

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité : Sciences de la Terre - Hydrologie



présentée par Laurent GRANIER

n° 15484

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris 6

**APPORTS ATMOSPHERIQUES EN
ORGANOCHLORES A L'HYDROSPHERE**

**Comparaison Avec Les
Métaux Lourds**

soutenue le 28 mai 1991 devant le jury composé de :

M. G. OURISSON	Président
M. A. SALIOT	Rapporteur
M. J. TARRADELLAS	Rapporteur
M. M. CHEVREUIL	Examineur
M. R. LETOLLE	Examineur
M. G. de MARSILY	Examineur

PLAN

INTRODUCTION.....	11
1. TECHNIQUE ANALYTIQUE.....	15
1.1. Résumé.....	15
1.2. Note liminaire.....	15
1.3. Prélèvement et extraction.....	15
1.3.1. Verrerie et réactifs.....	15
1.3.2. Eaux (précipitations, eaux de surface, eaux pluviales).	16
1.3.3. Sols.....	16
1.3.4. Feuilles.....	16
1.3.5. Air.....	18
1.3.6. Purification.....	19
1.4. Analyse chromatographique.....	19
1.4.1. Conditions chromatographiques.....	19
1.4.2. Quantification.....	22
1.5. Reproductibilité et limites de détection.....	23
2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ORGANOCHLORES.....	25
2.1. Introduction.....	25
2.2. Pesticides.....	26
2.3. PCB.....	26
3. LES MICROPOLLUANTS ORGANOCHLORES DANS L'ATMOSPHERE.....	29
3.1. Introduction.....	29
3.2. Situation des points de prélèvements (Fig.3 et 4).....	30
3.3. Partage des micropolluants entre phase vapeur et particules...	34
3.3.1. Composition de l'aérosol urbain.....	34
3.3.2. Aspects théoriques.....	35
3.3.3. Résultats.....	37
3.4. Etude des concentrations en micropolluants dans l'air.....	41
3.4.1. Variations spatiales.....	47
3.4.1.1. Comparaison entre Paris et Créteil.....	47
3.4.1.2. Etude des prélèvements hebdomadaires à Paris..	48
3.4.1.3. Comparaison des prélèvements simultanés à Jussieu et à la Tour Saint-Jacques.....	50
3.4.1.4. Etude des concentrations à Crépy en Valois....	51
3.4.1.5. Prélèvements isolés dans le reste du pays.....	53
3.4.2. Evolution dans le temps de la pollution à Paris.....	54
3.4.2.1. Evolution sur le long terme.....	55
3.4.2.2. Variations saisonnières.....	56

3.4.3. Origine des PCB dans l'atmosphère.....	58
3.4.3.1. Influence des incinérateurs de déchets.....	58
3.4.3.2. Emission de PCB par le trafic automobile.....	61
3.4.3.3. Influence des activités industrielles.....	64
3.5. Etude du rapport α -HCH / γ -HCH.....	65
3.6. Conclusions.....	66
4. ACCUMULATION DES MICROPOLLUANTS DANS LES FEUILLES DE VEGETAUX SUPERIEURS.....	67
4.1. Introduction.....	67
4.2. Phytotoxicité des PCB.....	68
4.2.1. Phytoplancton.....	68
4.2.2. Végétaux supérieurs.....	68
4.2.3. Métabolisation des PCB dans les végétaux.....	69
4.3. L'accumulation des micropolluants organiques dans les végétaux : translocation systémique ou absorption à partir de la vapeur ?	70
4.3.1. Bibliographie.....	71
4.3.2. Résultats analytiques.....	72
4.3.3. Distribution des micropolluants dans les feuilles.....	74
4.4. Variations des réponses à la pollution.....	77
4.4.1. Variations inter-espèces.....	77
4.4.2. Variations spatiales.....	79
4.4.3. Variations temporelles.....	84
4.5. Facteur de bioconcentration feuille/air ($K_{f,a}$).....	87
4.6. Accumulation de métaux lourds dans les végétaux.....	88
4.7. Conclusions.....	90
5. LES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES ET MINERAUX DANS LES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES.....	91
5.1. Introduction.....	91
5.2. Prélèvements.....	91
5.3. Organochlorés.....	93
5.3.1. Concentrations dans les retombées.....	93
5.3.1.1. Composés rencontrés.....	93
5.3.1.2. Comparaison avec la littérature.....	93
5.3.2. Variations spatiales.....	97
5.3.3. Variations temporelles.....	100
5.3.3.1. Variations saisonnières.....	100
5.3.3.2. Variations sur le long terme.....	101
5.3.4. Lessivage atmosphérique.....	101
5.3.4.1. Dépôt humide.....	101
5.3.4.2. Dépôt sec.....	107
5.4. Métaux lourds.....	111
5.4.1. Introduction.....	111
5.4.2. Résultats.....	114
5.4.3. Comparaison avec la littérature.....	115
5.4.4. Influence de la pluviosité.....	116
5.4.5. Relations entre les polluants.....	116

5.5. Conclusions.....	116
6. APPORTS EN MICROPOLLUANTS PAR LE RUISSELLEMENT PLUVIAL URBAIN.....	119
6.1. Introduction.....	119
6.2. Fonctionnement d'un collecteur d'eaux pluviales.....	120
6.2.1. Prélèvements.....	120
6.2.1.1. description du site.....	120
6.2.1.2. Echantillonnage.....	120
6.2.2. Résultats.....	121
6.2.3. Comportement des polluants.....	123
6.2.4. Flux polluants exportés par le pluvial.....	127
6.2.5. Part des apports atmosphériques.....	128
6.2.6 Comparaison avec les charges dans les eaux usées.....	129
6.3. Etude des apports par ruissellement à l'échelle du bassin versant de la Seine.....	129
6.4. Conclusions.....	132
CONCLUSION.....	133
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	137

INTRODUCTION

L'homme moderne utilise quantité de molécules de synthèse. Parfois, après de nombreuses années de "bons et loyaux services", un composé est mis à l'index après la découverte de sa nocivité pour l'environnement.

Ainsi, les polychlorobiphényles présentaient tant de qualités qu'ils ont pu entrer dans la composition des chewing-gums.

Synthétisés pour la première fois en 1881, les PCB sont employés massivement à partir des années 1930. Ils sont obtenus par chloration d'un noyau biphényle, ce qui permet d'obtenir des mélanges commerciaux caractérisés par un pourcentage pondéral en chlore variable en fonction des usages auxquels ils sont destinés (Fig.1).

Ces mélanges ont pour nom Aroclor (Etats-Unis), Phénochlor (France), Kanechlor (Japon), Clophen (Allemagne) ou encore Apirolio (Italie). En France, ils sont surtout connus sous le nom du mélange contenant 70 % de PCB utilisé dans les transformateurs : le pyralène.

Les PCB sont très stables physiquement et chimiquement. Ils sont ininflammables, résistants aux acides et aux bases et ce sont de très bons diélectriques.

Ils ont été employés en usage dispersif, notamment comme adjuvants de peinture, d'encre photosensible, comme plastifiants, lubrifiants, fluides caloporteurs et surtout en usage clos comme fluides diélectriques dans les transformateurs et condensateurs.

La production mondiale est évaluée à 1,2 Mt de 1930 à 1976, dont la moitié aux Etats-Unis.

Ce n'est qu'en 1966 que Jensen, un chercheur danois travaillant en Suède sur les résidus de pesticides, attribue aux PCB les pics en chromatographie inconnus qui l'intriguaient depuis deux ans (Jensen, 1966, 1972). De nombreuses études suivront attestant de la contamination globale de l'environnement par ces produits qui s'avèrent très peu biodégradables : Rhin et Côte hollandaise (Koeman *et al.*, 1969), Océan atlantique (Harvey *et al.*, 1973), Méditerranée (Mestres *et al.*, 1975), Lac Léman (Mowrer *et al.*, 1982), pour ne citer que quelques exemples.

Les qualités de stabilité des PCB expliquent leur ubiquité. Leur caractère lipophile est à l'origine de leur toxicité par leur faculté de bioaccumulation dans les graisses animales (Jensen *et al.*, 1969) et de biomagnification dans les chaînes alimentaires (Vermeer et Peakall 1977).

Si l'évaluation des risques pour l'homme - les PCB pourraient être des agents carcinogènes, des immunosuppresseurs et des neurotoxiques (Sonzogni et Swain, 1984) - prête encore à polémique, la nocivité des PCB pour de nombreuses espèces animales est bien documentée par l'effet de concentrations sublétales sur la reproduction des morses (DeLong *et al.*, 1973), des baleines (Helle *et al.*, 1976) ou des aigles (Bowerman *et al.*, 1990).

Ces considérations ont conduit à en réglementer l'utilisation à partir du début des années 1970. Ainsi le principal fabricant, la compagnie américaine Monsanto, en a volontairement arrêté sa production.

Les usages dispersifs ont été interdits en France en 1975. Un décret de 1987 est venu compléter ce dispositif légal en interdisant tout emploi de PCB. Toutefois leur production reste autorisée, ainsi que leur remplacement dans les anciens transformateurs encore en service.

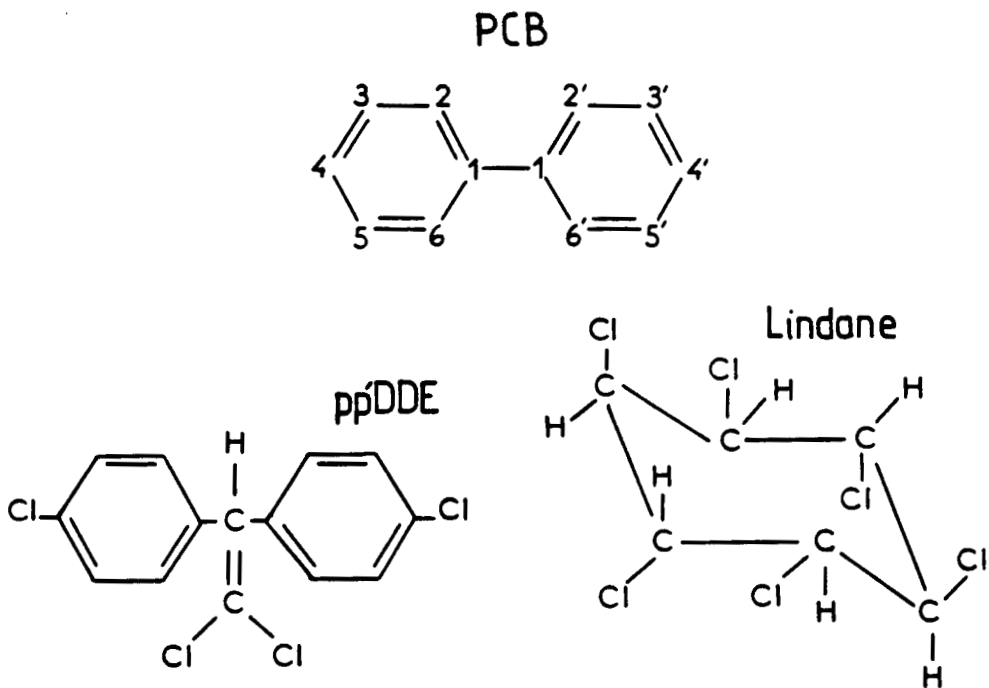


Fig. 1 : Structure des PCB, du γ -HCH et du p-p'-DDE.

Le lindane (γ -HCH) est l'un des isomères de l'hexachlorocyclohexane (Fig.1). C'est un insecticide chloré utilisé depuis les années 40. Il est interdit dans la plupart des pays de l'OCDE, mais utilisé dans le tiers monde, notamment en Chine et en Inde (Tanabe et Tatsukawa, 1980; FAO, 1989). Son emploi est contrôlé en France depuis 1990. Rhône-Poulenc en est le premier producteur mondial avec une capacité de production de 4.000 t.an⁻¹. Il est plus dégradable que les autres organochlorés, mais son temps de demie-vie dans les sols est tout de même de deux ans (Hascoet et al., 1974). Il est toxique pour les poissons : l'espèce la plus sensible *Salmo trutta* a une CL₅₀ (96 jours) de 2 µg.l⁻¹ (Train, 1979).

Des quatre autres isomères de l'HCH, seul l' α -HCH est fréquemment détecté dans la région parisienne. Sa présence dans l'environnement peut être due à des rejets lors de la fabrication du lindane, à l'utilisation de lindane non pur, et à la photoisomérisation du γ -HCH en α -HCH dans l'environnement (Benezet et Matsumura, 1973).

Nous ferons aussi référence au p-p'-DDE (Fig.1) qui est le principal produit de dégradation du DDT. C'est, après le lindane, le seul résidu de pesticides organochlorés détecté assez souvent en Ile-de-France (Chevreuil, 1978).

Nous étudierons aussi les métaux lourds Pb, Zn, Cr, Cd et Ni. Ces éléments sont, avec Hg, Mn et Cu, ceux dont la présence dans les retombées est à un niveau jugé préoccupant pour les organismes aquatiques (Galloway et al., 1982).

L'atmosphère tient une place importante dans le cycle des micropolluants. Ainsi plusieurs auteurs ont notamment étudié l'apport atmosphérique en métaux lourds (Gatz, 1975) et en micropolluants organiques (Eisenreich et al., 1981) aux Grands Lacs.

C'est aussi le mode privilégié de dispersion à l'échelle du Globe de ces polluants : métaux dans les précipitations sur les Bermudes (Church et al., 1984) ou en Méditerranée (Dulac et al., 1987), pollution jusqu'aux deux calottes glaciaires par les organochlorés (Tanabe et al., 1983; Hargrave et al., 1988) pour ne citer que quelques exemples.

Les premières recherches menées au laboratoire ont montré que le bassin versant de la Seine était très touché par la pollution par les PCB, et notamment que les concentrations dans l'air étaient particulièrement élevées (Chevreuil et al., 1989 et 1990, Chevreuil et Granier, 1990a).

Cette étude a plusieurs objectifs qui se situent à trois niveaux : description des mécanismes en jeu, quantification de flux et évolution spatio-temporelle de la pollution en relation avec ses sources.

- Description des mécanismes en jeu : nous avons cherché à mieux comprendre le partage vapeur/particules des micropolluants organiques dans l'air, les phénomènes de lessivage atmosphérique (liaison air/pluie), l'importance relative des différents modes de dépôt, les modalités d'accumulation dans les végétaux.

- Quantification de flux : L'objectif était de chiffrer les retombées atmosphériques totales en micropolluants organiques et minéraux en milieu continental, et d'évaluer un bilan des apports par les eaux du ruissellement pluvial urbain grâce à une étude sur réseau séparatif.

- Variations spatio-temporelles : l'objectif était notamment de déterminer si les concentrations en PCB dans l'air demeuraient à un niveau élevé, ou bien si des effets de la réglementation se faisaient rapidement sentir. Les variations spatiales à l'échelle d'une ville, Paris et sa banlieue, devaient mettre en évidence des sources (industries, incinérateurs de déchets urbains, circulation automobile), ou leur absence.

Dans ce mémoire, nous examinerons les principales propriétés expliquant le comportement des PCB dans l'environnement telles qu'elles ont pu apparaître à la lumière des développements analytiques récents que nous aborderons en première partie. Puis, nous étudierons le comportement des organochlorés dans l'atmosphère et la possibilité d'utiliser les feuilles des végétaux supérieurs comme bioindicateur de la qualité de l'air. Enfin, nous évaluerons les retombées atmosphériques en micropolluants organiques et minéraux et leur incidence sur la pollution du ruissellement pluvial.

CONCLUSION

Nous avons étudié la pollution atmosphérique par les micropolluants dans l'optique de son incidence sur la qualité des eaux de surface. Nous nous sommes attachés à la description de certains mécanismes (partage dans l'air entre phase vapeur et particules, lessivage atmosphérique) et à la quantification de flux (retombées atmosphériques, charges dans les eaux ruisselées).

L'étude des concentrations en PCB dans l'air a été axée sur leur évolution temporelle afin de mettre en évidence l'effet des mesures réglementaires touchant ces produits, et sur leurs variations spatiales liées à un facteur source.

Notre étude a contribué à préciser les points suivants :

- Les variations spatiales des concentrations en PCB et en lindane dans l'air sont faibles :

. L'étude simultanée de l'évolution des concentrations en différents points de Paris ou de la proche banlieue n'a pas permis de mettre en évidence de sources liées aux activités industrielles, ou d'émission par les incinérateurs urbains.

. Les analyses d'air que nous avons effectuées en dehors de la région parisienne (Crépy-en-Valois, Thonon, Cahors, Blois) montrent que les teneurs à Paris ne semblent pas significativement plus élevées que le niveau de base national.

. L'utilisation de feuilles de végétaux supérieurs permet d'échantillonner facilement en de nombreux endroits. On obtient ainsi une image globale de la qualité de l'air à l'échelle du pays, qui confirme la faible ampleur des variations spatiales des concentrations en PCB et en lindane de l'air.

- Nous avons pu mettre en évidence que la circulation automobile est une source de PCB dans l'environnement. Toutefois cette source semble aujourd'hui de faible intensité.

- L'évolution temporelle des teneurs en PCB dans l'air à Paris montre une baisse d'un facteur 4 depuis les données de 1986-1987. Le niveau moyen des PCB dans l'air est stabilisé pour le moment depuis l'été 1989 à 2 ng.m^{-3} à la Tour Saint-Jacques (Haut). Nous n'avons pas réussi à identifier la ou les source(s) dont les émissions ont brutalement diminué. Toutefois il est vraisemblable que la baisse des teneurs dans l'air soit due à une réponse rapide du réservoir atmosphérique à la législation de 1987 interdisant l'emploi des PCB.

La concentration moyenne annuelle en lindane est stable depuis 1986 autour de $1,5 \text{ ng.m}^{-3}$.

- Nécessité d'étudier séparément les différents composés des PCB :

. Le pourcentage de PCB adsorbés sur particules atmosphériques est de 22% à la Tour Saint-Jacques de juillet 1989 à juillet 1990, mais il varie de $\approx 0\%$ pour le composé IUPAC n°18 (trichlorobiphényle) à 70% pour le composé IUPAC n°180 (heptachlorobiphényle).

. En relation directe avec cette différence de partage, le rapport de lessivage W du composé IUPAC n°28 vaut 21 et celui du composé IUPAC n°180 vaut 235, avec un rapport de 34 pour les PCB totaux ($W = \text{ng.l}^{-1} \text{ pluie/ng.m}^{-3} \text{ air}$).

. Lors d'un épisode de crue dans un réseau d'eaux pluviales (Mont-Mesly), les concentrations en PCB totaux baissent lors de la décrue (après une forte hausse). Toutefois l'importance relative des composés les plus légers (composés IUPAC n°28 et 52) augmente, tandis que diminue celle des plus lourds (composés IUPAC n°153, 138 et 180).

Ces éléments montrent que la mobilité dans l'environnement des composés de moindre degré de chloration est beaucoup plus importante.

- On observe de grandes différences de comportements entre les divers micropolluants étudiés :

. Le calcul montre que le dépôt humide des PCB est dû au lessivage de la phase particulaire, tandis que celle-ci ne participe que pour 5% au dépôt humide du lindane.

. La détermination expérimentale du dépôt sec des PCB montre qu'il représente 33% du dépôt total, mais uniquement 1% des retombées atmosphériques du lindane.

. Les retombées totales en PCB et en lindane sont liées à la pluviosité, tandis que celles en Pb, Zn, Cr, Ni et Cd ne le sont pas (car leurs dépôts secs sont probablement prépondérants).

- Les retombées atmosphériques totales sont, en moyenne pour la région parisienne et pour l'année 1988, de :

PCB	: 83 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$
γ -HCH	: 77 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$
Pb	: 36 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$
Zn	: 85 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$
Ni	: 22 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$
Cr	: 1,9 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$
Cd	: 1,4 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$

- Les concentrations mesurées en début de crue dans les eaux pluviales sont très importantes : plusieurs $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les PCB. Cela témoigne du choc écotoxicologique dans le milieu récepteur lors des orages où les déversoirs fonctionnent, et de la nécessité d'une forme de traitement des eaux de ruissellement.

Dans le cadre restreint de cette étude, il est apparu que les charges polluantes transportées en g par hectare imperméabilisé par an sont de :

PCB	: 2,5 $\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$
γ -HCH	: 0,48 $\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$
Pb	: 900 $\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$
Zn	: 4700 $\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$
Cr	: 96 $\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$

Pour conclure, nous tenterons de dégager une vision globale du comportement des PCB telle qu'elle apparaît au terme de cette étude et en considération de la littérature.

Les concentrations en PCB dans l'atmosphère en région parisienne sont en baisse. Cette chute a été brutale, tandis que les concentrations dans les eaux du bassin versant de la Seine ne semblent pas baisser de façon franche.

D'autre part notre étude fait apparaître, à travers notamment les analyses de feuilles d'arbres, la relative homogénéité de cette pollution à l'échelle du pays. Les résultats d'analyses d'air ou de plasma sanguin (Ministère de la Santé, 1989) vont dans le même sens.

Cette homogénéité est due à la présence de nombreuses sources de faible intensité et à leur dispersion rapide dans l'atmosphère. Cette dispersion rapide a été mise en évidence par des concentrations moyennes de seulement $1,6 \text{ ng.m}^{-3}$ à moins de 14 km de trois décharges contenant des PCB (Hermanson et Hites, 1989).

De même, Rapaport et Eisenreich (1988) montrent une réponse rapide dans le temps du réservoir atmosphérique à une diminution de la production des PCB et du lindane, par l'étude de l'accumulation de micropolluants organiques dans des tourbières.

Par contre, certains suivis sur le long terme montrent une stabilité dans l'évolution des PCB : le tableau 11 (p. 43) montre que les concentrations en PCB dans l'atmosphère des Grands Lacs n'ont pas diminué depuis les années 1970.

En effet, les expériences en mésocosme (travaux de Larsson, Cf. Larsson et Södergren, 1987) comme les modèles (Cf. Murphy *et al.*, 1983) montrent la possibilité d'un transfert sédiment --> eau --> air.

Les PCB peuvent donc circuler encore très longtemps dans l'environnement : Tateya *et al.* (1986) calculent que les teneurs dans les mammifères marins pourraient augmenter jusqu'à 2030 ou 2050 dans certaines régions du globe.

Pour résumer, on peut dire que le réservoir atmosphérique répond rapidement dans le temps et dans l'espace aux variations d'intensité des sources de PCB. D'autre part, les milieux soumis à l'influence directe d'une source peuvent voir leur niveau de contamination baisser si l'intensité de cette source baisse, tandis que celui d'autres milieux non soumis à une telle influence augmente (en fait, jusqu'à ce que tous les milieux soient à l'équilibre).

"L'expérience" de contamination globale par ces polluants est un modèle qu'il convient de bien connaître afin d'éviter sa répétition.