

Contamination de l'air par les contaminants organiques, bioindication et conséquences sur la contamination des sols

Elodie Moreau-Guigon^{1*}, Johnny Gaspéri^{2*}, Fabrice Alliot¹, Mathieu Cladière²,
Martine Blanchard¹, Marie-Jeanne Teil¹, Catherine Bourges¹, Annie Desportes¹,
Régis Moilleron² et Marc Chevreuil¹

1 : UMR Sisyphe, Université Paris et Marie Curie, Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place
Jussieu 75005 Paris - EPHE, Laboratoire Hydrologie Environnement.

2 : LEESU, Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech,
61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

* personne à contacter : elodie.moreau-guigon@upmc.fr, gasper@u-pec.fr

1 Introduction

L'objectif général du thème « Contaminations vues à grande échelle de temps » vise à comprendre la pression chimique pour une large gamme de polluants et sa dynamique sur de longues échelles de temps en différenciant les facteurs humains de ceux liés aux milieux physiques qui constituent le bassin. Il vise entre autres à évaluer les stocks de polluants pour différents compartiments, qu'il s'agisse du compartiment atmosphérique, des sols et du lit mineur ou majeur.

Cette étude se focalise sur la contamination du compartiment atmosphérique et sur les sols à large échelle spatiale. Si aujourd'hui certaines bases de données existent pour la qualité de l'air (typiquement celles d'Airparif sur les NO_x, les SO_x ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques – HAP) ou pour la contamination des sols (base de données Gis Sol sur les éléments traces métalliques, les HAP, les polychlorobiphényles - PCB, les dioxines et les pesticides organochlorés), la contamination de ces deux grands compartiments reste méconnue pour des molécules nouvellement suivies dans le cadre du PIREN-Seine comme les plastifiants (phtalates et bisphénol A), les tensio-actifs (alkylphénols) et les retardateurs de flamme polybromés (polybromodiphényléthers- PBDE).

Dans la continuité des travaux menés dans le cadre du PIREN-Seine (phases IV et V) sur la diffusion de composés organiques dans l'air ambiant, la qualité de l'air extérieur a été étudiée pour une large gamme de molécules (environ 60) pour 3 stations : une station parisienne (Paris 13^{ème}), une station péri-urbaine (Lognes -77) et une station en forêt de Fontainebleau (77). Cette étude a été menée pour partie dans le cadre du projet Endocrinair (contamination de l'air ambiant par les perturbateurs endocriniens en Ile-de-France et la caractérisation d'effets toxiques associés) du Programme National de Recherche sur les Perturbateurs Endocriniens (PNRPE). L'objectif était de déterminer, la répartition d'une large gamme de molécules entre les aérosols gazeux et particulaires et d'apprécier la variabilité spatio-temporelle de leurs niveaux de contamination. Ces campagnes ont été réalisées en collaboration avec le Pôle Etudes d'Airparif.

Parallèlement à ces investigations, les essais sur l'utilisation de végétaux (notamment des feuilles de Platane) comme bioindicateurs de la contamination gazeuse atmosphérique ont été poursuivis. Après les premiers tests effectués sur des feuilles de platanes du Jardin des Plantes (Paris 5^{ème}), 14 sites ont été échantillonnés en 2011 et en 2012 principalement en région parisienne.

Enfin, des sols répartis à travers la région Ile-de-France ont été recueillis. Ils ont été prélevés sur les mêmes sites que ceux étudiés dans le cadre du "PNRPE" et selon un axe sud-ouest / nord-est dans le but d'évaluer si les sols localisés sous le panache des vents dominants d'Ile-de-France étaient globalement plus contaminés. Une partie de ces sols sont issus d'une pédothèque constituée au leesu (Muresan et al. 2010). La dernière partie de ce travail décrit la contamination en micropolluants des sols et tente de

la relier à la contamination observée pour le compartiment atmosphérique.

2 Matériels et méthodes

2.1 Sites d'étude et campagnes d'échantillonnage

Concernant le compartiment atmosphérique, trois sites ont été équipés pour le suivi des concentrations en polluants dans l'air ambiant et dans les retombées atmosphériques totales. Les prélèvements sont effectués par une pompe comprenant une cartouche d'adsorbant (résine XAD) et d'un filtre en fibre de verre (porosité 0,7 µm). Les polluants sous forme particulaire sont piégés sur le filtre alors que les polluants gazeux sont retenus sur la résine. Les retombées totales sont collectées à l'aide d'un pluviomètre (0,36 m²) en inox et d'un bidon en aluminium de 25 L. Au cours de deux saisons contrastées (chaude et froide), trois prélèvements successifs de 2 semaines ont été réalisés, soit sur une période de 6 semaines. Les trois sites choisis correspondent à un milieu forestier (Fontainebleau) et deux milieux urbains (Lognes et Paris)

Pour la partie bioindication, 14 sites ont été échantillonnés en 2011 et en 2012: 5 dans Paris *intra-muros*, 5 en région parisienne, 2 sites en milieu rural et 2 sites en milieu forestier). Les feuilles de platane sont collectées en octobre-novembre juste avant leur chute. Elles accumulent les polluants sous forme gazeuse dans les cires de la cuticule tout au long de leur croissance, environ 8 mois. Ces feuilles permettent donc de donner une image de la qualité moyenne de l'air. Les prélèvements sont effectués sur au moins trois individus distants d'une dizaine de mètres. Les feuilles sont stockées dans des enveloppes en papier kraft jusqu'à leur traitement. Les feuilles sont d'abord lavées à l'eau courante puis à l'eau déminéralisée et séchées à température ambiante sur du papier Joseph et recouvertes d'une feuille d'aluminium. Une fois sèches, elles sont réduites en poudre à l'aide d'un robot ménager (bol et couvercle métallique) ou dans un micro-broyeur (Culatti). L'extraction est effectuée avec un mélange Hexane/Acetone (50/50) et est décrite dans le rapport 2011 (Moreau-Guigon et al. 2010).

Des sols répartis à travers la région Ile-de-France ont été collectés. Ils ont été prélevés sur les sites "PNRPE" et selon un axe Sud-Ouest / Nord-Est dans le but d'évaluer si les sols localisés sous le panache des vents dominants d'Ile-de-France étaient globalement plus contaminés. Afin de couvrir leur diversité, quatre sols ont été prélevés dans des zones urbaines denses, un en zone industrielle, trois en zones urbaines peu denses, deux dans des parcs, et enfin deux dans des sous-bois. Les sols ont été prélevés au moyen d'une tarière sur les dix premiers centimètres du sol. Dans l'objectif de s'affranchir de l'hétérogénéité spatiale des sols sur un même site, trois points situés dans un rayon de 10 mètres ont été échantillonnés et les prélèvements, homogénéisés. Le Tableau 1 récapitule les sols considérés (position et type de terrain).

Tableau 1 : Description des sols prélevés en Île-de-France

Sites	Latitudes	Longitudes	Description
Claye-Souilly	48°56'40.50"N	2°39'54.71"E	
Paris	48°51'44.67"N	2°19' 41.98"E	Zone urbaine denses ou industrielles
Villepinte	48°57'59.78"N	2°29'54.59"E	
ZI Mitry-Compans	49°00'10.20"N	2°37'49.29"E	
ZI Brice-sous-forêt	48°59'27.19"N	2°21'41.02"E	
Choisy-le-Roi	48°46'13.85"N	2°25'40.03"E	Zones résidentielles
Versailles	48°48'10.56"N	2°07'41.73"E	
Dammartin-en-Goële	49°03'21.13"N	2°41'00.28"E	
Pontoise	49°02'49.87"N	2°06'00.26"E	
St Germain-en-Laye	48°53'36.40"N	2°04'52.11"E	
Rambouillet	48°38'28.82"N	1°51'39.73"E	Forêts
Fontainebleau	48°30'09.19"N	2°28'09.27"E	

2.2 Polluants analysés et méthodes analytiques

La liste des composés étudiés pour l'air et les sols et leurs abréviations usuelles sont données dans le Tableau 2. Au total, 61 molécules ont été recherchées, en totalité ou en partie selon les campagnes de mesure.

Tableau 2 : Composés étudiés pour le compartiment atmosphérique et les sols

Familles	Lab et méthode	Liste des composés et abréviations
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 15 composés	EPHE	acénaphthylène (ACY), 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), indéno(cd)pyrène (IcdP), dibenzo(ah)anthracène (DahA), benzo(ghi)perylène (BghiP)
Phtalates 7 composés	EPHE	di-methyl phthalate (DMP), di-ethyl phthalate (DEP), di-isobutyl phthalate (DiBP), di-n-butyl phthalate (DnBP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-ethyl-hexyl phthalate (DEHP), di-n-octyl phthalate (DnOP)
Polychlorobiphényles (PCB) 19 congénères	EPHE	PCB28, PCB52, PCB77, PCB81, PCB101, PCB110, PCB105, PCB118, PCB153, PCB114, PCB138, PCB123, PCB126, PCB180, PCB156, PCB157, PCB167, PCB169, PCB189
Polybromodiphényléthers (PBDE) 8 congénères	EPHE LEESU	BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183, BDE 209
Alkylphénols et bisphénol A 8 composés	LEESU	bisphénol A (BPA) nonylphénols (NP), nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), nonylphénol diéthoxylé (NP2EO) octylphénols (OP), octylphénol monoéthoxylé (OP1EO), octylphénol diéthoxylé (OP2EO) acide nonylphénoxy acétique (NP1EC)
Autres 3 composés	EPHE	tétrabromobisphénol A (TBBPA), hexachlorobenzène (HCB) et pentachlorobenzène (PeCB)

Les différentes molécules ciblées sont dosées par chromatographie gazeuse ou liquide couplée à un spectromètre de masse simple ou en tandem. Toutes les molécules ont été quantifiées par étalonnage interne. Pour chaque famille, une ou plusieurs références bibliographiques sont disponibles pour le détail des protocoles analytiques (Tableau 3).

Tableau 3 : Méthodes analytiques des composés étudiés et références bibliographiques

Familles	Méthode	Références sur méthodes analytiques
HAP	GC-MS	Motelay-Massei 2004
Phtalates	GC-MS	Dargnat et al. 2009
PCB	GC-MSMS	Goutte et al. 2013
PBDE	GC-MSMS	Labadie et al. 2010
Bisphénol A	LC-MSMS	Cladière 2012
Alkylphénols	LC-MSMS	Cladière 2012

GC-MS = chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, GC-MSMS = chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem, LC-MSMS = chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem.

3 Résultats et discussion

3.1 Contamination de l'air ambiant

A l'exception du TBBPA, un retardateur de flamme qui a seulement pu être décelé sans être quantifié, tous les autres composés recherchés (phtalates, BPA, alkylphénols, PCB, PBDE, HCB, PeCB et HAP) ont toujours pu être quantifiés. Ces COSV sont également ubiquistes en milieu forestier (Fontainebleau) comme en centre urbain (Paris) ou en banlieue (Lognes) et cela pour chaque période de prélèvement.

Pour les PCB et les HAP, les résultats sont données en somme des 7 PCB indicateurs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) et en somme des 8 HAP de la norme d'émission (FTH, BaA, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA, BghiP).

3.1.1 Evolution temporelle de la contamination à Paris

Les phtalates, constituent le premier groupe de contaminants par ordre d'importance avec des concentrations de l'ordre de 10 à 100 ng m⁻³ (Figure 1). Ils sont suivis par les HAP, puis les alkylphénols avec des concentrations avoisinant 1 ng m⁻³. La contamination en BAP est beaucoup plus faible, avec des concentrations de l'ordre de 0,1 ng m⁻³. En dehors des HAP, dont les émissions sont plus élevées en saison froide avec le fonctionnement du chauffage urbain, les autres COSV présentent un cycle saisonnier marqué par des concentrations atmosphériques d'autant plus importantes que les températures sont élevées et les conditions météorologiques non dispersives. L'évolution saisonnière des concentrations été/hiver est plus marquée en milieu urbain pour des molécules volatiles, qui en sont principalement issues, tels les phtalates, avec une concentration totale moyenne à Paris de 150 ng m⁻³ en été qui chute à 16 ng m⁻³ en hiver. La variabilité des niveaux de concentration est plus ou moins importante suivant les années et la catégorie de molécules dont certaines comme les PCB ou l'HCB, peuvent être également émises lors de processus de combustion. Il en résulte que leur cycle d'émission est moins contrasté que celui de molécules dont l'importance de la volatilisation passive est liée à celles de l'insolation et de la température ambiante qui accroissent leurs pressions de vapeur saturante.

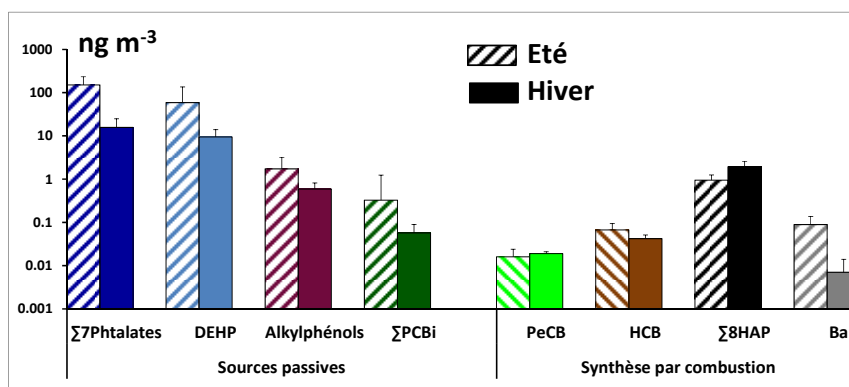


Figure 1 : Concentrations (ng m⁻³) des contaminants dans l'air total (moyenne ± SD) en été 2010 et en hiver 2010-2011 à Paris

3.1.1 Evolution spatiale de la contamination

Les niveaux de contaminations enregistrés à Fontainebleau sont plus faibles que ceux de Paris (Figure 2). Les concentrations en alkylphénols diminuent ainsi dans un rapport de 1 à 3 et celles en phtalates dans celui de 1 à 5. Par contre, pour les PCB, des polluants organiques persistants et d'origine plus diffuse, la différence n'est que de l'ordre d'un facteur 2.

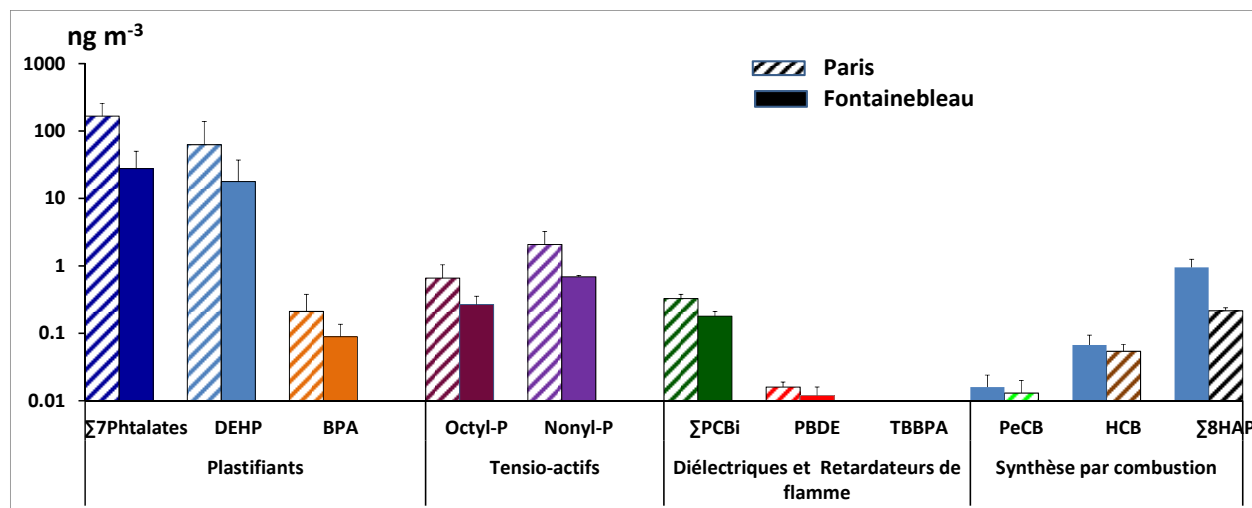


Figure 2 : Concentrations (ng m⁻³) des composés dans l'air total (moyenne ± SD) en été 2010, à Paris et à Fontainebleau

La contamination en COSV à la station de Lognes (77) est globalement inférieure à celle déterminée dans la capitale (Figure 6). La densité de population, premier paramètre d'influence d'émission de COSV en milieu urbain y est plus faible avec 4300 hab.km⁻² contre environ 20 000 hab.km⁻² pour "Paris *intra-muros*". Cependant, compte tenu de sa proximité avec Paris (20 km) et de sa situation en périphérie d'une agglomération particulièrement dense et importante, les ordres de grandeur de concentrations à Lognes sont similaires à ceux de Paris. Ces dernières y sont plus variables en étant équivalentes, voire supérieures, selon les conditions météorologiques. A titre d'exemple, la faible différence de contamination entre les stations de Lognes et de Paris vis-à-vis des HAP, peut s'expliquer non seulement par sa localisation en zone urbaine mais également par la présence de zones industrielles et par la délimitation du secteur d'étude par de grands axes de circulation, autoroutes et voies rapides. L'évolution de la contamination en HAP suit celle de Paris, avec un accroissement d'un facteur 2 au moins, en période de chauffage et une concentration totale qui augmente de 0,5 ng m⁻³ à 1,2 ng m⁻³.

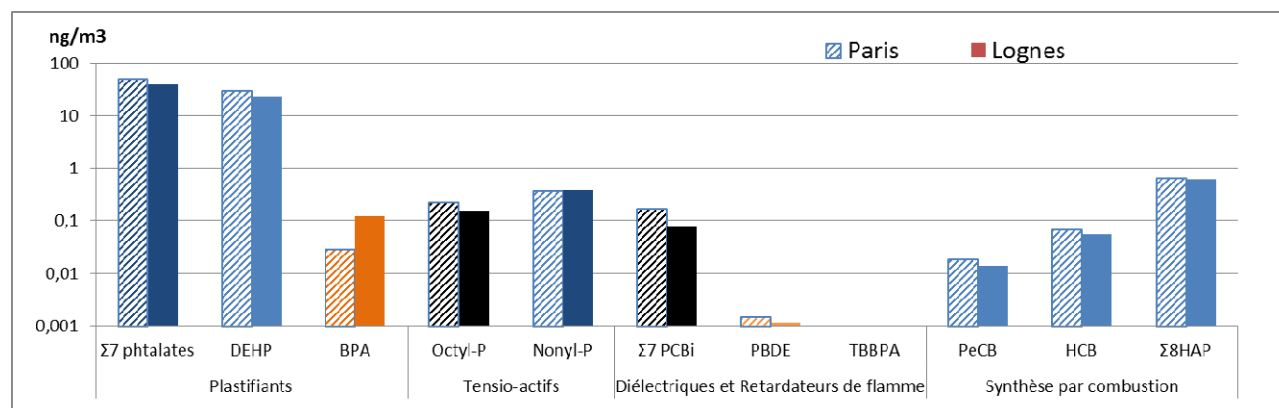


Figure 3 : Concentrations (ng m⁻³) des composés dans l'air total (moyenne ± SD) en été 2011, à Paris et à Lognes.

3.1.2 Répartition phase gazeuse / phase particulaire

Contrairement aux *a priori* concernant les COSV et leur mesure sur les seuls aérosols particulaires, il ressort qu'en dehors d'épisodes thermiques particulièrement froids et de périodes de fortes contamination en particules, la plupart des contaminants étudiés se trouvent être majoritairement présents dans la phase gazeuse de l'air ambiant. Ainsi, la proportion moyenne d'alkylphénols ou de PCB, n'est jamais inférieure à 75%, proportion qui peut atteindre plus de 90% lors de certaines

périodes. Cependant, d'autres composés comme le DEHP, voient leur distribution évoluer en faveur de la phase particulaire en saison froide jusqu'à 80%. De même, des HAP peu volatils comme le BaP, présent dans les deux phases en période estivale est davantage quantifié dans la phase particulaire en période hivernale. Toutefois, même si des températures élevées et de faibles concentrations en aérosols, constituent des éléments favorables à une répartition en faveur de la phase gazeuse, la détermination des conditions atmosphériques contrôlant cette répartition reste complexe. Cette dernière est en effet assujettie à d'autres paramètres environnementaux ou dépendants des activités humaines : nature et diamètre des aérosols particuliers, hygrométrie, processus d'émission etc.

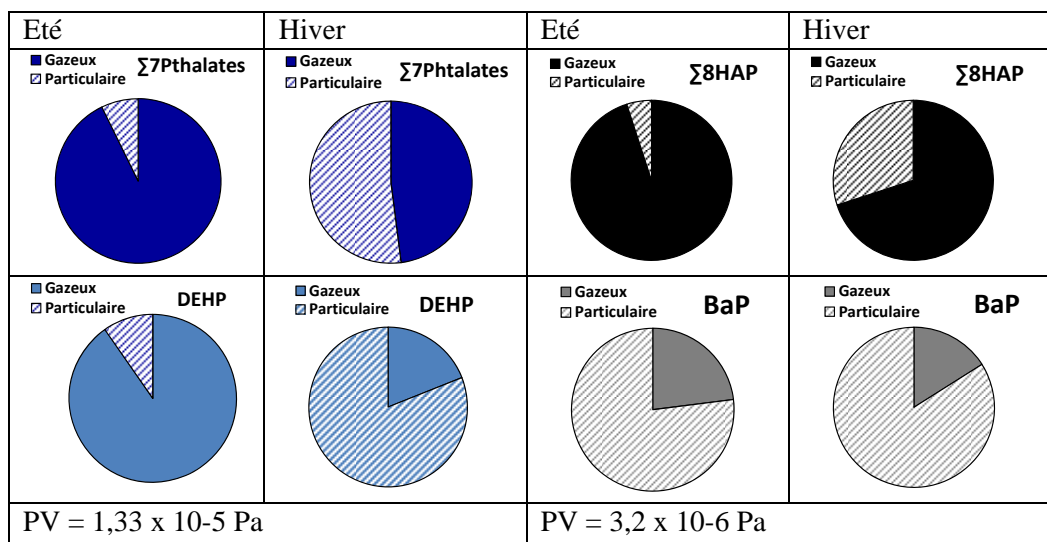


Figure 4 : Répartition des composés entre phase gazeuse et particulaire, en été et en hiver à Paris

3.1.3 La bio indication: les feuilles de platane

Les feuilles de platanes adsorbent les polluants gazeux dans les différentes formes de cires au sein de la cuticule. L'accumulation s'effectue tout au long de la croissance des feuilles, soit sur environ 8 mois. Elles permettent donc d'avoir une image de la qualité moyenne de l'air. Les teneurs décelées dans les feuilles ne peuvent pas néanmoins, être assimilées à une concentration gazeuse.

La Figure 5 présente les résultats pour les 14 sites. Les teneurs sont très variables en fonction des sites et des polluants. Le site de Jussieu est caractérisé par de fortes teneurs en PCB et PBDE. Ce site est un ancien site contaminé et se distingue très bien des platanes du Jardin des Plantes tout proche. Le site de la Porte de Bagnolet montre les plus fortes teneurs en HAP, ce qui est cohérent avec le trafic routier au voisinage. Les sites forestiers (Fontainebleau et Chambord) ont les plus faibles teneurs pour tous les polluants étudiés.

Concernant les PCB, nous avons effectué les premiers tests sur des feuilles de platanes issus du Jardin des Plantes. En 2010, les teneurs dans les feuilles étaient de 14ng/g, en 2011 celles-ci sont de 10 ng/g. Ces teneurs similaires indiquent que les feuilles donnent une image du bruit de fond en PCB sur ce site.

Les sites de Crépy-en-Valois et de Sainte-Geneviève-des-Bois ont la particularité d'avoir les plus fortes teneurs en phtalates.

Pour les parabènes, aucune variation spatiale ne semble être observée. Le profil de répartition des différents parabènes est en conforme aux différents usages : Methyl > Propyl > Ethyl > Buthyl

Les molécules présentes dans les feuilles sont des molécules principalement présente sous forme gazeuse : le PCB 52, le Phenanthrène et le Fluoranthène, ainsi que le DEP. Cela nous indique donc que les feuilles piègent bien les polluants en phase gazeuse (Bacci and Gaggi, 1985).

Les résultats sur la bioindication et la contamination de l'air ambiant sont cohérents. Le site de Paris présente les plus fortes teneurs, suivi par Lognes et Fontainebleau. Les phtalates sont les polluants les plus abondants, suivis par les HAP, les PCB et les PBDE. Cette répartition est similaire à celle mesurée pour les prélèvements d'air ambiant.

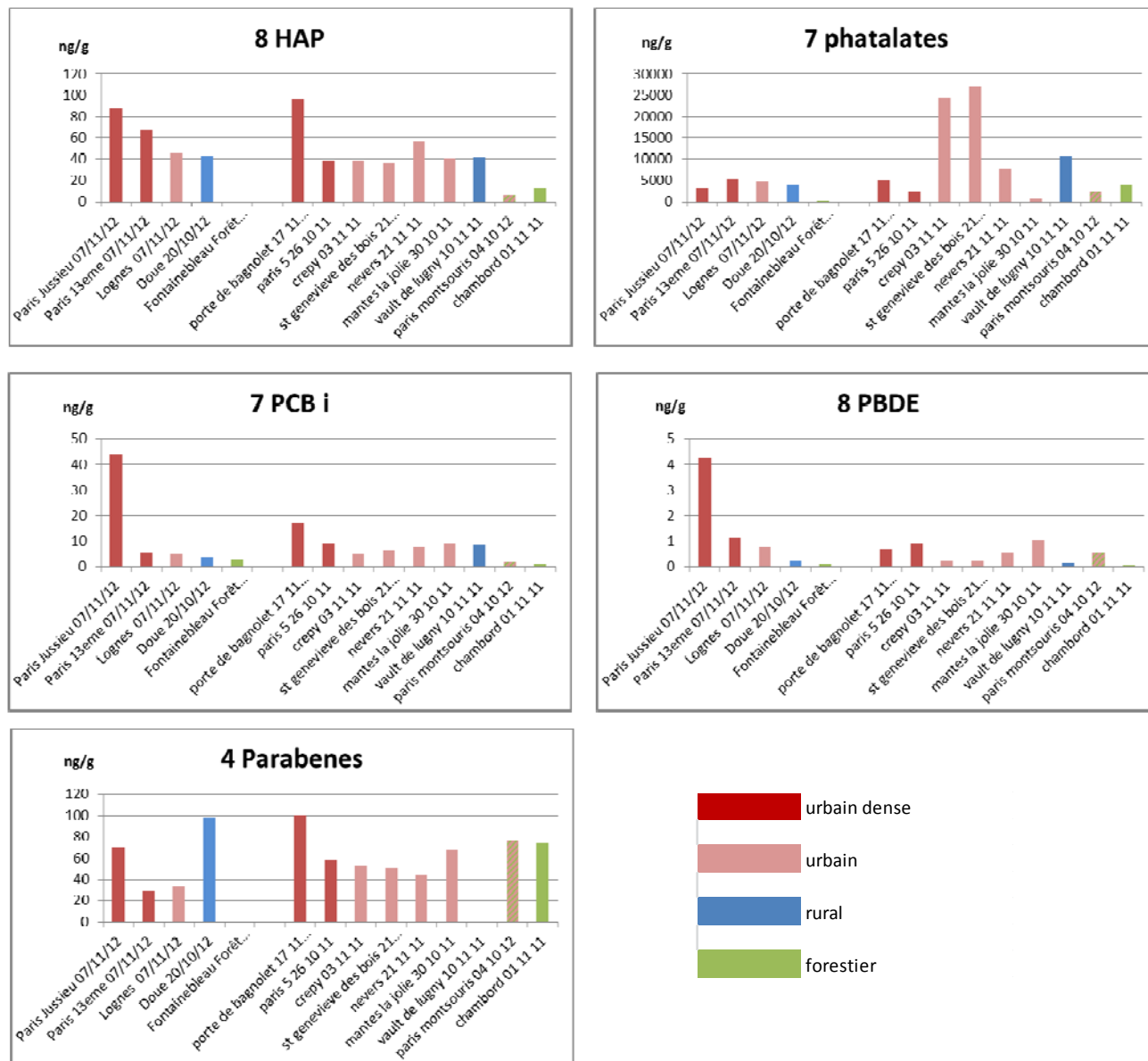


Figure 5 : teneurs en polluants dans les feuilles de platanes sur les 14 sites

3.2 Contamination des sols et lien avec les apports atmosphériques

3.2.1 Contaminations des sols

La contamination des sols en Ile-de-France par les alkylphénols (AP), les phtalates, les HAP, les PCB et les PBDE est illustrée Figure 6. Les teneurs sont exprimées en ng de polluants par g de sols en poids sec. Pour chaque famille, sont également représentés isolément plusieurs polluants représentatifs. Il s'agit typiquement du nonylphénol (NP) pour les alkylphénols, du DEHP pour les phtalates, du fluoranthène (FTH) pour les HAP, et du BDE-209 pour les PBDE. Pour les HAP, la somme totale et la

somme des 6 HAP de la norme française (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(cd)pyrène, benzo(ghi)perylène) sont indiquées. De même pour les PCB, la somme totale, la somme des 7 PCB de la norme française (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) et la somme des PCB « dioxin-like » (PCB 28, 33, 70, 77, 105, 118, 105 et 170) sont représentées.

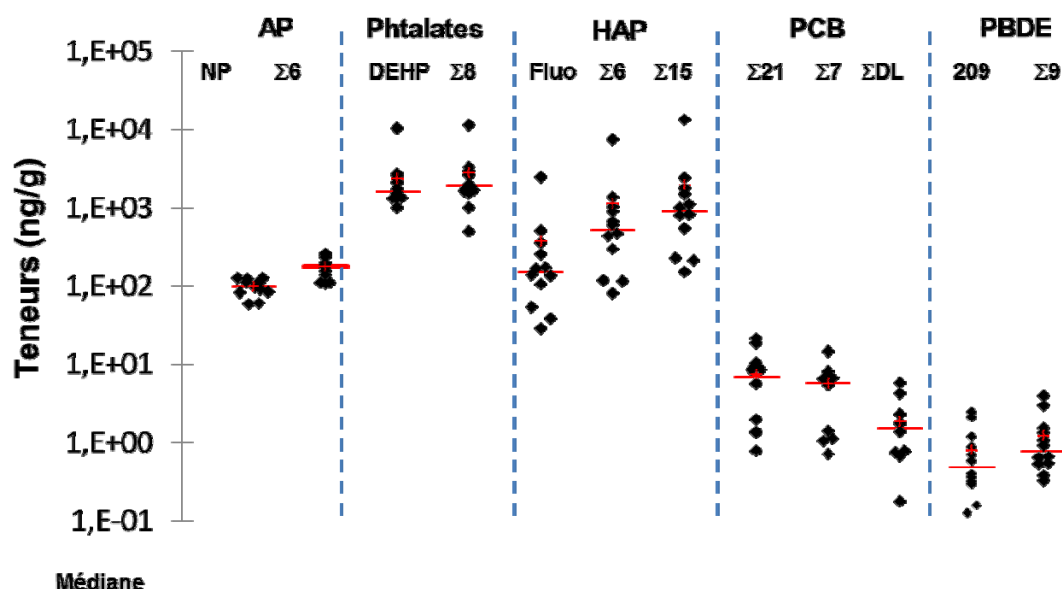


Figure 6 : Contamination en polluants organiques des 12 sols d'Ile-de-France

A l'image de la contamination du compartiment atmosphérique, la contamination des sols est caractérisée par la prédominance des phtalates (500 – 11 000 ng/g), suivie par les HAP (140 – 13 000 ng/g) et les AP (100-260 ng/g). Les PCB (<LD – 22 ng/g) et les PBDE (0,3 – 3,9 ng/g) présentent des niveaux de contamination bien plus faibles. Sur la base de nos analyses (n=12), les concentrations médianes ont été respectivement évaluées à 175 ng/g pour la somme des AP, 2 000 ng/g pour les phtalates, 902 ng/g pour les HAP, 7 ng/g pour les PCB, et 0,78 ng/g pour les PBDE. Alors que la contamination des sols par les AP ou les phtalates ne semble varier que faiblement ($d_{90}/d_{10} \approx 2$), les niveaux de contamination pour les HAP ($d_{90}/d_{10} \approx 11$), les PCB ($d_{90}/d_{10} \approx 20$) ou les PBDE ($d_{90}/d_{10} \approx 20$) évoluent d'un site à un autre plus fortement. Cette variabilité pourrait résulter d'émissions locales (typiquement celles de HAP liées au trafic automobile), de la composition ou de l'historique des sols. A ce jour, aucune relation n'a été observée entre ces contaminants et la composition en matière organique du sol.

Le Tableau 4 récapitule, de manière non exhaustive, les niveaux de contamination que l'on retrouve dans la littérature pour les différentes familles de polluants considérées.

Tableau 4 : Niveaux de contamination des sols - littérature

Famille	Type de sols	Niveau	Références
AP	Sols urbains (Suède)	NP (0,05 – 9 ng/g)	Sternbeck et al. 2003
	Sols variés (revue)	NP (10 – 1620 ng/g)	Berge et al. 2012
Phtalates	Sols urbains (Chine)	DEHP (200 – 7000 ng/g)	Hu et al. 2003
	Sols amendés (Danemark)	DEHP (30-40 ng/g)	Vikelsee et al. 2002
	Sols divers (Chine)	DEHP (2800 – 25000 ng/g)	(Cai et al., 2005)
HAP	Sols (France)	Σ16 (80 – 400 ng/g)	Villanneau et al. 2011
	Sols (France)	Σ16 (110 – 1300 ng/g)	Moreau-Guigon et al. 2011
	Sols (France)	FTH (<10 – 5300 ng/g)	Villanneau et al. 2011
PCB	Sols (France)	ΣPCB (0,5 – 17 ng/g)	Villanneau et al. 2011
	Sols (France)	ΣPCB (0,1 – 11 ng/g)	Motelay-Massei 2004
	Sols (France)	Σ7PCB (2,3 – 9,6 ng/g)	Moreau-Guigon et al. 2011
	Sols variés (revue)	ΣPCB (0,03 – 96 ng/g)	Meijer et al. 2003

PBDE	Sols variés (revue)	BDE-209 (0,6-4 ng/g)	Hassanin et al. 2004
	Sols divers (Chine)	BDE-209 (9-102 ng/g)	Zou et al. 2007
	Sols (France)	BDE-209 (<LD-1,51 ng/g)	Moreau-Guigon et al. 2011

De manière générale, les niveaux médians de contamination observés s'avèrent comparables aux niveaux que l'on peut rencontrer dans la littérature à l'échelle nationale ou internationale. Il faut cependant souligner que les niveaux rapportés dans la littérature varient fortement d'un pays à un autre, d'un type de sols à un autre ou par exemple, dans le cas des PCB, d'une année à une autre. De même, les fortes teneurs sur certains sites peuvent être comparables à certains maxima dans les diverses études.

Pour les HAP et les PCB, nos résultats se situent plutôt dans la gamme basse des teneurs reportées par le GIS sols (Villanneau et al. 2011 ou par Motelay *et al.* (2004) pour des sols urbains ou périurbains situés à l'écart des sites industriels de la basse vallée de la Seine.

Etant donné les variabilités observées, et sur la base des échantillons analysés (n=12), aucune relation n'a pu être mise en évidence entre contaminants, ou entre contaminants et matière organique. Aucune différence significative ne semble également apparaître avec l'occupation des sols (zones urbaines denses ou industrielles, zones résidentielles et forêts). De même, l'hypothèse selon laquelle les sols localisés sous le panache des vents dominants d'Ile-de-France étaient plus contaminés n'a pu être confirmée.

Pour les PBDE, des résultats complémentaires sont disponibles dans (Muresan et al. 2010).

3.2.2 Stocks dans les sols versus apports atmosphériques

L'objectif de cette section est de mettre en lien les flux atmosphériques et les stocks de polluants présents dans les sols. Pour cela, les différents flux atmosphériques mesurés dans le cadre des travaux PIREN-Seine ont été repris et un stock de polluants dans les sols a été évalué. De manière totalement arbitraire, ce stock a été évalué pour une épaisseur de sols de 1 cm d'une densité retenue de 2 000 kg/m³.

Le Tableau 5 présente pour chaque famille ou polluant emblématique, les flux atmosphériques (µg/m²/an), les teneurs médianes (ng/g) et les stocks de polluants (µg/m²). A l'aide de ce tableau, il apparaît assez clairement que les flux atmosphériques de NP, DEHP, HAP et PCB ne représentent qu'un très faible pourcentage du stock de polluants présents dans les sols. Selon la famille, les flux pourraient représenter entre 1 et 4 % du stock présent. Cette contribution relativement faible pourrait s'expliquer par 1) la rémanence de ces molécules dans les sols, 2) l'exposition du sol à travers les années et donc, à l'intégration de la pollution sur une période relativement longue, et 3) les émissions passées de ces molécules et les stocks importants constitués au cours des années.

Pour les PBDE, les flux atmosphériques pourraient contribuer à la hauteur de 20 à 40 % du stock de polluants. Il est toutefois nécessaire de mentionner que les flux atmosphériques comme le soulignent Tlili et al. (2012), varient fortement. La plus forte contribution des flux atmosphériques des PBDE au stock de polluants comparativement à d'autres molécules, pourrait découler de l'usage beaucoup plus récent des PBDE (dès 1980) et donc d'une accumulation moins marquée dans les sols.

Tableau 5 : Flux atmosphériques vs stocks de polluants dans le sol

	NP	DEHP	HAP (Σ6)	PCB (Σ7)	PBDE (Σ8)
Flux atmosphériques (µg/m²/an)	40 - 60	220 - 800	91	2,5 - 7,5	1,2 - 6,5
Références	Cladière 2012	Chevreuil et al. 2009	Chevreuil et al. 2009	Chevreuil et al. 2009	Tlili et al. 2012
Teneurs médianes (ng/g)	99	1 704	527	5,86	0,78
Stocks dans 1 cm (µg/m²)	1 989	34 082	10 534	117	16

4 Conclusions et perspectives

Cette étude s'est focalisée sur la contamination du compartiment atmosphérique et sur les sols à large échelle spatiale.

Dans la continuité des travaux menés dans le cadre du PIREN-Seine (phases IV et V) sur la diffusion de composés organiques dans l'air ambiant, la qualité de l'air extérieur a donc été étudiée pour une large gamme de molécules. Dans l'air, les phtalates sont les polluants les plus concentrés, suivis par les HAP, les PCB et les PBDE. On observe une variabilité temporelle des concentrations sur Paris. Les polluants, tels que les phtalates, sont plus concentrés en période estivale, indiquant une émission par volatilisation passive, alors que les HAP sont plus concentrés en période hivernale, en relation avec le chauffage domestique. Les sites présentent également une variabilité : Paris est le plus contaminé, suivi par Lognes et enfin, Fontainebleau.

Parallèlement à ces investigations, les essais sur l'utilisation de végétaux, notamment les feuilles de platane, comme bioindicateurs de la contamination gazeuse atmosphérique ont été poursuivis. Les résultats révèlent que les teneurs en polluants dans les feuilles de platane varient en fonction des sites et sont cohérentes avec les mesures dans l'air ambiant. Leur utilisation comme bioindicateur pourra permettre d'avoir une image de la contamination moyenne de l'air ambiant. Cette technique est simple à mettre en œuvre et sera testée sur les alkylphénols et sur les composés perfluorés. Pour les composés déjà testés, elle sera poursuivie à l'échelle de l'Ile de France élargie.

L'étude sur les sols a permis de déterminer leur contamination pour un large panel de polluants. A l'image de ce qui peut être observé pour l'air, la contamination dans les sols est caractérisée par une prédominance des phtalates, suivis par les alkylphénols et les HAP, tandis que les niveaux en PBDE et PCB sont nettement plus faibles. Les flux atmosphériques apparaissent relativement faibles par rapport au stock de polluants présent dans le premier centimètre de profondeur. Cette question ainsi que le rôle de ces apports devront désormais être mieux cernés.

5 Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier le PNRPE pour la réalisation du programme ENDOCRINAIR, Patrick Ansart pour l'aide logistique sur le site du GIS Oracle et Régis Moilleron pour la mise à disposition des sols IDF.

6 Bibliographie

- Bacci E. and Gaggi C., 1985. Polychlorinated biphenyls in plant foliage : translocation or volatilization from contaminated soils ?. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 35, 673-681.
- Berge A, Cladière M, Gasperi J, Coursimault A, Tassin B, Moilleron R (2012): Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 3798-3819
- Chevreuil M, Blanchard H, Dargnat C, Gasperi J, Gourlay C, Lorgeoux C, Moilleron R, Moreau E, Ollivon D, Teil MJ, Mouchel J (2009): La micropollution organique dans le bassin de la Seine. In: N°9 FP-S (Hrsg.), pp. 68 p
- Cladière M 2012: Flux et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin de la Seine, Thèse de l'Université Paris-Est, 251 p pp
- Dargnat C, Blanchard M, Chevreuil M, Teil MJ (2009): Occurrence of phthalate esters in the Seine River estuary (France). *Hydrological Processes* 23, 1192-1201
- Goutte A, Chevreuil M, Alliot F, Chastel O, Cherel Y, Eléaume M, Massé G (2013): PCBs, HCB, and PBDEs levels in an Antarctic marine ecosystem off Adélie Land: differential contamination between benthic and pelagic species. soumis à *Environmental Pollution*
- Hassanin A, Breivik K, Meijer SN, Steinnes E, Thomas GO, Jones KC (2004): PBDEs in European background soils: Levels and factors controlling their distribution. *Environmental Science & Technology* 38, 738-745
- Hu XY, Wen B, Shan XQ (2003): Survey of phthalate pollution in arable soils in China. *Journal of*

- Environmental Monitoring 5, 649-653
- Labadie P, Alliot F, Bourges C, Desportes A, Chevreuil M (2010): Determination of polybrominated diphenyl ethers in fish tissues by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry: Case study on European eel (*Anguilla anguilla*) from Mediterranean coastal lagoons. *Analytica Chimica Acta* In Press, Corrected Proof
- Meijer SN, Ockenden WA, Sweetman A, Breivik K, Grimalt JO, Jones KC (2003): Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications on sources and environmental processes. *Environmental Science & Technology* 37, 667-672
- Moreau-Guigon E, Blanchard H, Teil MJ, Desportes A, Bourges C, Alliot F, M. C (2010): Evaluation du platane comme bioindicateur de la contamination atmosphérique par les composés organiques semi volatils (COSV) : PCB, HAP, PBDE, Parabènes, phtalates et BPA. Rapport d'activité du programme PIREN Seine 2010, 8 p
- Moreau-Guigon E, Labadie P, Gasperi J, Blanchard M, Cladière M, Teil M, Tlili K, Desportes A, Bourges C, Alliot F, Lorgeoux C, Chevreuil M (2011): Diffusion de perturbateurs endocriniens par le compartiment atmosphérique et les amendements agricoles, contamination des sols et transferts hydriques : exemple des PCB, HAP, PBDE, alkylphénols, phtalates et du BPA., Rapport PIREN-Seine, synthèse 2007-2010, pp. 34
- Motelay-Massei A (2004): Distribution and spatioal trends of PAHs and PCBs in soil in the Seine River Basin, France. *Chemosphere* 55, 555-565
- Muresan, B., Lorgeoux, C., Gasperi, J. and Moilleron, R. (2010) Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: Case of Paris (France). *Water Science and Technology* 62(4), 822-828.
- Sternbeck J, Brorström-Lundén E, Remberger M, Kaj L, Palm A, Junedahl E, Cato I (2003): WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL B1538
- Tlili K, Labadie P, Alliot F, Bourges C, Desportes A, Chevreuil M (2012): Polybrominated Diphenyl Ether Dynamics in Ambient Air and Atmospheric Bulk/Wet Deposition in Downtown Paris (France). *Water Air and Soil Pollution* 223, 1543-1553
- Vikelsee J, Thomsen M, Carlsen L (2002): Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Science of the Total Environment* 296, 105-116
- Villanneau EJ, Saby NPA, Marchant BP, Jolivet CC, Boulonne L, Caria G, Barriuso E, Bispo A, Briand O, Arrouays D (2011): Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design? A case study in Northern France. *Science of the Total Environment* 409, 3719-3731
- Zou M-Y, Ran Y, Gong J, Maw B-X, Zeng EY (2007): Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate. *Environmental Science & Technology* 41, 8262-8267