

# Dépôts de polluants atmosphériques et impacts sur les écosystèmes

Christian Seigneur

Cerea

Laboratoire commun École des PontsParisTech / EDF R&D

Ce chapitre décrit d'abord les mécanismes qui mènent aux dépôts de polluants atmosphériques, soit par dépôts secs, soit par précipitation (dépôts humides). Les mécanismes de ré-émission de polluants déposés sont brièvement décrits. Ensuite, les principaux processus qui gouvernent le transfert des polluants dans un écosystème sont décrits. Finalement, les effets des dépôts de polluants atmosphériques sur les écosystèmes, le bâti et la santé sont présentés sous forme d'exemples pour les catégories de polluants atmosphériques suivants : l'ozone, les pluies acides, les composés azotés, les polluants organiques persistants et les métaux lourds.

## 1. Processus de dépôts et de ré-émissions des polluants atmosphériques

### 1.1 Dépôts humides

Les dépôts humides comprennent plusieurs processus et on distingue généralement les dépôts humides associés aux précipitations (pluie, neige, grêle) et les dépôts humides occultes associés à l'impact de gouttelettes de nuage sur une montagne ou la sédimentation de gouttelettes de brouillards. Les dépôts humides par précipitation sont dans l'ensemble les plus importants.

Lors d'une précipitation, deux processus principaux contribuent au dépôt humide. D'une part, des particules jouent le rôle de noyaux de condensation pour des gouttes de nuage (qui peuvent ensuite devenir des gouttes de pluie) et les polluants présents dans ces particules sont donc incorporés dans ces gouttes. D'autre part, des polluants gazeux ou particulaires sont captés par les gouttes de nuage ou de pluie dans le nuage. Les polluants gazeux sont captés par dissolution dans la phase aqueuse. Les polluants particulaires sont captés lorsque la particule entre en collision avec une goutte de nuage ou de pluie (voir processus de collision ci-dessous). Ces processus ont lieu dans le nuage et sont généralement considérés comme constituant le « rain-out ».

Par ailleurs, la précipitation va lessiver une partie des polluants présents entre la surface terrestre et la base du nuage. Ce lessivage a lieu pour les polluants gazeux qui sont solubles dans l'eau et pour les particules qui entrent en collision avec les gouttes de pluie. Plus un polluant gazeux est soluble, mieux il sera lessivé. Pour les particules, les collisions avec les gouttes de pluie peuvent résulter d'une diffusion brownienne des particules (le processus le plus important pour les particules ultra fines, c'est-à-dire celles de moins de 0,1 micron de diamètre environ), d'un impact par interception d'une particule par une goutte (ce processus qui est fonction de la taille de la particule domine pour les particules entre environ 0,1 et 1 micron) ou d'un impact par inertie (ce processus qui dépend de la masse de la particule domine pour les particules de taille environ supérieure à 1 micron). Dans le cas de l'impact par inertie, une particule légère suivra plus facilement l'écoulement du fluide autour d'une goutte de pluie alors qu'une particule lourde pourrait ne pas pouvoir totalement contourner la goutte et donc entrer en collision avec cette goutte. Dans le cas de l'impact par interception, une particule petite a une plus grande probabilité de ne pas entrer en contact avec une goutte

qu'une particule plus grande. L'efficacité de collection par une goutte de pluie est minimale pour les particules fines (environ celles qui ont un diamètre entre 0,1 micron et 2,5 microns) comparé à celles des particules ultra fines (diamètre de moins de 0,1 micron) et des particules grossières (diamètre de plus de 2,5 microns). Ce processus de lessivage sous le nuage précipitant est généralement appelé le « wash-out ». L'efficacité de ce lessivage peut être représentée quantitativement par un coefficient de lessivage (qui peut être calculé de façon théorique ou estimé de façon empirique). Ce coefficient de lessivage dépend donc de la solubilité des polluants gazeux et de la taille et de la masse volumique des particules ; il dépend aussi de l'intensité de la précipitation.

## 1.2 Dépôts secs

Les polluants atmosphériques peuvent se déposer sur les surfaces bâties, la végétation, les sols et les eaux de surface par des processus « secs », c'est-à-dire des processus qui ne dépendent pas de précipitations. Les processus fondamentaux qui mènent à des dépôts secs sont la sédimentation, les impacts par inertie ou interception et la diffusion. Les trois premiers mécanismes concernent seulement les particules alors que la diffusion concerne les polluants gazeux et particulaires.

La sédimentation correspond à l'effet de la gravité terrestre sur les particules. Toutes les particules, quelle que soit leur taille, sont soumises à la sédimentation. Cependant, seules les particules grossières, celles qui ont un diamètre supérieur à environ 10 microns ( $PM_{10}$ ), ont une vitesse de sédimentation suffisante pour que le processus de sédimentation devienne commensurable avec celui d'impact par inertie (pour des particules de quelques dizaines de microns, la sédimentation est le processus dominant). En effet, la vitesse finale de chute d'une particule résulte de l'équilibre entre la force de gravité et la force de friction de la particule dans l'air. Cet équilibre est représenté mathématiquement par la loi de Stokes. Par exemple une particule sphérique de 10 microns et de masse volumique de  $1 \text{ g/cm}^3$  a une vitesse de sédimentation d'environ 0,3 cm/s.

La diffusion d'un gaz ou d'une particule de l'atmosphère vers une surface est généralement décomposée en plusieurs étapes. Pour tous les polluants (gazeux et particulaires), on considère deux étapes qui correspondent, premièrement, au transfert de l'atmosphère vers la surface par la turbulence atmosphérique, et deuxièmement, au transfert du polluant dans une couche très fine en contact avec la surface. Cette couche est peu affectée par la turbulence atmosphérique et est donc considérée comme étant en régime quasi-laminaire. Le transfert dans cette couche de surface a lieu par diffusion (ou par impact par inertie pour les particules). Pour les particules, on considère qu'elles se déposent une fois au contact de la surface (un coefficient de rebond peut être utilisé dans certains cas). Pour les gaz, une dernière étape a lieu à la surface qui détermine le taux de dépôt du polluant soit par adsorption sur la surface, absorption dans la surface (par exemple dissolution dans l'eau) ou réaction sur la surface (on peut aussi considérer une combinaison d'adsorption ou absorption suivie d'une réaction). Le processus d'impact par inertie est particulièrement important pour les dépôts sur des surfaces à géométrie compliquée telles que la végétation et pour des particules de taille entre 1 et 10 microns (l'impact par inertie est fonction de la masse de la particule).

Cette série de processus qui constituent l'ensemble du processus de dépôt sec peut être représenté comme une série de résistances au transport (par analogie à un circuit électrique). La première étape est associée à une résistance aérodynamique. Cette résistance au transfert est élevée dans une atmosphère stable où la dispersion turbulente est faible ; elle est faible

dans une atmosphère instable où la dispersion turbulente est importante et peut donc transporter de manière efficace les polluants vers la surface. La deuxième étape est associée à une résistance de diffusion. Cette résistance dépend principalement du coefficient de diffusion moléculaire du polluant gazeux. Les coefficients de diffusion moléculaire des gaz dépendent des propriétés physico-chimiques de la molécule en question, mais ils varient dans une fourchette assez étroite. Par exemple le coefficient de diffusion du monoxyde de carbone (CO) dans l'air de l'ordre de  $0,12 \text{ cm}^2/\text{s}$ , celui de l'ozone ( $\text{O}_3$ ) est  $0,14 \text{ cm}^2/\text{s}$  et celui du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) est aussi  $0,14 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Pour une particule, le transfert dans la couche de surface dépend de la diffusion brownienne, de l'inertie, de l'interception et de la sédimentation des particules. Le coefficient de diffusion brownienne d'une particule décroît avec la taille de la particule alors que les vitesses de transfert par inertie et sédimentation croissent avec la taille (ou la masse) de la particule. Les particules ultrafines (celles qui ont un diamètre inférieur à  $0,1$  micron) et les particules grossières (celles qui ont un diamètre supérieur à  $2,5$  microns) ont des résistances de dépôt plus faibles que celles des particules fines (celles qui ont un diamètre inférieur à  $2,5$  microns mais supérieur à  $0,1$  micron) car les particules ultra fines sont déposées par diffusion brownienne et les particules grossières par inertie et sédimentation. Pour les polluants gazeux, on ajoute une troisième résistance qui correspond au transfert de la molécule de l'air à la surface, la résistance de surface. La résistance totale au dépôt est simplement la somme de ces deux ou trois résistances. Elle est exprimée en s/m. La vitesse de dépôt sec est l'inverse de la résistance et elle est exprimée en m/s. Pour les particules, il faut combiner la vitesse de dépôt sec par diffusion et la vitesse de sédimentation.

Les vitesses de dépôt sec varient selon les polluants (molécules gazeuses et particules de différentes tailles), les conditions météorologiques (qui affectent la turbulence) et le type de surface (sol, végétation, bâti, eau...). Une espèce très soluble comme l'acide nitrique peut avoir une vitesse de dépôt de plusieurs cm/s pendant la journée (c'est-à-dire quand la turbulence atmosphérique est importante). Des particules fines auront une vitesse de dépôt de l'ordre de  $0,1 \text{ cm/s}$  pendant la journée. Pendant la nuit, les conditions atmosphériques stables peuvent réduire les vitesses de dépôt d'un ordre de grandeur ou plus. En général, les vitesses de dépôt sont plus élevées en milieu forestier qu'en rase campagne car, pour une même superficie au sol, la surface des feuilles des arbres est beaucoup plus importante que la surface du sol.

### **1.3 Ré-émissions de polluants déposés**

Certains polluants qui ont été déposés sur une surface peuvent être ré-émis dans l'atmosphère. Il est important de prendre en compte ces processus de ré-émission si l'on veut établir un bilan net du transfert des polluants de l'atmosphère vers un écosystème.

Ce processus de ré-émission peut prendre plusieurs formes. Dans sa forme la plus simple, le polluant est ré-émis sous la même forme que celle qu'il avait lors de son dépôt. Des polluants semi-volatils tels que les polluants organiques persistants sont plus ou moins volatils selon que la température ambiante est plus ou moins élevée. Ils se déposeront donc plus facilement lorsque la température est basse (par exemple sous forme particulaire), mais pourront être ré-émis (par exemple sous forme gazeuse) lorsque la température s'élèvera de nouveau. Une succession de dépôts et de ré-émissions d'un polluant semi-volatile est parfois appelé « l'effet sauterelle » car le polluant peut ainsi parcourir de très grandes distances (plusieurs milliers de kilomètres) en faisant plusieurs « sauts » successifs dans l'atmosphère.

Des poussières qui ont été déposées peuvent aussi être remises en suspension, soit sous l'effet du vent (re-suspension éolienne), soit sous l'effet d'une perturbation anthropique (par exemple activités agricoles ou trafic routier).

La ré-émission d'un polluant peut aussi avoir lieu après transformation chimique. C'est le cas par exemple pour l'émission d'oxydes d'azote (NO et N<sub>2</sub>O) qui sont émis des sols après dénitrification de composés tels que des nitrates ou l'ammoniac. C'est aussi le cas pour le mercure qui peut se déposer sous forme de mercure oxydé gazeux (par exemple le chlorure de mercure qui est très soluble) et, après réduction dans le sol ou en milieu aquatique, peut être ré-émis sous forme de mercure élémentaire (cette forme de mercure étant très insoluble dans l'eau est très volatile).

## **2. Destin et transport multi-milieux des polluants atmosphériques**

Le calcul des dépôts de polluants atmosphériques donne le flux de polluants qui entre dans un milieu autre que l'atmosphère (sol, végétation, eaux de surface...). Une fois dans cet autre milieu, les polluants poursuivent leur transport et transformations. Ils peuvent contaminer cet autre milieu sous leur forme atmosphérique (par exemple les pluies acides) ou ne le contaminer qu'après avoir subi des transformations (par exemple le mercure). Dans les deux cas, l'impact de ces polluants requiert une compréhension des processus qui gouvernent le transfert des polluants vers le récepteur sensible. Des modèles de destin et transport (équivalents aux modèles de chimie-transport pour le cycle des polluants dans l'atmosphère) sont utilisés pour calculer les concentrations de ces polluants dans les autres milieux. Ces modèles peuvent représenter les différents processus physiques et chimiques de façon détaillée ou être fondés sur des relations mathématiques simples.

## **3. Impacts des dépôts de polluants atmosphériques sur les écosystèmes, le bâti et la santé**

### **3.1 L'ozone**

L'ozone est un polluant qui a des effets néfastes sur la santé humaine (voir chapitre « Effets sanitaires ») ; il a aussi des effets néfastes sur la végétation. Ces effets peuvent être particulièrement significatifs pour certaines récoltes et peuvent donc se traduire par des impacts économiques liés à des diminutions des rendements agricoles. Ils peuvent aussi affecter les forêts comme c'est le cas en Californie.

Les premiers symptômes de dépôt d'ozone néfaste apparaissent sur la surface supérieure des feuilles ; ils sont plus importants sur les feuilles les plus exposées à la lumière. Les effets varient selon les essences de feuillus, de conifères et de cultures : les principaux symptômes sont une décoloration des feuilles exposées à la lumière (chlorose, « photobleaching »), des petites tâches sur la surface des feuilles (« stippling », « mottling ») ou une coloration brune sur les parties supérieures des feuilles (« bronzing »).

Le mécanisme qui mène à ces effets peut être résumé de la façon suivante. L'ozone est absorbé par les stomates de la plante, puis réagit avec des molécules organiques, telles que l'isoprène et l'éthylène, présentes dans le fluide végétal extra-cellulaire. Des composés organiques oxydants sont formés, qui réagissent alors avec les protéines des membranes cellulaires de la plante. Cette détérioration des membranes mène aux effets visibles d'une exposition de végétaux à des concentrations d'ozone élevées. Par ailleurs, d'autres effets

secondaires peuvent se produire, tels qu'une réduction de la fixation du CO<sub>2</sub> (soit par perturbation de la fonction enzymatique, soit par dommage des stomates). La perturbation de la photosynthèse du végétal mène à un vieillissement précoce des feuilles et à une diminution des rapports racines/jeunes pousses et graines/biomasse. Par conséquent, une diminution du rendement en graines ou en feuillage sain s'ensuit.

L'exposition de la végétation à l'ozone est quantifiée au moyen de la fonction « AOT40 » (« Accumulated ozone exposure over a threshold of 40 ppb ») qui correspond à l'exposition cumulée du végétal aux concentrations d'ozone supérieure à 40 ppb pendant les heures de la journée sur une période de 3 mois (mai à juillet) pour les cultures et de 6 mois (avril à septembre) pour les arbres. Des valeurs seuil d'AOT40 de 3 000 ppb.h sur trois mois pour les cultures et de 10 000 ppb.h sur six mois pour les arbres ont été proposées par l'Union Européenne.

### 3.2 Les pluies acides

L'acidité de l'eau est représentée sur une échelle logarithmique par le pH. Le pH est la valeur négative du logarithme à base 10 de l'activité du proton H<sup>+</sup>.

$$\text{pH} = -\log(\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+])$$

Pour une solution qui n'est pas très concentrée en espèces chimiques autres que l'eau, on peut faire l'approximation d'une solution idéale et le coefficient d'activité  $\gamma_{\text{H}^+}$  est alors égal à 1. Le pH est alors relié directement à la concentration des ions hydrogène.

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+])$$

L'eau pure a un pH neutre de 7, puisque les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> sont présents en concentrations identiques.



où M est l'unité mole par litre. Donc,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-7}) = 7$$

Cependant, l'eau liquide dans l'atmosphère n'a pas un pH neutre de 7, même en l'absence de pollution. En effet, le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) présent naturellement dans l'atmosphère est un acide faible en solution aqueuse (c'est-à-dire que l'acide H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, formé à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, ne se dissocie pas complètement dans l'eau mais ne donne qu'une dissociation partielle menant à H<sup>+</sup> et des ions bicarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Pour une concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> de 380 ppm (parties par million), c'est-à-dire 380 x 10<sup>-6</sup> atm, le calcul du pH d'une goutte de nuage ou de pluie avec une telle concentration de CO<sub>2</sub> donne un pH de 5,6. Une pluie acide est donc une pluie dont le pH est inférieur à 5,6.

Les espèces chimiques qui mènent à des pluies acides sont des acides forts (c'est-à-dire qu'ils se dissocient complètement dans l'eau en ions H<sup>+</sup> et anions). Dans l'atmosphère, les principaux acides forts sont l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et l'acide

chlorhydrique (HCl). La découverte des pluies acides remonte au début de l'ère industrielle. Si les références originales données dans la littérature anglo-saxonne sont principalement les publications de Smith (R.A. Smith, « On the air and rain of Manchester », *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, Series 2*, **10**, 207-217, 1852 ; *Air and rain : the beginnings of a chemical climatology*, Longmans Green, Londres, Royaume Uni, 1872), la première publication scientifique sur le sujet est due à un pharmacien français (M. Ducros, « Observation d'une pluie acide », *J. Pharmacie Chimie Série 3*, **7**, 273-277, 1845) qui suggérait une acidité de la pluie due à l'acide nitrique (résultant par exemple de la production d'oxydes d'azote lors d'orages). Une ré-analyse des données de Smith sur les pluies dans la région de Manchester suggère que l'acidité y était principalement due à HCl. Il est possible que la combustion du charbon dans cette région ait mené à de fortes concentrations en HCl dans l'atmosphère (le chlore est un des composés présents dans le charbon et il est émis principalement sous forme d'HCl lors de la combustion du charbon).

Il convient de noter que la pollution intitulée « pluies acides » recouvrent en réalité des dépôts secs (par exemple les particules de sulfate et l'acide nitrique gazeux se déposent sur les surfaces) et des dépôts humides. Par ailleurs, les dépôts humides comprennent non seulement les pluies mais aussi les chutes de neige et de grêle et les dépôts humides occultes. Donc, le terme scientifique correct est « dépôts acides » plutôt que « pluies acides ».

Dans les années 70, des régions telles que la Scandinavie et le Canada observèrent des modifications significatives dans leurs lacs avec une baisse inquiétante des concentrations de poissons. Par ailleurs, certaines forêts telles que la Forêt Noire en Allemagne montrèrent des signes importants de déclin. Une analyse des causes de ces évolutions environnementales montra que le pH des lacs avait baissé (acidification des lacs). Dans les forêts, l'acidité des pluies avait mené à une modification de la chimie des sols avec une modification des équilibres chimiques des diverses espèces minérales. En particulier, des espèces telles que le magnésium (Mg) et le calcium (Ca) qui sont des éléments nutritifs pour la végétation devenaient des ions solubles et étaient lessivés par les pluies (et donc n'étaient plus disponibles pour être captés par les racines des arbres). Par ailleurs, des éléments toxiques pour la végétation tels que l'aluminium (Al) devenaient disponibles et étaient absorbés par les racines. Ces différents effets menèrent donc à la mort de grands nombres d'arbres de certaines régions forestières. Les principaux acides responsables de cette acidification des lacs et des sols furent identifiés comme étant l'acide sulfurique et l'acide nitrique.

Ces acides ne sont pas émis dans l'atmosphère en quantités significatives mais sont formés dans l'atmosphère par oxydation de polluants émis dans l'atmosphère :



Les acides sulfurique et nitrique sont donc des polluants secondaires puisqu'ils sont formés dans l'atmosphère à partir de précurseurs – les polluants primaires – qui sont émis dans l'atmosphère.

Le soufre est présent dans le charbon, le pétrole et différents minerais. Il est donc émis sous forme de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) lors de la combustion du charbon (centrales électriques, chauffage résidentiel...), des produits dérivés du pétrole (fioul, gazole...) et d'activités sidérurgiques. Les oxydes d'azote (monoxyde d'azote, NO, et dioxyde d'azote, NO<sub>2</sub>) sont

émis lors de tous les processus de combustion car l'azote ( $N_2$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ) de l'air se recombinaient aux hautes températures lors de la combustion. (On parle de  $NO_x$  pour l'ensemble de  $NO$  et  $NO_2$ .) Comme il faut un certain temps pour que ces polluants primaires soient oxydés en acides, la pollution des pluies acides est une pollution qui couvre de longues distances (plusieurs centaines de kilomètres). Il faut aussi noter qu'il existe des sources naturelles de  $SO_2$  et de  $NO_x$ . Les éruptions volcaniques mènent à des émissions significatives de  $SO_2$ . Les océans émettent du diméthyle de soufre qui s'oxyde lentement en  $SO_2$ . Les sols émettent des oxydes d'azote ( $NO_x$  et aussi du protoxyde d'azote,  $N_2O$ , un gaz à effet de serre). La foudre produit des  $NO_x$  dans les hautes couches de l'atmosphère. Les tableaux 1 et 2 résument les principales catégories de sources de  $SO_2$  et  $NO_x$ .

Un autre effet des pluies acides est la détérioration du bâti. Certaines pierres sont de type calcaire (y compris le tuffeau et certains marbres). Ce calcaire qui est du carbonate de calcium réagit par exemple avec l'acide sulfurique pour donner du sulfate de calcium (gypse). Cette réaction mène à une modification de l'intégrité de la pierre (qui n'est donc plus homogène dans sa composition minérale) et un effritement de la pierre.

Les émissions de  $SO_2$  et de  $NO_x$  ont donc été réglementées dans les années 80 afin de limiter les pluies acides. Les réglementations pour le  $SO_2$  ont ciblé principalement les centrales électriques à charbon, la sidérurgie et les teneurs en soufre dans le fioul et le gazole. Les réglementations pour les  $NO_x$  ont principalement été motivées par la contribution des  $NO_x$  à la formation d'ozone ; elles ont ciblé entre autres les émissions du trafic routier, des raffineries et des centrales électriques. Un suivi des dépôts de sulfate et de nitrate ainsi que du pH des pluies a démontré que ces réglementations ont été efficaces pour la diminution des pluies acides en aval de ces sources. La plupart des lacs et des sols ont donc vu leur pH remonter vers des valeurs moins acides. Cependant, certains écosystèmes retrouvent des pH plus élevés plus rapidement que d'autres selon les particularités physico-chimiques de leur écosystème. Malgré tout, il semble que dans l'ensemble, les politiques publiques environnementales pour la réduction des émissions de  $SO_2$  et  $NO_x$  ont été efficaces en Amérique du Nord et en Europe et que les écosystèmes affectés dans les années 70 ont maintenant retrouvé des conditions meilleures et, dans certains cas, presque équivalentes à leur conditions initiales. Cependant, le problème des pluies acides semble être maintenant présent en Asie à cause de la croissance industrielle rapide des années passées.

### **3.3 Les polluants azotés**

La végétation a besoin d'azote pour sa croissance. De façon naturelle, les végétaux « fixent » l'azote de l'atmosphère et des sols. L'agriculture utilise des engrais azotés (par exemple nitrate d'ammonium) pour augmenter les rendements de certaines cultures. Une augmentation trop importante des composés azotés dans le milieu aquatique mène aussi à une augmentation de la végétation aquatique. Cette augmentation de la végétation en surface mène à une diminution de la quantité de lumière qui peut atteindre les couches basses de la colonne d'eau. Cette diminution de rayonnement a un effet néfaste sur la photosynthèse des plantes qui utilise le rayonnement pour produire de l'oxygène à partir de dioxyde de carbone. La baisse de production d'oxygène mène à des conditions anoxiques (c'est-à-dire sans oxygène). Une baisse des concentrations d'organismes vivants (phytoplancton, zooplancton) s'ensuit, faute de suffisamment d'oxygène dans les basses couches du lac ou de la rivière. Ce phénomène lié à une augmentation des apports azotés s'appelle l'eutrophisation. Ses conséquences sont une augmentation de la végétation en surface et une diminution de la vie aquatique dans les zones plus profondes.

Les principaux dépôts atmosphériques azotés sont l'acide nitrique (qui est aussi un contributeur des pluies acides) et l'ammoniac. (Les oxydes d'azotes, NO<sub>x</sub>, sont assez peu solubles dans l'eau et ont par conséquent des contributions aux dépôts secs et humides qui sont faibles ; les nitrates organiques contribuent de façon similaire aux NO<sub>x</sub> et donc significativement moins que l'acide nitrique et l'ammoniac.) Les sources anthropiques des précurseurs (NO<sub>x</sub>) de l'acide nitrique ont été mentionnées dans le chapitre précédent sur les pluies acides. Les sources principales de l'ammoniac atmosphérique sont les activités agricoles : d'une part l'utilisation d'engrais pour les cultures et d'autre part l'élevage. Les tableaux 2 et 3 résumant les principales catégories de sources pour les oxydes d'azote et l'ammoniac atmosphériques.

### 3.4 Les polluants organiques persistants

Les polluants organiques persistants regroupent un grand nombre d'espèces organiques qui, d'une part, ont des effets néfastes sur la santé humaine et pour beaucoup de ces espèces, des effets néfastes sur la faune, et qui, d'autre part, ne sont pas dégradés rapidement dans l'environnement. Les problèmes environnementaux liés aux POPs ont été révélés au grand public par le livre de Rachel Carson intitulé "Silent Spring" (le printemps silencieux), publié en 1962. Dans ce livre, elle faisait un lien entre l'utilisation de pesticides tels que le DDT et la diminution des populations de certaines espèces d'oiseaux (d'où le printemps silencieux qui résulterait de l'absence d'oiseaux). Des études scientifiques ont été conduites ensuite pour documenter de façon quantitative ce que Rachel Carson avait identifié comme un problème environnemental majeur. Parmi les premières publications scientifiques établissant un lien entre certains POPs et des effets néfastes sur des écosystèmes, on peut citer celles de Radcliffe et de Prest et al. (D.A. Ratcliffe, « Decrease in eggshell weight in certain birds of prey », *Nature*, **215**, 208-210, 1967 ; I. Prest, D.J. Jefferies, N.W. Moore, « Polychlorinated biphenyls in wild birds in Britain and their avian toxicity », *Environ. Pollut.*, **1**, 3-26, 1970) .

La convention de Stockholm a identifié douze POPs ou catégories de POPs dont les émissions doivent être réduites. Cette convention a été signée par plusieurs pays et elle a été reprise par exemple par l'Union Européenne. Ces polluants incluent plusieurs insecticides, un fongicide, les polychlorures biphényles (des composés ayant des propriétés diélectriques intéressantes, qui sont utilisés dans les transformateurs électriques) et les dioxines et furannes (des composés produits lors de la combustion de déchets principalement). D'autres POPs incluent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) émis par les procédés de combustion (par exemple les véhicules diesel et à essence).

La plupart des POPs sont des composés semi-volatils ou non-volatils. Seuls quelques POPs sont totalement volatils à des températures et pressions atmosphériques ambiantes (par exemple le naphthalène). Les POPs qui ont les poids moléculaires les plus élevés seront non-volatils et seront donc émis en phase particulaire. Un grand nombre de POPs ont des pressions de vapeur saturante telles qu'ils se distribuent entre la phase gazeuse et la phase particulaire aux températures et pressions ambiantes. Ce caractère semi-volatile des POPs mène à ce que l'on appelle "l'effet sauterelle" (voir le chapitre sur les ré-émissions plus haut). La pollution par les POPs peut donc être une pollution à longue distance à cause de cet effet sauterelle.

Les POPs ont des effets néfastes sur l'environnement car ils ont tendance à se concentrer dans la chaîne alimentaire. Ils sont présents à des concentrations de fond très faibles dans l'atmosphère (de l'ordre de 10<sup>-12</sup> atm). Cependant, une fois transférés dans un autre milieu, ils



peuvent se concentrer par bioconcentration, bioaccumulation et biomagnification dans les espèces animales. Les facteurs de "bioaccumulation" peuvent être de l'ordre du million pour les espèces animales en haut de la chaîne alimentaire ce qui mène alors à des concentrations de l'ordre du ppm (1 partie par million soit 1 mg de polluant par kg de poisson).

Les émissions de certains POPs ont été réduites de façon significative. Par exemple, l'utilisation de certains pesticides a été interdite dans certains pays d'Amérique du Nord et d'Europe. Certains de ces polluants sont réglementés à l'émission, par exemple les émissions de dioxines et de furannes des incinérateurs sont réglementées dans plusieurs pays.

### 3.5 Les métaux lourds

Le terme "métaux lourds" n'a pas de définition scientifique et la classification est donc approximative. Des masses volumiques minimales de 4 à 5 g/cm<sup>3</sup> sont parfois mentionnées pour le terme "métal lourd". Par ailleurs, certains métalloïdes tels que l'arsenic sont parfois inclus dans les métaux lourds. Plusieurs métaux lourds ont des effets néfastes sur la santé. Par exemple, le plomb peut avoir un effet néfaste sur le développement cérébral de l'enfant (saturnisme) et d'autres effets sur l'adulte (problèmes rénaux, anémie...). Le cadmium peut avoir des effets sur divers organes (problèmes rénaux, fragilité des os, perturbation du système digestif). Le chrome hexavalent est cancérigène. Le mercure a des effets néfastes sous sa forme élémentaire (hydrargyrisme qui comprend des tremblements et des troubles de la mémoire), mais à des concentrations élevées qui ne sont pas observées dans l'environnement. En revanche, après transformation en mercure organique et bioaccumulation dans la chaîne alimentaire, il peut avoir des effets néfastes sur la faune (oiseaux aquatiques, vison) qui se nourrit principalement de poissons et d'autres espèces plus haut dans la chaîne alimentaire qui se nourrissent d'espèces piscivores (cougar). Pour les êtres humains, le risque principal est pour les nouveaux nés par exposition de la mère lors de la gestation avec un effet qui correspond à un retard mental des jeunes enfants. Le mercure est pris ici comme exemple pour la description du cycle environnemental d'un métal lourd car son transport atmosphérique multi-échelles, ses transformations chimiques et sa bioaccumulation dans la chaîne alimentaire en font un polluant intéressant à étudier.

Le mercure est émis de sources anthropiques et naturelles. On estime qu'actuellement les activités humaines contribuent environ à deux tiers du mercure présent dans l'atmosphère. Les sources anthropiques ne contribuent directement qu'à environ un tiers des émissions globales de mercure. Cependant, une partie du mercure déposé à la surface du globe est ré-émise dans l'atmosphère. Environ, un tiers des émissions globales de mercure correspond à du mercure anthropique ré-émis dans l'atmosphère après dépôt de l'atmosphère. Le tableau 4 résume les émissions globales de mercure.

Le mercure est présent principalement sous trois formes dans l'atmosphère : mercure élémentaire gazeux (Hg<sup>0</sup>), mercure divalent gazeux (Hg<sup>II</sup>) (aussi appelé mercure oxydé ou mercure réactif) et mercure particulaire. Le mercure particulaire est divalent (donc la forme oxydé du mercure) ; il peut être une espèce de mercure solide comme l'oxyde de mercure (HgO) ou le sulfure de mercure (HgS) ou il peut être une espèce de mercure divalent gazeux adsorbée sur une particule atmosphérique (comme le chlorure de mercure, HgCl<sub>2</sub>) ou le mercure hydroxyle, Hg(OH)<sub>2</sub>). Dans l'atmosphère, en moyenne générale, le mercure élémentaire domine largement (>90%) alors que le mercure oxydé gazeux ou particulaire ne représentent que quelques pourcents. Cependant, à un endroit donné, soit près d'une source, soit dans la haute atmosphère, le mercure oxydé peut dominer.

Dans l'atmosphère et dans les autres milieux, le mercure subit des transformations chimiques. Le mercure élémentaire peut être oxydé en mercure divalent et le mercure divalent peut être réduit en mercure élémentaire. Dans les sols et les eaux de surface, le mercure divalent peut être transformé par des bactéries en mercure organique (monométhyle mercure). C'est le mercure organique qui se concentre dans la chaîne alimentaire aquatique et qui peut avoir des effets néfastes sur la faune et la santé humaine. L'exposition au mercure a donc lieu principalement via la consommation de poissons à fortes concentrations de mercure. Les poissons qui présentent les plus fortes concentrations sont ceux qui sont en haut de la chaîne alimentaire et qui sont dans des eaux de surface à forte concentration de mercure. Ces fortes concentrations de mercure peuvent provenir de rejets directs dans les eaux (par exemple la contamination de la Baie de Minamata au Japon par une usine chimique) ou par des dépôts atmosphériques. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques et biologiques de l'écosystème sont importantes pour la transformation du mercure minéral en mercure organique et la bioconcentration du mercure dans la faune aquatique. Par exemple, la formation du mercure organique est plus rapide si les concentrations de sulfate dans l'eau sont élevées. Par conséquent, une réduction des dépôts de sulfate (nécessaire pour la réduction des pluies acides) aura un effet bénéfique sur les concentrations de mercure puisque seul le mercure organique se concentre de manière significative dans la chaîne alimentaire.

Tableau 1. Principales catégories de sources de SO<sub>2</sub> (moyenne annuelle globale en Tg).

.Source	Émissions (Tg /an)
Énergies fossiles et sources industrielles	70
Volcans	8
Feux de biomasse	3

Tableau 2. Principales catégories de sources de NO<sub>x</sub> (moyenne annuelle globale en Tg).

.Source	Émissions (Tg /an)
Énergies fossiles	25
Sols	12
Feux de biomasse	8
Foudre	5
Aviation	0,5
Formation dans l'atmosphère	3

Tableau 3. Principales catégories de sources de NH<sub>3</sub> (moyenne annuelle globale en Tg).

Source	Émissions (Tg /an)
Élevage	22
Engrais	6
Feux de biomasse	2
Océans	7
Végétation	5
Animaux sauvages	3

Tableau 4. Principales catégories de sources de Hg (moyenne annuelle globale en Mg).

.Source	Émissions (Mg /an)
Industrie*	2200
Sols et végétation <sup>#</sup>	2200
Océans <sup>#</sup>	2000
Volcans	120

\* centrales électriques au charbon, incinérateurs de déchets résidentiels et hospitaliers, cimenteries...

<sup>#</sup> ces sources comprennent une composante d'émissions naturelles directes et une composante de ré-émission de mercure déposé de l'atmosphère (qui est constitué de mercure provenant d'émissions anthropiques et naturelles)