2.4.D) constituent des sources secondaires [31]. Des émissions accidentelles peuvent aussi survenir lors de l'incendie de transformateurs (Reims 1985) ou de la synthèse du trichlorophénol (Seveso 1976).

Leurs très faibles concentrations environnementales, qui sont environ 1 000 fois inférieures à celles des PCB, ne permettent pas de préciser leur répartition entre les différentes phases de l'atmosphère et les dépôts atmosphériques de temps sec ou humide. La demi-vie atmosphérique des polychlorodibenzo-para-dioxines à l'état gazeux est courte (1 heure dans le cas de la 2,3,7,8 TCDD). Par contre, l'émission de cette molécule dans des cendres volantes d'incinérateur à une teneur de 300 µg.kg⁻¹ peut entraîner des concentrations de 1 à 10 pg.m⁻³ dans l'air, puis de 0,05 à 10 µg.kg⁻¹ dans des sols de prairie où elle pourra persister avec une demi-vie de 10 ans. Ces transferts successifs expliquent la contamination indirecte des bovins avec des concentrations de 1 ng.L⁻¹ dans du lait de vache. La dose létale de ce composé est la plus élevée parmi celles des organochlorés : 1 µg.kg⁻¹ chez la souris, contre 500 µg.kg⁻¹ pour le PCB n° 169 (le plus toxique). Cependant, dans la situation générale où la présence des PCB dans

l'environnement est très supérieure à celle des dioxines, celles-ci présentent en équivalence toxique un risque écotoxicologique qui est relativement moins préoccupant.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : ubiquistes dans les milieux anthropisés

L'importance respective des principales sources d'émissions de HAP est dépendante de l'évolution saisonnière des usages de combustibles fossiles par le chauffage urbain, les centrales thermiques, le transport routier et des industries lourdes de la pétrochimie [32]. Les HAP sont des composés toxiques omniprésents dans l'air car sans cesse renouvelés par les émissions. Leur réactivité physico-chimique dans l'atmosphère est en effet supérieure à celle de certains organochlorés, notamment en phase gazeuse où leur demi-vie n'excède pas 20 heures du fait de la photo-décomposition [33].

Jusqu'au début des années 90, la contamination de l'air urbain par les HAP n'a été étudiée qu'à partir des poussières échantillonnées sur des filtres, plus faciles à mettre en œuvre que les divers adsorbants de phase gazeuse (charbon actif, résines ou mousse de polyuréthane). Ces composés aromatiques, dont la structure est le plus souvent formée de 2 à 7 cycles aromatiques, ont des pressions de vapeur saturante relativement faibles qui laissent supposer que leur présence à l'état gazeux était négligeable, exception faite des composés légers (naphtalène, acénaphène). En réalité, il est maintenant démontré que la phase gazeuse peut représenter, selon les villes considérées, de 47 à 96 % de leur concentration ambiante [34-35].

A Paris, le suivi hebdomadaire des HAP sur 24 h en hiver de 1990 à 1998, dans les phases gazeuse et particulaire, indique que leur concentration totale varie de 4 à 24 ng.m^{-3} , l'évolution des concentrations étant corrélée à celle des températures [36]. D'autres mesures réalisées en quatre points de l'agglomération parisienne par le réseau de surveillance AIRPARIF montrent que la plus forte contamination est enregistrée en hiver au niveau d'un axe routier (27,1 ng.m^{-3} en été et 33,3 ng.m^{-3} en hiver). En zone rurale, au voisinage d'incinérateurs d'ordures, la contamination dans l'air ambiant peut également être relativement élevée, avec une concentration totale comprise entre 5 et 79 ng.m^{-3} [37]. A proximité de sites industriels, la seule concentration en HAP sur les particules peut atteindre 100 ng.m^{-3} , tandis que les concentrations totales en milieu marin méditerranéen oscillent entre 1 et quelques ng.m^{-3} , en fonction de l'éloignement des sources d'émission [38]. La concentration dans l'air ambiant et dans les précipitations est marquée par un cycle saisonnier mis en évidence dans toutes les études [39]. A Paris, de novembre 1999 à octobre 2000, les concentrations totales en HAP dans l'air évoluent de 5,6 à 7 ng.m^{-3} en été, jusqu'à 18,4 ng.m^{-3} en hiver [40] et elles sont significativement corrélées ($r : 0,82$) avec la concentration des HAP dans les dépôts totaux qui évolue de 51 à 995 ng.L^{-1} [41]. Le cycle saisonnier de contamination observé dans l'air est accentué au niveau des précipitations par augmentation du phénomène de lessivage atmosphérique en saison froide. Ainsi, une chute de température de 31 à 4,1 °C provoque une diminution de la constante de la loi de Henri (H) pour le fluoranthène de 2,72 à 0,561 $\text{Pa.mol}^{-1}.\text{m}^{-3}$ qui entraîne l'augmentation du lessivage gazeux [42].

Le temps de résidence atmosphérique varie fortement suivant la pression de vapeur des composés et leur proportion à l'état adsorbé sur des aérosols particuliers.

Les dépôts de 157 $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en été à 1 294 $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en hiver à Paris sont de 2,5 à 6 fois supérieurs à ceux mesurés en milieu rural [43]. Cependant, si les composés les plus volatils peuvent être transportés sur de longues distances, les composés les plus lourds comme le benzo (a) pyrène (B(a)P) se déposent principalement au voisinage des sources d'émission. Ainsi, pour le B(a)P, majoritairement associé aux particules, le dépôt est pratiquement complet à quelques centaines de km de distance des sources d'émissions (figure 5). L'étude de la contamination des sols permet d'évaluer indirectement l'échelle de diffusion et l'importance de leurs dépôts atmosphériques [44].

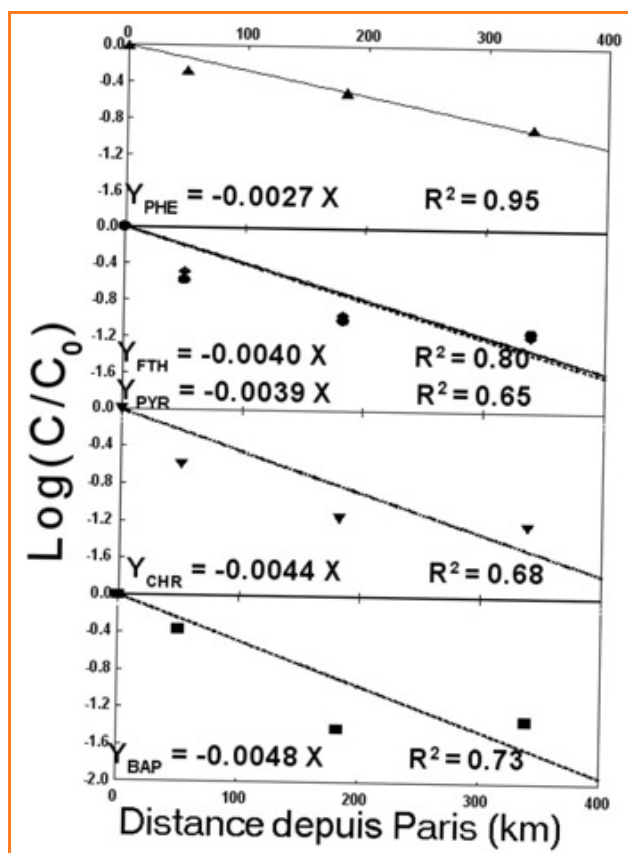


Figure 5 - Évolution du rapport de la concentration locale sur la concentration initiale en fonction de l'éloignement de la source et de la molécule de HAP : phénanthrène, fluoanthène, chrysène, pyrène, benzo (a) pyrène (d'après [43]).

Les pesticides ou « produits phytosanitaires » : un autre problème

En Europe, les premiers résultats sur la contamination de l'atmosphère et de ses retombées par des herbicides datent des années 90 [10, 45-49]. En France, les premiers sites d'étude, de 1986 à 1995, sont la région Ile-de-France [18, 50-51], le secteur de Colmar [19, 52] et la Bretagne [53-55]. La première caractérisation d'herbicides phénoxyacétiques dans l'air ambiant en centre urbain est plus récente [56]. De nombreux résultats d'études expérimentales ont confirmé l'importance relative des apports atmosphériques. Ainsi, les apports annuels en atrazine sur un bassin versant peuvent être équivalents ou supérieurs à la quantité exportée par les eaux de surface [51, 57-58]. En milieu côtier, les apports atmosphériques directs ou indirects sont vraisemblablement

du même ordre de grandeur que les apports fluviaux. L'atmosphère entre en compétition avec les fleuves dans le contrôle des flux de divers contaminants. Aux États-Unis, il a été constaté que les fortes précipitations en milieu côtier peuvent entraîner une augmentation significative des concentrations en herbicides (atrazine, métolachlor et trifluraline) à la surface des eaux [59].

Le transfert des pesticides dans l'atmosphère par volatilisation à partir des sols et des plantes peut constituer la principale voie de dispersion de certains pesticides. Le phénomène de « dérive » (entraînement de pesticides par le vent hors de la parcelle traitée) conduit à étendre la surface de post-volatilisation disponible à la surface du sol. Les bilans de transfert de masse varient suivant les molécules de 0,1 g.ha⁻¹.h⁻¹ pour l'atrazine à 50 g.ha⁻¹.h⁻¹ pour la trifluraline, avec des doses d'application agricole de l'ordre de 1 000 g.ha⁻¹ [60]. Les concentrations maximales en pesticides observées dans l'air et les dépôts au printemps de mai à juin après les traitements agricoles confirment l'importance du processus de post-volatilisation à partir des cultures.

Compte tenu du nombre de molécules utilisées en France (environ 300) et de la variabilité des limites de détection suivant les molécules et les techniques analytiques, il n'est pas actuellement possible de hiérarchiser leurs niveaux de présence dans l'air et les précipitations. En France, les molécules présentant les plus fortes concentrations dans des échantillons de pluie (supérieures à 1 µg.L⁻¹) sont des herbicides : alachlor, atrazine, dinoterbe, isproturon et mécoprop. Les concentrations maximales dans l'air ambiant sont généralement de l'ordre de quelques ng.m⁻³. En milieu rural ou urbain, dans le cas d'herbicides phénoxyacétiques (MCP+24-D), elles pourraient parfois atteindre ponctuellement une centaine de ng.m⁻³ [61].

La recherche des pesticides dans les phases gazeuse et particulaire, en milieu urbain ou rural, montre qu'ils sont dans leur grande majorité essentiellement diffusés en phase gazeuse. La phase particulaire n'étant généralement pas quantifiable, de nombreux auteurs procèdent seulement à la détermination d'une concentration totale. Il n'est cependant pas exclu que certains d'entre eux puissent, comme la cyanazine (triazine), être adsorbés en forte proportion sur les aérosols [62].

Les études concernant la contamination des retombées atmosphériques en Europe démontrent la possibilité d'un transport transfrontalier, à partir de la présence d'atrazine dans les précipitations sur des pays n'utilisant plus cet herbicide [20]. Cependant, d'après les résultats d'une autre étude sur le transport des pesticides et le suivi de la contamination des précipitations au niveau de cinq sites échelonnés du littoral breton au massif vosgien [63], il ressort que l'échelle du transport est le plus souvent restreinte aux échelles locale ou régionale. En raison de la post-volatilisation des molécules à partir des cultures, les concentrations maximales sont observées à la fin du mois de mai, soit environ un mois après les traitements agricoles. Les spectres et les concentrations des pesticides dans les précipitations suivant les sites résultent essentiellement de l'environnement agricole et des utilisations locales (figure 6).

Et bien d'autres : composés polybromés, phtalates...

Les composés bromés sont utilisés comme retardateurs de flamme (RFB) dans la fabrication de nombreux produits

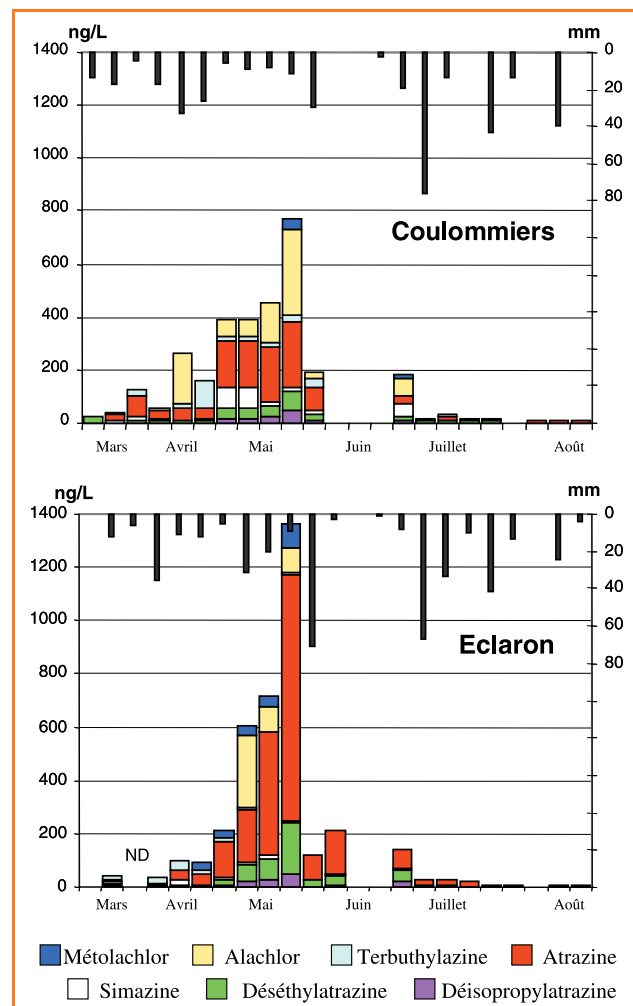


Figure 6 - Concentrations hebdomadaires en herbicides dans les précipitations en milieu rural à Coulommiers (Seine-et-Marne) et Eclaron (Marne) (d'après [63]).

manufacturés : matériels électriques et électroniques, matériaux de construction, textiles... Il existe quatre classes chimiques : les polybromés diphenyl éther (PBDE), les polybromobiphényles (PBB), le tétrabromobisphénol A (TBBPA) et l'hexabromocyclododécane. Les productions annuelles de PBDE sont les plus élevées avec en particulier 7 500 t dans l'Union européenne et 40 000 t dans le monde [64]. Comme les PCB, les PBDE et les PBB comportent 209 composés (congénères et isomères) qui possèdent de 1 à 10 atomes de chlore. Leurs propriétés et comportement sont analogues à ceux des PCB : liposolubilité élevée, forte capacité d'adsorption sur les particules, faible pression de vapeur saturant. Les concentrations en PBDE dans l'air ambiant sont faibles : des concentrations totales de 7 à 70 pg.m⁻³ ont été déterminées à Chicago, ainsi qu'en milieu rural dans le sud du Royaume-Uni. Par contre, ces composés sont détectés tout au long de l'année ; ils peuvent être émis dans l'atmosphère intérieure de pièces contenant des ordinateurs. En France, ces polluants ont été peu étudiés à ce jour. Cependant, d'après les résultats d'études effectuées au Canada, en Suède et en Allemagne concernant la contamination d'échantillons environnementaux, d'organismes vivants ou de population humaine, il semble que la pollution par les PBDE soit actuellement en hausse et constitue un problème émergent avec l'augmentation de leur usage.

Les phtalates (esters de l'acide diorthophtalique) qui entrent dans la composition de nombreuses matières plastiques, en particulier du PVC, pourraient constituer une autre source de préoccupation environnementale car ils sont ubiquistes dans les écosystèmes anthropisés, à des niveaux de concentration relativement élevés. Ainsi à Paris, les concentrations totales de 6 composés atteignent 82 ng.m⁻³ dans l'atmosphère et 1 670 ng.L⁻¹ dans les dépôts atmosphériques totaux (tableau I) ; cette dernière concentration étant 5 fois plus élevée que celle de 327 ng.L⁻¹ des HAP déterminés sur le même site [65].

Tableau I - Concentrations moyennes des phtalates dans les dépôts atmosphériques totaux et l'air ambiant à Paris, de mai à septembre 2002 (d'après [65]).

Composé	Dépôts totaux ng.L ⁻¹ n = 3	Air ng.m ⁻³ n = 7
di-méthyl-phtalate	47	7,6
di-éthyl-P	169	11,4
di-n-butyl-P	727	36,9
buthyl-benzyl-P	17	3,7
di-éthyl/hexyl-P	704	22,5
di-n-octyl-P	7	0,7
Total des 6 composés	1670	82,5

Dans l'atmosphère, ils sont cependant sensibles à la photolyse et leur demi-vie est généralement comprise entre quelques heures et un ou deux jours (0,2 à 2 jours pour le diéthylhexyl phtalate DEHP), exception faite du diméthyl phtalate (9,3 à 93 jours), les valeurs extrêmes correspondraient à des variations de la concentration atmosphérique en radicaux libres. Les résultats montrent que la sensibilité des phtalates à la photo-oxydation augmente avec la longueur des chaînes carbonées, contrairement aux autres types de dégradation [66].

La toxicité aiguë des phtalates est très faible, leurs doses létales sont en effet 10³ à 10⁷ fois plus élevées que celles des PCB et des dioxines. Par contre, les phtalates sont soupçonnés au même titre que d'autres produits tels que le DDT, les PCB, l'atrazine, les nonylphénols etc., d'être des perturbateurs de l'équilibre endocrinien, susceptibles d'entraîner des troubles de la reproduction, du développement et de l'immunité. Par ailleurs, ils sont soupçonnés d'entraîner des effets mutagènes et cancérogènes décrits en particulier pour le DEHP chez les rongeurs [67].

Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés depuis la fin de la décennie montrent que l'atmosphère est contaminée par une multitude de composés organiques toxiques, présents à l'état de traces. L'ubiquité de certains d'entre eux, en milieu rural comme en milieu urbain, est préoccupante en matière de gestion des risques sanitaires et écologiques. Il en résulte une demande sociétale et politique pour que l'on puisse parvenir à une meilleure compréhension des processus de dispersion des micropolluants et en particulier des pesticides, bien que ces derniers ne concernent principalement que les activités agricoles. Or les connaissances actuelles sont insuffisantes, tant du point de vue de la contamination de l'air (en milieu urbain ou rural), que de celui des apports aux écosystèmes.

Le transfert de polluants atmosphériques s'intègre dans un cadre plus large qui est celui de leur transport à longue

distance [68]. Cette problématique a fait l'objet de la Convention de Genève, qui a conduit à la signature d'un projet de résolution qui sera adopté par 32 pays [31]. Ces derniers se sont fixé comme principaux objectifs de réduire progressivement, puis d'enrayer la pollution atmosphérique, notamment à longue distance, en développant des systèmes de gestion de la qualité de l'air. Ultérieurement, un protocole relatif aux métaux lourds et aux dioxines, HAP, PCB... a également été établi. Enfin, des programmes internationaux concertés (PIC) ont pour objectif d'établir une cartographie des charges critiques pour les écosystèmes aquatiques [69], les dépôts atmosphériques constituant le principal mode de contamination des milieux marins pour de nombreuses molécules persistantes.

En France, le manque particulier de connaissances sur la contamination de l'atmosphère par les micropolluants organiques a suscité auprès d'organismes de recherche (CNRS, Universités, INRA, EPHE...) la nécessité d'entreprendre la réalisation d'études spécifiques. Ces dernières sont actuellement réalisées dans le cadre de programmes scientifiques nationaux (Primequal-Predit, Évaluation et réduction des risques liés à l'utilisation des pesticides...) ou régionaux (Piren Seine, Seine Aval, Esquif...). Les principaux partenaires de cette recherche sont l'ADEME, l'INERIS et le ministère de l'Écologie et du Développement durable. Les connaissances acquises sur l'identification des molécules à l'échelle locale et leur comportement par les organismes de recherche et les AASQUA (Associations agréées pour la surveillance et la qualité de l'air) serviront de base à l'élaboration des législations et au fonctionnement des réseaux de surveillance nécessaires à la prévention des risques.

Références

- [1] UNEP, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances, Mediterranean Regional Report, déc. 2002.
- [2] Wheatley G., Hardman J., Indications of the presence of organochlorine insecticides in rainwater in Central England, *Nature*, 1965, 207, p. 486.
- [3] Bidleman T.F., Interlaboratory analysis of high molecular weight organochlorines in ambient air, *Atmos. Environ.*, 1981, 15, p. 619.
- [4] Villeneuve J.-P., Géochimie des composés organochlorés dans l'environnement marin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1986.
- [5] Chevreuil M., Chestérikoff A., Létolle R., Première estimation de la pollution atmosphérique par les PCB (polychlorobiphényles) à Paris, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1988, 306, p. 1081.
- [6] Van der Werf H., Évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, *Courrier de l'Environnement de l'INRA*, août 1997, 31.
- [7] Pacyna J., The origin of Arctic air pollutants: lessons learned and future research, *Sci. Total Environ.*, 1995, 160/161, p. 39.
- [8] Pankow J.F., Isabelle L.M., Asher W.E., Trace organic compounds in rain, *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18, p. 310.
- [9] Steinberg C., Kalbfus W., Maier M., Traer K., Evidence of deposition of atmospheric pollutants in a remote high alpine lake in Austria, *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, 1989, 22, p. 245.
- [10] Buser H.-R., Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 7, p. 1049.
- [11] Swain W., Chlorinated organic residues in fish, water, and precipitation from the vicinity of Isle Royale, lake Superior, *J. Great Lakes Res.*, 1978, 4, p. 98.
- [12] Eisenreich S., Looney B., Thornton J., Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem, *Environ. Sci., Technol.*, 1981, 15, p. 30.
- [13] Eisenreich S., Strachan M.J., Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes - An update -, *Workshop Canada Centre for Inland Waters*, Burlington, Ontario, 1992.
- [14] Muir D., Grift N., Fee E., Hoff A., Strachan W., Atmospheric loadings of atrazine and alachlor to remote lakes in Northwestern Ontario, annual SETAC meeting, Cincinnati, nov. 1992.
- [15] Québec Ministère de l'Environnement, Bilan de ventes de pesticides au Québec en 1997, www.menv.gouv.qc.ca/pesticide/bilan98.htm.
- [16] Breivik K., Pacyna J., Münch J., Use of α -, β - and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996, *Sci. Total Environ.*, 1999, 239, p. 151.
- [17] Granier L., Chevreuil M., Carru A.M., Chestérikoff A., Atmospheric fallout by organochlorines and heavy metals on the Paris area (France), *Sci. Total Environ.*, 1992, 126, p. 165.

- [18] Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J., Chestérikoff A., Occurrence of organochlorine (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area, *Sci. Total Environ.*, **1996**, 182, p. 25.
- [19] Millet M., Wortham H., Sanusi A., Mirabel P., Atmospheric contamination by pesticides: determination in the liquid, gaseous and particulates phases, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **1997**, 4, p. 172.
- [20] Dubus I.G., Hollis J.M., Brown C.D., Pesticides in rainfall in Europe, *Environ. Pollut.*, **2000**, 110, p. 331.
- [21] Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Worthman H., Comparison of atmospheric pesticides concentrations at three sampling sites: local, regional and long-range transport, *Sci. Total Environ.*, **2000**, 263, p. 263.
- [22] Blanchoud H., Teil M.-J., Chesterikoff C., Chevreuil M., Évolution et origines des apports atmosphériques de pesticides à l'échelle inter-régionale. Rapport mars 2003, programme scientifique *Évaluation et réduction des risques liés à l'utilisation des pesticides*, Ministère de l'Environnement et du Développement durable, **2003**.
- [23] Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in Northern France, *Chemosphere*, **2004**, 55, p. 501.
- [24] Voldner E., Li Y.-F., Global usage of selected persistent organochlorines, *Sci. Total Environ.*, **1995**, 160/161, p. 201.
- [25] LIG'AIR, Pesticides en milieu atmosphérique - Étude en Région Centre 2000-2001, *Rapport réseau de mesure Région Centre, France*, janvier **2002**.
- [26] Carrera G., Fernández P., Vilanova R., Grimalt J., Persistent organic pollutants in snow from European high mountain area, *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, p. 245.
- [27] Granier L., Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère. Comparaison avec les métaux lourds, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, **1991**.
- [28] Granier L.K., Chevreuil M., Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France, *Atmos. Environ.*, **1997**, 1, p. 429.
- [29] Mandalakis M., Tsapakis M., Stephanou E., Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols, *J. Chromatogr. A.*, **2001**, 925, p. 183.
- [30] Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Chestérikoff C., Hanselin L., Rolet J., Motelay-Massei A., Le Genti L., Chevreuil M., Activités humaines et transfert de polluants organiques persistants (POP), *Rapport de synthèse 1998-2001 Programme Piren Seine*, février **2002**.
- [31] UNEP, Conférences de plénipotentiaires relatives à la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, 22-23 mai **2001**, Dossier de presse : www.chem.unep.ch.
- [32] Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M., Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) distribution in the bulk precipitation of the Seine Estuary, France, XXXII IAH & ALHSUD Congress, Mar Del Plata, Argentine, 28-31 oct. **2002**.
- [33] Palayer J., Le point sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques, *Rapport Agence de l'Eau Seine Normandie*, Direction de l'Environnement, des Études et de la Recherche, **1997**.
- [34] Baek S., Goldstone M., Kirk P., Lester J., Perry R., Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom, *Sci. Total Environ.*, **1992**, 111, p. 169.
- [35] Lee R., Jones K., The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a U.K. station, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, p. 705.
- [36] Person A., Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Paris area, International Workshop, Venisia, mai **2000**.
- [37] Besombes J.L., Maître A., Patissier O., Marchand N., Chevron N., Stoklov M., Masclat P., Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator, *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, p. 245.
- [38] Lipiatou E., Tolosa I., Simo R., Bouloubassi I., Dachs J., Marti S., Sicre M.-A., Bayona J.-M., Grimalt J.O., Salot A., Albaigés J., Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea, *Deep Sea Research II*, **1997**, 44, p. 881.
- [39] Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment of meteorological parameters influence using principal component analysis, *Atmos. Environ.*, **2003**, 37, p. 3135.
- [40] AIRPARIF, *Rapport d'activité 2000*, **2001**, site web : www.airparif.asso.fr.
- [41] Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris (France), *Atmos. Environ.*, **2002**, 36, p. 2891.
- [42] Bamford H., Poster D., Baker J., Temperature dependence of Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons between 4°C and 31°C, *Environ. Toxicol. and Chem.*, **1999**, 18, p. 1905.
- [43] Garban B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M., Ollivon D., Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from remote to urban sites, *Atmos. Environ.*, **2002**, 36, p. 129.
- [44] Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., Distribution and spatial trend of PAHs and PCBs in soils in the Seine river basin, France, *Chemosphere*, **2004**, 55, p. 555.
- [45] Trautner F., Huber K., Niessner R., Appearance and concentration ranges of atrazine in Spring time cloud and rainwater from the Vosges (France), *Aerosol Sciences*, **1992**, 23, p. 999.
- [46] Trevisan M., Montepiani C., Ragoza L., Bartolotti C., Ioannilli E., Del Re A.A.M., Pesticides in air and rainfall in Italy, *Environ. Pollut.*, **1993**, 80, p. 31.
- [47] Siebers J., Gottschild D., Nolting H.G., Pesticides in precipitation in Northern Germany, *Chemosphere*, **1994**, 28, p. 1559.
- [48] Bester K., Hühnerfuss H., Neudorf B., Thiemann W., Atmospheric deposition of triazines herbicides in Northern Germany and the German Bight (North Sea), *Chemosphere*, **1995**, 30, p. 1639.
- [49] Charizopoulos E., Mourkidou E.P., Occurrence of pesticides in rain of the Axios river basin, Greece, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, p. 2363.
- [50] Chevreuil M., Chestérikoff A., Létolle R., Granier L., Atmospheric pollution and fallouts by PCBs and organochlorines pesticides (Ile-de-France), *Water, Air and Soil Pollut.*, **1989**, 43, p. 73.
- [51] Chevreuil M., Garmouma M., Atmospheric fallout of triazines on the catchment basin of the river Marne (France), *Chemosphere*, **1993**, 27, p. 1605.
- [52] Millet M., Étude de la composition chimique des brouillards urbains et analyse des pesticides dans les phases liquide, gazeuse et particulaire de l'atmosphère, Thèse de Doctorat de l'Université Strasbourg I, **1994**.
- [53] Chauveau L., Une présence importante de pesticides a été relevée dans l'air breton, *Le Monde*, 15 janvier **1997**.
- [54] Clément M., Arzel S., Le Bot, Seux R., Millet M., Adsorption: thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, *Chemosphere*, **2000**, 40, p. 49.
- [55] Brilliant O., Bertrand F., Seux R. and Millet M., Comparison of different techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards, *Sci. Total Environ.*, **2002**, 288, p. 199.
- [56] Aaron J.-J., Pernot P., Quisefit J.-P., Tessier D., Pinard J., Mise en évidence du transfert de pesticides d'origine agricole dans l'atmosphère sur deux sites urbain et rural en région Ile-de-France. *Actes de Colloque*, 31^e Congrès du Groupe Français des Pesticides, Éd. Cemagref, Lyon, **2003**, p. 259.
- [57] Wu T., Atrazine residue in estuarine waters and the aerial deposition of atrazine into Rhode River, Maryland, *Water, Air and Soil Poll.*, **1981**, 15, p. 173.
- [58] Goolsby D., Thurman M., Pomes M., Meyer M. Battaglin W., Occurrence, deposition, and long range transport of herbicides in precipitation in the midwestern and northeastern United States. Agricultural Chemicals in Waters resources of the Midcontinental United States U.S., *Geological Survey, open-file report 93*, **1993**, 418, p. 75.
- [59] Alegria H., Shaw T., Rain deposition of pesticides in coastal waters of the South Atlantic Bight, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, p. 850.
- [60] Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barruso E., Gabrielle B., Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *INRA, Agronomie*, **2002**, 22, p. 21.
- [61] Baraud L., Tessier D., Aaron J.-J., Quisefit J.-P., Pinard J., A multi-residue method for the characterization and determination of atmospheric pesticides measured at two French, urban and rural sampling site, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 377, p. 1148.
- [62] Coupe R., Manning M., Foreman W., Goolsby D., Majewski M., Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995, *Sci. Total Environ.*, **2000**, 248, p. 227.
- [63] Blanchoud H., Garban B., Ollivon D., Chevreuil M., Herbicides and nitrogen in precipitation progression from west to east and contribution to the Marne river, *Chemosphere*, **2002**, 47, p. 1025.
- [64] De Wit C.A., An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*, **2002**, 46, p. 583.
- [65] Teil M.J., Ollivon D., Blanchard M., Garban B., Chevreuil M., Dépôts atmosphériques de polluants organiques persistants (HAP, PCB) et de phtalates, Rapport d'activité 2002, Mécanismes d'émissions et de transferts de micropolluants, programme Piren Seine, mars **2003**.
- [66] Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J., The environmental fate of phtalates esters: a literature review, *Chemosphere*, **1997**, 35, p. 667.
- [67] Moore J., Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P., Golub M., Henderson R., Hinberg I., Little R., Seed J., Shea K., Tabacova S., Tyl R., Williams P., Zacharewski T., NTP center for the evaluation of health risks to human reproduction: phtalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-butyl phtalate, *Reproductive Toxicology*, **2002**, 5454, p. 1.
- [68] Jagusiewicz A., Historique de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, *Pollution Atmosphérique*, déc. **1999**, p. 13.
- [69] Elichegaray C., Effets des polluants sur l'environnement et activités de recherche de la Convention de Genève sur la pollution de l'air à longue distance, *Pollution Atmosphérique*, déc. **1999**, p. 79.
- [70] Tronczynski J., Munsch C., Moisan K., Vincent F., Thouvenin B., Ficht A., Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir, Programme scientifique Seine-Aval, 12, Ed. Ifremer, **1999**.



Marc Chevreuil

est maître de conférences à l'École Pratique des Hautes Études*, section des sciences de la vie et de la Terre, de l'Université Pierre et Marie Curie.

* Laboratoire Hydrologie et Environnement, UMR 7619, École Pratique des Hautes Études, 4 place Jussieu, tour 56, 4^e étage, Boîte courrier 105, 75252 Paris Cedex 05.
Courriel : marc.chevreuil@ccr.jussieu.fr